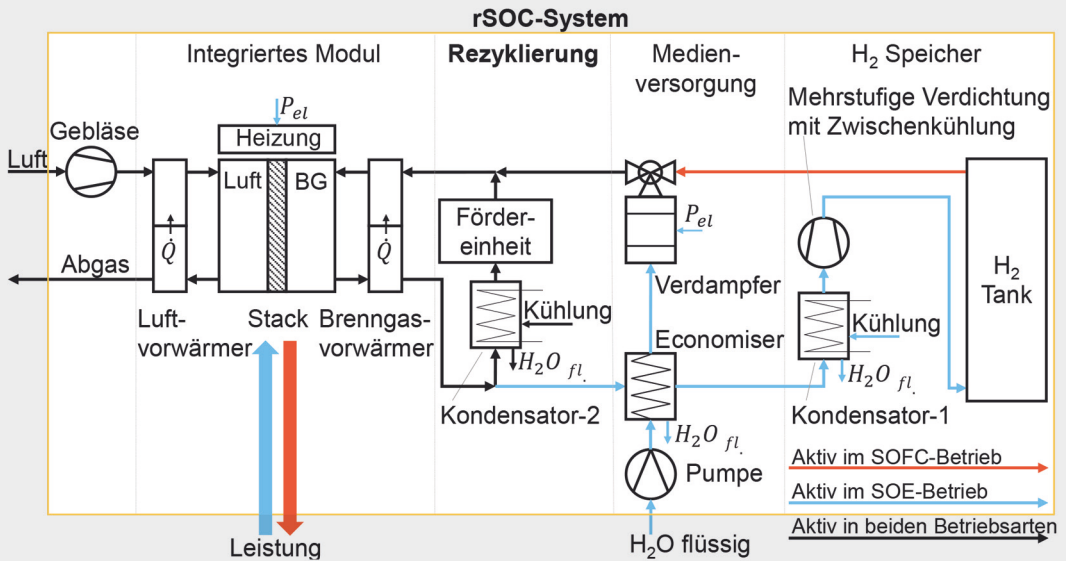




Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

Matthias Helmut Frank

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 475

ISBN 978-3-95806-430-0

Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

Reversible Hydrogen-Powered Solid Oxide Fuel Cells Systems

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Matthias Helmut Frank

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Detlef Stolten
 Universitätsprofessor Dr.-Ing. Viktor Scherer

Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.2019

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

Matthias Helmut Frank

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 475

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-430-0

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.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2019

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 475

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2019)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-430-0

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

Kurzfassung

Erneuerbare Energiequellen wie Wind- und Solarenergie sollen in Zukunft einen Großteil des elektrischen Strombedarfs decken. Die dort vorhandene natürliche Fluktuation führt jedoch zu einer schwankenden Stromproduktion, die nicht immer deckungsgleich zum Strombedarf ist. Ein Lösungsansatz stellt die Speicherung von überschüssigem Strom und die daran anschließende zeitlich versetzte Rückverstromung bei Strombedarf dar. Aufgrund der großen Energiemengen eignen sich hierfür vor allem chemische Speicher. Zur Umsetzung dieses Lösungsansatzes kann zunächst die Umwandlung von elektrischer in chemischer Energie mittels Festoxidzellen durch Wasserdampfelektrolyse erfolgen. Der dabei gewonnene Wasserstoff wird zwischengespeichert und anschließend mit denselben Festoxidzellen im Brennstoffzellenbetrieb rückverstromt. Dadurch ergibt sich ein ökonomischer Vorteil gegenüber Systemen mit zwei Festoxidzellenstapeln. Dieses reversible Festoxidzellensystem (rSOC-System) ist durch den reinen Wasserstoff-/Wasserdampfbetrieb besonders umweltfreundlich und setzt sich dadurch von den bekannten rSOC-Systemen ab, die kohlenstoffhaltige Energieträger verwenden.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, ein technisch und ökonomisch effizientes wasserstoffbasiertes rSOC-System zu erforschen. Dabei stehen zunächst die Erarbeitung des Systemaufbaus sowie die Entwicklung von Betriebsstrategien, die einen sicheren und schnellen Betriebspunktwechsel erlauben, im Vordergrund. Um ein technisch hocheffizientes rSOC-System zu erarbeiten, wurden die Systemkomponenten experimentell untersucht. Darauf aufbauend wurden dynamische Komponentenmodelle erstellt, die mit Hilfe der Untersuchungsergebnisse validiert wurden. Aus der Zusammenschaltung der validierten Komponentenmodelle resultieren die Systemmodelle, die Untersuchungen auf der Systemebene ermöglichen. Die daran anschließende Wirtschaftlichkeitsanalyse stellt die ökonomische Sinnhaftigkeit der erarbeiteten rSOC-Systeme dar. Diese berücksichtigt unterschiedliche Stückzahlen, Systemgrößen und Systemvarianten. Den Einfluss von variierenden Stromgestehungskosten und Betriebsstunden zeigt die durchgeführte Sensitivitätsanalyse.

Zunächst wurde ein rSOC-Basisystem erarbeitet, welches nur die für den Betrieb notwendigen Komponenten enthält. Dieses System erzielte einen Wirkungsgrad von 43,4 % und diente als Ausgangspunkt zur Untersuchung von effizienzsteigernden Maßnahmen. Zum einen konnte der Wirkungsgrad über eine interne Wärmeverschlaltung im Elektrolysebetrieb auf 45,5 % gesteigert werden und zum anderen wurde der parasitäre Systemverbrauch über eine brenngasseitige Rezyklierschleife im Brennstoffzellenbetrieb signifikant reduziert. Der in der Rezyklierschleife enthaltene Kondensator ermöglicht überwiegend die Rückführung von Wasserstoff, wodurch der Gesamtwirkungsgrad auf 49,9 % angehoben werden konnte. Die für dieses finale rSOC-System erarbeiteten Betriebsstrategien ermöglichen unter anderem einen Systemanfahrvorgang in nur zwei Stunden. Der Lastwechsel von Vollast auf 50 % Teillast benötigt im Brennstoffzellenbetrieb zehn Minuten und im Elektrolysebetrieb drei Minuten. Ein Umschaltvorgang zwischen diesen beiden Betriebsmodi ist in unter fünf Minuten möglich. Dabei wurden die für die Festoxidzellen kritischen Betriebsbereiche analysiert und gemieden. Die Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigte, dass ein 5 kW rSOC-System als alternative zum Stromnetzbezug bereits ab 100 Einheiten wirtschaftlich sein kann. Dieses System amortisiert sich bereits nach sieben Jahren. Dabei resultieren Stromgestehungskosten in Höhe von 0,232 €/kWh (100 Einheiten) bis zu 0,148 €/kWh (100.000 Einheiten). rSOC-Systeme mit größerer Leistung (≥ 50 kW) amortisieren sich erst später und mit höherer Stückzahl, da die konkurrierenden Strompreise bei Netzbezug mit steigender Abnahmemenge sinken.

Reversible hydrogen-powered solid oxide fuel cells systems

Abstract

Renewable energy sources such as wind and solar energy shall cover a large part of the electricity demand in the future. However, the natural fluctuation of these energy sources leads to a fluctuating electricity production, which is not always in accordance with demand. The storage of surplus electricity and the delayed reconversion in case of electricity demand represents a solution to counteracting this issue. Due to the large amount of energy, a chemical storage is particularly suitable for this purpose. To realize this solution, conversion of electrical into chemical energy with solid oxide cells by steam electrolysis can take place first. The produced hydrogen is temporarily stored and will be reconverted at electricity demand with the same solid oxide cells by fuel cell operation. This offers an economic advantage over systems with two solid oxide cell stacks. Due to the pure hydrogen/steam operation, this reversible solid oxide cell system (rSOC-system) is environmentally friendly and thereby differs from the known rSOC-systems which are using carbonaceous energy sources.

The main objective of this work is the research of a technically and economically efficient hydrogen-powered rSOC-system. First, the developments of the system design and of the operating strategies, which should ensure a safe and fast operating point change, have priority. In order to develop a highly efficient rSOC-system, the system components were investigated experimentally. Based on this, dynamic component models were created, which were validated with the help of the examination results. The ensuing system models are based on the interconnection of the validated component models and allow investigations at system level. The final economic analysis represents the economic viability of the investigated rSOC-systems. This analysis takes different quantities, system sizes and system designs into account. The influence of varying electricity generation costs and operating hours is shown in a sensitivity analysis.

First, an rSOC basic system was developed that only contains necessary components for operation. This system achieved an efficiency of 43.4% and is the starting point for the investigation of efficiency enhancing-measures. On the one hand, the efficiency could be increased to 45.5% via an internal heat recovery in electrolysis operation and, on the other hand, the parasitic system consumption could be significantly reduced with the integration of an off-gas recirculation. In addition, a condenser is included in the recirculation which mainly enables the recirculation of hydrogen and leads to an efficiency increase to 49.9%. The operating strategies developed for this final rSOC-system enable, inter alia, a system startup in two hours. The load change from full load to 50% partial load takes ten minutes in fuel cell operation and three minutes in electrolysis operation. Switching between these two operating modes is possible in less than five minutes. For the solid oxide cells critical operating areas were analyzed and avoided. The economic analysis showed that a 5 kW rSOC-system can be economical from 100 units upwards in comparison to mains supply. This system pays for itself after only seven years, resulting in electricity generation costs of € 0.232 / kWh (100 units) up to € 0.148 / kWh (100,000 units). rSOC-systems with higher power output (≥ 50 kW) pay for themselves later and at higher quantities because the competing electricity price by mains supply decreases with increasing purchase quantities.

Impressum

Einige Abbildungen und Tabellen dieser Arbeit sind rechtlich so geschützt, dass diese nicht unter die erteilte Creative Commons Attribution License 4.0 fallen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgender Publikation veröffentlicht:

Frank, M., et al., Bypassing renewable variability with a reversible solid oxide cell plant. Applied Energy, 2018. 217: p. 101-112. Verfügbar auf:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261918302460>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Methodik	3
1.4	Gliederung der Arbeit	4
2	Grundlagen von Festoxidzellen.....	7
2.1	Brennstoffzelle	10
2.2	Elektrolyse	13
2.3	Reversibilität von Festoxidzellen	15
3	Stand der Forschung und der Systemtechnik	17
3.1	Brennstoffzellensysteme	17
3.2	Elektrolysesysteme	20
3.3	Reversible Festoxidzellensysteme	23
3.3.1	Kohlenstoffbasiert	23
3.3.2	Wasserstoffbasiert	26
3.4	Erkenntnisse und Forschungsschwerpunkte	28
4	Funktionsweise der dynamischen Modelle	31
4.1	Modellstruktur	31
4.1.1	Verfahrenstechnischer Ansatz	31
4.1.2	Stoffmengenbilanz	34
4.1.3	Energiebilanz	35
4.1.4	Modellimplementierung	36
4.2	Grundlagen der Modelle	37
4.2.1	Elektrochemische Reaktionen	37
4.2.2	Chemische Reaktionen	40
4.2.3	Wärmeübertragung	42
4.2.4	Verdampfung	45
4.2.5	Kondensation	47
4.2.6	Druck	48
4.2.6.1	Druckverringerung	48
4.2.6.2	Druckerhöhung	52
4.3	Zusammenfassung	53

5	Design und Validierung der Systemkomponenten	55
5.1	Wärmeübertrager	55
5.2	Reversibler Festoxidzellstapel	59
5.3	Elektrische Heizung	62
5.4	Fördereinheiten.....	64
5.4.1	Verdichter	64
5.4.2	Membranpumpe.....	65
5.4.3	Ejektor	70
5.5	Dampferzeugung	72
5.5.1	Speisewasservorwärmer.....	73
5.5.2	Elektrischer Verdampfer	76
5.6	Wasserstoffspeichereinheit.....	78
5.7	Abgasnachbehandlung	80
5.8	Zusammenfassung	83
6	Integriertes Modul für die reversible Anwendung.....	85
6.1	Betriebsrandbedingungen der Festoxidzellen	85
6.2	Entwicklung eines Integrierten Moduls für die rSOC-System-Anwendung....	91
6.3	Temperaturverteilung im Integrierten Modul.....	93
6.4	Kostenreduktion.....	95
6.5	Zusammenfassung	100
7	Forschung im Bereich des rSOC-Systems.....	101
7.1	Betriebsrandbedingungen des Systems.....	101
7.2	Systemkonzeptanalyse	102
7.2.1	Interne Abwärmeveruschaltung	103
7.2.2	Brenngasseitige Rezyklierschleife.....	105
7.2.2.1	Rezyklierung mit Seitenkanalverdichter oder Membranpumpe	107
7.2.2.2	Rezyklierung mit Ejektor.....	112
7.2.3	Vergleich und Beurteilung der Systemkonzepte.....	115
7.3	Betriebsstrategie und dynamisches Betriebsverhalten des rSOC-Systems	119
7.3.1	Anfahrvorgang	119
7.3.2	Brennstoffzellenbetrieb	121
7.3.3	Elektrolysebetrieb	123
7.3.4	Umschaltvorgänge	124
7.3.4.1	Vom Brennstoffzellenbetrieb in den Elektrolysebetrieb.....	124
7.3.4.2	Vom Elektrolysebetrieb in den Brennstoffzellenbetrieb.....	127
7.3.5	Bereitschaftsbetrieb	129

7.3.6	Abschaltvorgang	130
7.4	Wirtschaftlichkeitsanalyse	131
7.5	Zusammenfassung	141
8	Diskussion.....	143
9	Zusammenfassung	151
10	Anhang	155
10.1	Alternative Wasserstoffaufbereitung und -speicherung	155
10.2	Kennzahlen zur Wärmeübertragung	156
10.3	Modellierung des Ejektors.....	156
10.4	Weitere interne Verschaltungsvarianten.....	159
10.5	Betriebsstrategie des Verdampfers	159
10.6	Daten zur Wirtschaftlichkeitsanalyse.....	161
10.7	Grundlagen zu dem elektrochemischen Modell.....	162
10.8	Nomenklatur	165
10.9	Abbildungsverzeichnis	170
10.10	Tabellenverzeichnis	177
10.11	Literaturverzeichnis.....	179

1 Einleitung

Ein Leben auf der Erde wäre in seiner derzeitigen Form ohne den natürlichen Treibhauseffekt nicht möglich. Ohne ihn würde die durchschnittliche globale Temperatur bei -18 °C liegen [1, S. 12]. Der natürliche Treibhauseffekt bewirkt eine zusätzliche Erwärmung der Erdoberfläche und dadurch eine Anhebung der mittleren Temperatur auf 15 °C . Neben den natürlichen Einflüssen, die die globale Durchschnittstemperatur schwanken lassen (u.a. Änderungen in der Erdumlaufbahn, Veränderung der Sonnenstrahlung), beeinflusst der Mensch zunehmend den Treibhauseffekt. Dieser vom Menschen verursachte Treibhauseffekt, auch anthropogener Treibhauseffekt genannt, ist mit einem Anteil von 84,5 % auf den Energiesektor zurückzuführen [2]. Die dort verwendeten fossilen Energieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas sind für diesen hohen Anteil an den Treibhausgasen verantwortlich. Die Änderungen der Treibhausgaskonzentrationen bewirken eine veränderte Energiebilanz der Erde. Ist die Bilanz unausgeglichen, findet eine Klimaanpassung statt, bis ein neues Gleichgewicht erreicht ist. Die Differenz bei einer unausgeglichenen Bilanz ist auch als Strahlungsantrieb in Watt pro Quadratmeter zu verstehen [3, S. 15]. Ist der Strahlungsantrieb positiv, findet in der Regel eine Erwärmung der Erdoberfläche statt, da mehr Energie pro Flächeneinheit zur Verfügung steht. Seit Beginn der Industrialisierung ist die Summe der Strahlungsantriebe der Faktoren positiv, diese summieren sich aktuell auf $2,3\text{ W/m}^2$ [4, S. 62]. Die globale Durchschnittstemperatur steigt deswegen stetig an.

Wissenschaft und Politik sind sich daher heute weitestgehend einig, dass der anthropogene Treibhausgaseffekt einen signifikanten Einfluss auf die globale Erwärmung hat. Der globale Temperaturanstieg führt unter anderem zu einer Reduktion der Eisflächen und in Folge dessen zum Anstieg des mittleren Meeresspiegels. Außerdem versauern die Meere durch die erhöhte Aufnahme von CO_2 . [5] Aus den genannten Gründen wurde 1992 in der UN-Klimarahmenkonvention (UNFCCC) zunächst das sogenannte Zwei-Grad-Ziel festgelegt. Das Ziel soll den durchschnittlichen globalen Temperaturanstieg gegenüber dem Niveau vor der Industrialisierung auf unter 2 °C begrenzen. Offiziell anerkannt wurde das Ziel allerdings erst im Dezember 2010 auf der UN-Klimakonferenz in Cancún (Mexico). Da der Einfluss der globalen Erwärmung bereits deutlich spürbar ist, wurde 2015 auf der UN-Klimakonferenz in Paris (Frankreich) dieses Ziel auf $1,5\text{ °C}$ verschärft [6, S. 3].

Um den negativen Klimawandel und die damit verbundene globale Erwärmung abzuwenden, ist eine Neuausrichtung des Energiesektors erforderlich. Die derzeit durch fossile Energieträger verursachten Treibhausgase lassen sich effektiv reduzieren, indem erneuerbare Energien die fossilen Energieträger ersetzen. Daher rücken Technologien, die erneuerbare Energie zur Elektrizitätserzeugung nutzen, zunehmend in den Fokus. Jedoch sind erneuerbare Energien in ihrer zeitlichen und örtlichen Fluktuation nicht kontrollierbar. Dieses Problem ist vorab zu lösen, um eine zuverlässige Elektrizitätsversorgung sicherzustellen. Einen Lösungsansatz stellt die Speicherung von überschüssiger Energie (positive Residuallast) und bei Bedarf die daran anschließende Rückverstromung dar (negative Residuallast). Dadurch kann erneuerbare Energie zeitunabhängig genutzt werden. Dieser Lösungsansatz erfordert Energiespeicher mit großen Kapazitäten, wie beispielsweise die Einspeicherung in chemischer Form. Die überschüssige elektrische Energie wird in chemische Energie umgewandelt. Der entstehende chemische Energieträger ist separat speicherbar und wird bei Bedarf rückverstromt [7]. Die Speichergröße ist dabei nicht an die Anlage, sondern an die nachträgliche Speicherart gebunden. So ist beispielsweise die Speicherung von großen Kapazitäten in einer Gaskaverne möglich. [8]

1.1 Motivation

Reversible Festoxidzellensysteme (kurz rSOC-Systeme) erfüllen diesen Lösungsansatz und können die Stromproduktion zeitlich vom Strombedarf entkoppeln. Das rSOC-System ist mit den umweltfreundlichen Gasen Wasserstoff, Wasserdampf und Luft betreibbar und stellt somit sicher, dass keine kohlenstoffhaltigen Treibhausgase entstehen. Die Einspeicherung erfolgt mittels Elektrolyse, dabei versorgt ein regeneratives Energiesystem die Festoxidzellen mit elektrischer Energie. Die Festoxidzellen zerlegen den zugeführten Wasserdampf in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff. Dadurch liegt die Energie nun in chemischer Form gebunden im Wasserstoff vor. Anschließend kann eine Einspeicherung des Wasserstoffs in einem Druckgasspeicher erfolgen. Bei späterem Strombedarf und temporär fehlender erneuerbarer Energiequelle erfolgt die Rückverstromung des Wasserstoffs im Brennstoffzellenbetrieb. Da Festoxidzellen reversibel betreibbar sind, kann derselbe Festoxidzellstapel sowohl als Elektrolyseur als auch als Brennstoffzelle fungieren. Aus ökonomischer Sicht reduzieren sich dadurch die Investitionskosten für das rSOC-System, da nur ein Festoxidzellstapel für beide Betriebsmodi notwendig ist. Im Vergleich zu Batterien [9] wird die Energie bei einer Druckgasspeicherung nicht durch kostenintensive Metalle gespeichert. Dadurch ergibt sich gegenüber der Batterie ein hohes Potential der chemischen Speicherung bei großen, zu speichernden Energiemengen.

Zusätzlich kann ein rSOC-System durch den kompakten Aufbau und den effizienten Betrieb, auch in den kleinen Leistungsklassen (< 5 kW) für die autarke Energieversorgung von Bedeutung sein. Dabei könnte ein rSOC-System selbstproduzierten überschüssigen Strom (z.B. aus einer Photovoltaikanlage) speichern und ihn bei Strombedarf wieder umwandeln.

1.2 Zielsetzung

Um das rSOC-System zu untersuchen, sind vorab die erforderlichen Einzelkomponenten zu erarbeiten, aus denen das System bestehen wird. Hierfür fließt der Entwicklungsstand der SOFC-Systemtechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH ein. Ein integriertes Modul, welches die Hochtemperaturkomponenten vereint, soll für das rSOC-System erarbeitet und untersucht werden. Für eine hohe technische Effizienz sollen eine interne Wärmenutzung, eine hohe System-Brenngasnutzung sowie der Verdichtungsaufwand im System analysiert werden. Anschließend ist mit dem technisch effizientesten rSOC-System das dynamische Verhalten zu untersuchen. Hierbei sind sichere und zeitlich effiziente Betriebsstrategien zu erarbeiten, mit denen das rSOC-System die erforderlichen Betriebswechsel durchführen kann. Für einen sicheren Betriebswechsel ist der Betriebsbereich der Festoxidzellen ständig zu berücksichtigen, um kritische Betriebszustände zu vermeiden, die eine kurze Lebensdauer durch eine hohe Degradationsrate verursachen. Ergänzend zur technischen Untersuchung der Systemkonzepte steht deren ökonomische Beurteilung. Im Hinblick auf die technische und ökonomische Effizienz sind die erforschten rSOC-Systeme zu vergleichen und zu diskutieren.

Neben dem reinen Wasserstoffbetrieb können rSOC-Systeme auch mit kohlenstoffhaltigen Gasen betrieben werden. Kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme wurden bereits untersucht, die dort mögliche Methanisierung kann die Elektrolyse dabei mit Wärme versorgen [10], was zu einem Anstieg der Systemeffizienz führt. Allerdings ist die verfahrens- und betriebstechnische Systemkomplexität bei kohlenstoffbasierten rSOC-Systemen größer als bei reinen wasserstoffbetriebenen rSOC-Systemen. Der derzeitige Wissensstand über den detaillierten Systemaufbau von reinen wasserstoffbetriebenen rSOC-Systemen ist deutlich weniger ausgeprägt, weshalb hier noch ein großer Forschungsbedarf besteht. Es soll erforscht werden, wie effizient ein solches umweltfreundliches rSOC-System sein kann und wie es betrieben werden kann. Zusätzlich ist das Ziel gesetzt, den Betrieb ohne externe Wärme- oder Dampfungabe zu realisieren, was die Anforderungen an den späteren Systemstandort herabsetzt.

Das Hauptziel ist die Erforschung eines wirtschaftlich und technisch effizienten wasserstoffbasierten rSOC-Systems. Zusammenfassend sind dafür die folgenden grundlegenden Forschungsfragen zu beantworten:

1. Wie muss das System verfahrenstechnisch aufgebaut sein, um eine hohe technische Effizienz zu erreichen?
2. Wie ist das System dynamisch zu betreiben, ohne dass die Festoxidzellen in kritische Betriebszustände gelangen?
3. Wie muss das System aus ökonomischer Sicht aufgebaut sein, um eine hohe Wirtschaftlichkeit zu erreichen?

1.3 Methodik

Die im vorangegangenen Kapitel gesetzten Ziele sollen über eine methodische Vorgehensweise erreicht werden, die in Abbildung 1.1 dargestellt ist. Dabei ermöglicht die verwendete Arbeitsgrundlage, die im oberen Bereich von Abbildung 1.1 dargestellt ist, das Erreichen der einzelnen Ziele. Die Literaturrecherche berücksichtigt den derzeitigen Wissensstand von Forschung und Technik. Die experimentellen Untersuchungen, gekoppelt mit Computersimulationen, erlauben technische Aussagen über das Systemverhalten. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, die Aussagen über die wirtschaftliche Sinnhaftigkeit von verschiedenen rSOC-Systemkonfigurationen ermöglicht, bildet den letzten Baustein der Arbeitsgrundlage.

Durch diese Arbeitsgrundlage ist es möglich, die gestellten Forschungsfragen der Reihe nach zu beantworten. Zunächst stehen die Untersuchungen am Integrierten Modul für eine reversible Anwendung im Vordergrund. Dabei stellt der Stand von Forschung und Technik die Wissensgrundlage dar, auf die die eigenen Untersuchungen aufsetzen. Anschließend liegt der Fokus bei der technischen Systemauslegung. Literaturbekannte Systeme sollen hierbei die Grundlage schaffen und eigene Untersuchungen das finale Systemkonzept herleiten. Nach der verfahrenstechnischen Auslegung des Systems erfolgt anhand von dynamischen Simulationen die Erforschung der Betriebsweise, die für rSOC-Systeme in der Literatur nicht recherchiert werden konnte. Die ökonomische Betrachtung und Gegenüberstellung der verschiedenen Systemkonzepte bilden den Abschluss der methodischen Vorgehensweise.

Die beschriebene methodische Vorgehensweise führt zur Erreichung des Hauptziels: Ein technisch und ökonomisch effizientes rSOC-System zu erforschen.

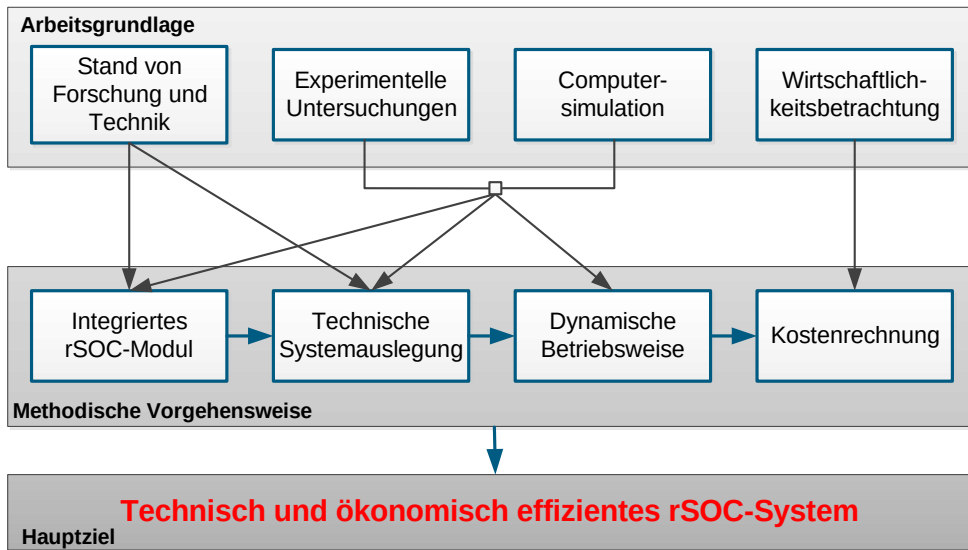


Abbildung 1.1: Methodische Vorgehensweise zur Erlangung eines technisch und ökonomisch effizienten rSOC-Systems

1.4 Gliederung der Arbeit

Zu Beginn dieser Arbeit stehen die relevanten Grundlagen über die Festoxidzellen im Vordergrund (Kapitel 2). Daran schließt sich die Analyse des derzeitigen Stands von Forschung und Technik von Festoxidzellensystemen an (Kapitel 3). Nach dem Überblick erfolgt die Beschreibung der Simulationsmodelle, beginnend mit der Darstellung der verwendeten Modellstruktur und der Beschreibung der verwendeten Gleichungen (Kapitel 4). Anschließend findet die Modellierung der realen Komponenten statt. Außerdem werden die Modelle anhand der durchgeführten experimentellen Versuche validiert (Kapitel 5). Nachdem die Modellfunktion bestätigt ist, beginnen die eigentlichen Forschungsarbeiten am rSOC-System.

Zunächst ist der Fokus auf das Integrierte Modul gerichtet (Kapitel 6). Dort ist dargestellt, wie das Integrierte Modul für die reversible Anwendung aufzubauen ist. Im Fokus steht hierbei vor allem die Temperaturverteilung im Inneren des Moduls. Außerdem sind Untersuchungen zur Kostenreduktion im Hinblick auf eine spätere Kommerzialisierung aufgeführt.

Auf Grundlage des resultierenden Integrierten Moduls folgen Untersuchungen auf der gesamten Systemebene (Kapitel 7). Dort ist beschrieben, wie der Systemaufbau verfahrenstechnisch zu realisieren ist, um das Modul optimal zu betreiben. Unter dem Aspekt, ein technisch effizientes System zu realisieren, sind in den darin enthaltenden Unterkapiteln effizienzsteigernde Maßnahmen aufgeführt (Kapitel 7.2). Nachdem das technisch sinnvollste Systemkonzept analysiert worden ist, ist die dynamische Betriebsstrategie dieses rSOC-Systems der nächste Arbeitsschwerpunkt (Kapitel 7.3). Die für eine spätere Kommerzialisierung relevante Wirtschaftlichkeitsanalyse erfolgt im Anschluss (Kapitel 7.4).

Am Ende eines jeden Hauptkapitels findet eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse statt. Die Arbeit schließt mit der finalen Diskussion, in der die Forschungsfragen beantwortet werden (Kapitel 8) und einer Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse sowie die Highlights dieser Arbeit (Kapitel 9). Die Gliederung der Arbeit ist in Abbildung 1.2 dargestellt und zeigt die Themenschwerpunkte der jeweiligen Kapitel auf.

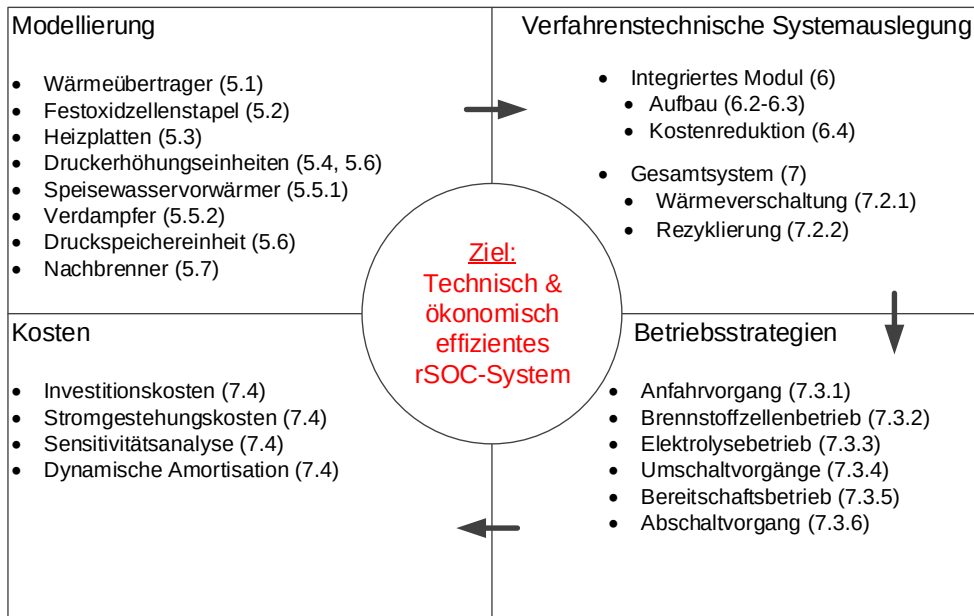


Abbildung 1.2: Gliederung dieser Arbeit mit den Themenschwerpunkten der jeweiligen Kapitel

2 Grundlagen von Festoxidzellen

Das Kernstück des rSOC-Systems sind Festoxidzellen, die die Schnittstelle zwischen elektrischer und chemischer Energie bilden. Walter Nernst entdeckte um 1890 die elektrolytische Leitfähigkeit von Festkörpern, die die Grundlage von Festoxidzellen darstellt [11]. Festoxidzellen sind elektrochemische Energiewandler, die eine räumlich getrennt ablaufende Reduktions-Oxidations-Reaktion erlauben. Sie bestehen aus zwei Elektroden, die durch einen Elektrolyten räumlich voneinander getrennt sind [12, S. 4]. Der Elektrolyt besteht aus einem Yttrium stabilisierten Zirkonoxid (kurz YSZ), welches ab einer Temperatur von 700 °C eine technisch nutzbare Leitfähigkeit von Sauerstoffionen aufweist [13, S. 233]. Bedingt durch die hohe erforderliche Temperatur sind Festoxidzellen, neben den Schmelzkarbonatzellen, dem Hochtemperaturbereich zugeordnet, wohingegen sich im Niedertemperaturbereich die alkalischen, die phosphorsauren und die Polymerelektrolytenzellen anordnen.

Werkstoffe

Neben der ionischen Leitfähigkeit darf der gasdichte Elektrolyt nur über eine geringe elektronische Leitfähigkeit verfügen [14, S. 9]. Im Gegensatz dazu müssen die beiden Elektroden eine hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen und stellen den Anschluss zum äußeren Stromkreis dar [14, S. 1]. Zudem müssen die Gase durch die porösen Elektroden diffundieren können. Daher ist eine gute Gasdurchlässigkeit der Elektroden erforderlich, da eine geringe Diffusionsrate die ablaufende Reaktion hemmt. [14, S. 140] Die Teilreaktionen finden auf beiden Seiten jeweils zwischen der Gasphase, dem Ionenleiter (Elektrolyt) und dem Elektronenleiter (Elektrode) an der sogenannten Drei-Phasen-Grenze statt [14, S. 133 & 176]. Bei Festoxidzellen besteht die Elektrode auf der Brenngasseite aus einer keramischen Matrix, einem Cermet, in dem Nickel als Elektronenleiter und Katalysator eingebettet ist. Der Ausdehnungskoeffizient von Nickel unterscheidet sich um $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ von dem des YSZ-Elektrolyten. Das führt dazu, dass sich der Elektrolyt bei Volumenänderung durch Temperaturzyklen ablösen kann. Um den Ausdehnungskoeffizienten der Brenngaselektrode weiter an den des Elektrolyten anzupassen, wird 70 vol.-% Zirkonoxid zum Nickel zugegeben. [14, S. 11] Die vorherige Differenz im Ausdehnungskoeffizienten kann aufgrund dieser Maßnahme auf etwa die Hälfte reduziert werden. Höhere Zirkonoxidanteile führen zur weiteren Verringerung des Nickelanteils und somit auch zur Reduzierung der Elektronenleitfähigkeit und des Katalysatoranteils. Eine Perowskit-Struktur stellt die Grundlage der Luftelektrode dar. Diese besteht aus Mischoxiden, häufig aus Strontium dotiertem Lanthanmanganit. [14, S. 10] $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) zeigt eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufgrund der Dotierung und einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum Elektrolyten. Bei Erhöhung der Dotierung verbessert sich zwar die elektrische Leitfähigkeit, damit erhöht sich aber auch der Ausdehnungskoeffizient. [14, S. 12] Die Elektrode erreicht ab einer Temperatur von 800 °C eine technisch nutzbare elektrochemische Leistung, wohingegen neuere LSCF-Elektroden bestehend aus $(\text{La, Sr, Co, Fe})\text{O}_3$ auch bei tieferen Temperaturen einsetzbar sind ($< 800 \text{ °C}$) [15, 16]. Die einzelnen Schichten einer Festoxidzelle sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Zusätzlich besitzt die dort dargestellte Zelle eine CGO-Diffusionsbarriere, die aus Gadolinium dotiertem Ceroxid besteht ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) [17]. Die Barriere reduziert die Diffusion von Strontium aus der Luftelektrode zum Elektrolyten und die damit verbundene Bildung von Strontiumzirkonat, welches elektrisch isolierend ist [18].

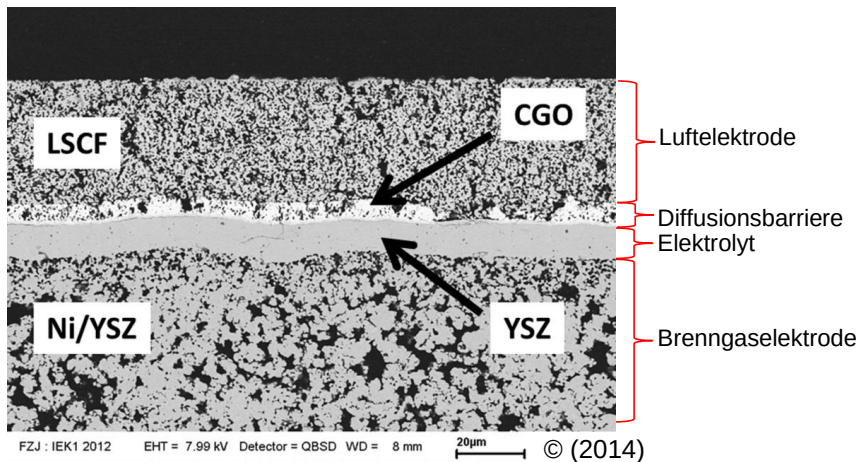


Abbildung 2.1: Aufbau einer Festoxidzelle anhand eines SEM-Bilds [19]

Konstruktiver Aufbau

In Abhängigkeit der geometrischen Anordnung des Elektrolyten und der beiden Elektroden, gliedert sich der konstruktive Aufbau der Festoxidzelle im Wesentlichen in eine planare und eine tubulare Anordnung. Das tubulare Design, welches maßgeblich von der Firma Siemens-Westinghouse entwickelt wurde [20, 21], besteht aus einem röhrenförmigen Sinterkörper, der an einer Seite geschlossen ist. Dieser Sinterkörper ist porös und besteht aus Lanthanmanganit. Der dichte keramische Interkonnektor, der dichte YSZ Elektrolyt sowie die poröse Ni-YSZ Elektrode werden darauf als Dünnschicht aufgetragen. Zur Herstellung der Elektrolytschicht und der Interkonnektorschicht eignet sich unter anderem die elektrochemische Gasphasenabscheidung [22] oder das atmosphärische Plasmasprühverfahren [23, 24, 25]. Somit ist es nicht erforderlich, den Raum zwischen der Brenngas- und der Luftseite über eine Hochtemperaturdichtung abzudichten. Dies ist der wesentliche Vorteil des tubularen Aufbaus im Vergleich zum planaren Aufbau, der sich durch die Aufstapelung der einzelnen planaren Zellkomponenten charakterisiert.

Die wesentlichen Vorteile von planaren Zellen liegen in der kostengünstigeren Produktion und der höheren Leistungsdichte [26, S. 10 ff.]. Wobei letzteres auf einen geringeren Innenwiderstand zurückzuführen ist [27, 28, 29]. Planare Aufbauten unterteilen sich weiter über den Stützkörper. Zu unterscheiden sind dabei elektrolytgestützte (englisch: Electrolyte Supported Cell, ESC), elektrodengestützte (englisch: Anode Supported Cell, ASC oder Cathode Supported Cell, CSC) [14, S. 39] und metallgestützte Zellen (englisch: Metal Supported Cell, MSC). Ausgehend vom gestützten Element sind die anderen Komponenten als Dünnschicht aufgetragen. Eine elektrolytgestützte Zelle erfordert einen entsprechend dicken Elektrolyten von etwa 150 µm, um die mechanische Stabilität der Zelle zu gewährleisten [30]. Kostengünstige Fertigungsverfahren wie Folienpress, Siebdruck oder Plasmasprühverfahren ermöglichen Elektrolytdicken von unter 10 µm. Diese kommen in elektrodengestützten Zellen zum Einsatz. [31, S. 12] Die Dicke der brenngasseitigen Elektrode beträgt dabei etwa 200 µm, um die geforderte mechanische Stabilität zu erreichen. Die planaren Zellen bilden aufeinander gestapelt einen Zellstapel, der auch als Stack bezeichnet wird. Abbildung 2.2 zeigt den Aufbau eines Jülicher Festoxidzellstapels.

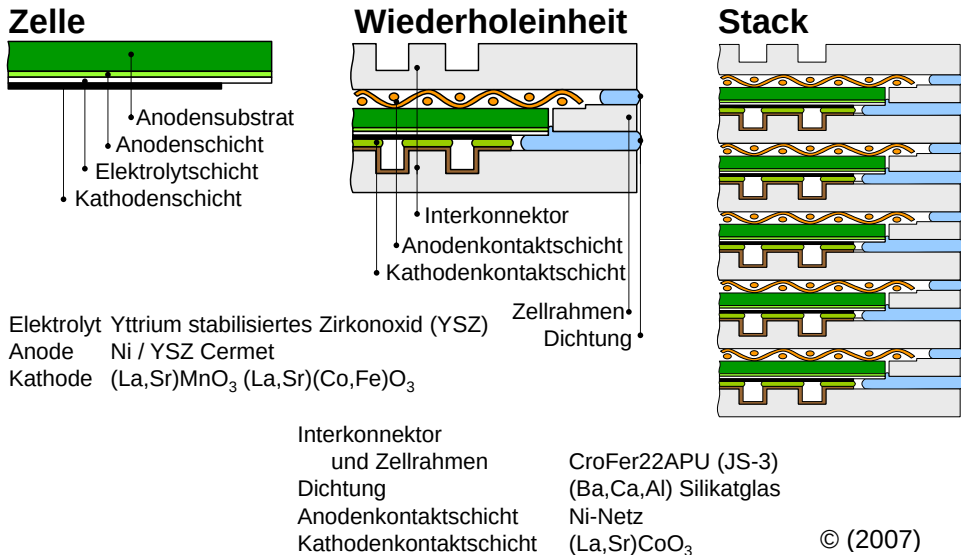


Abbildung 2.2: Aufbau eines Jülicher Festoxidzellstapels nach [32]

Die aufeinandergestapelten Zellen sind über die dazwischenliegenden Interkonnektorplatten elektrisch in Reihe geschaltet, wodurch sich die Ausgangsspannung erhöht. In der Interkonnektorplatte sind auf der Luftseite Strömungskanäle eingearbeitet, die die Luft entlang der Zelle führen. Auf der Luftseite erfolgt die elektrische Kontaktierung über die Stege zwischen den Strömungskanälen. Sowohl auf der Steg- als auch der Kanaloberfläche ist eine Kontakt- bzw. Schutzschicht aufgebracht. Auf der Brenngasseite befindet sich ein Nickelnetz, das die Brenngaselektrode mit dem Interkonnektor kontaktiert. Gleichzeitig verteilt das Netz die Gase auf der Zelle, so dass Kanäle im Interkonnektor auf der Brenngasseite nicht erforderlich sind. Die Zelle ist von einem Zellrahmen umgeben, der die Zelle in Position hält. Die Dichtung zwischen dem Interkonnektor und dem Zellrahmen besteht aus einem Glaslot, das elektrisch isolierend ist. Der beschriebene Aufbau entspricht einer Wiederholeinheit, die aufeinander gestapelt den Zellstapel bildet. Je nach konstruktivem Aufbau ist der Zellstapel im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom betreibbar [33].

Degradation

Festoxidzellen unterliegen in Abhängigkeit der Betriebsart und dem Betriebspunkt einer bestimmten Alterung, die auch als Degradation bezeichnet wird. Die Degradation macht sich durch eine Änderung in der Zellspannung bemerkbar, die beispielsweise bei Jülicher Zellen um 0,25 % je 1.000 Betriebsstunden im Brennstoffzellenbetrieb abgefallen ist [34]. Um eine hohe Lebensdauer zu erreichen, sind Betriebszustände mit hoher Degradation zu meiden. Die größte veröffentlichte Lebensdauer hat ein Short-Stack vom Forschungszentrum Jülich erreicht. Im Jahr 2017 wurde bereits über die damals erreichten 83.000 Betriebsstunden berichtet [34]. Seit 2018 liegt die Betriebsdauer bei über 90.000 Stunden. An dieser Stelle ist daher auf Degradationsmechanismen einzugehen, die durch bestimmte Betriebsweisen vermeidbar oder reduzierbar sind.

Die auf der Brenngasseite befindliche Nickel-YSZ-Elektrode ist vor allem von Änderungen in der Mikrostruktur betroffen. Unter anderem kann dort eine Nickeloxidation auftreten, wenn der Sauerstoffpartialdruck durch hohe Sauerstoffanteile oder der Wasserdampfpartialdruck durch

hohe Wasserdampfanteile oberhalb vom Oxidationspotential des Nickels liegt. Dabei oxidiert die Elektrode [35] nach den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Reaktionen. Das gebildete Nickeloxid vergrößert die Elektrode, reduziert die elektronische Leitfähigkeit und nimmt ein größeres Volumen ein. Letzteres führt zu mechanischen Spannungen, die die Zellkomponenten final irreversibel schädigen können. Eine anschließende, erneute Reduktion zu Nickel ist möglich. Sofern für die Expansion ausreichend Raum vorhanden war, kann die elektronische Leitfähigkeit wiederhergestellt werden [36]. Ist zu wenig Raum vorhanden, können Strukturänderungen (u.a. Risse) an der Anode und an dem Elektrolyten entstehen. Diese Änderungen sind in der Regel irreversibel und führen zu einer geringeren elektronischen Leitfähigkeit [37, 38].

Ein weiteres Risiko besteht darin, dass sich die Lufterlektrode und der Elektrolyt voneinander ablösen. Dieser als Delamination bezeichnete Vorgang kann im Elektrolysebetrieb auftreten und ist auf einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode zurückzuführen [39, 40, 41, 42, 43]. Dabei kann es zur Bildung von Sauerstoffbläschen an den Korngrenzen kommen, die Poren im Gefüge entwickeln, in denen der Sauerstoffpartialdruck weiter ansteigt [44]. Die Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Lufterlektrode ändert sich dadurch und dies kann final zur Delamination führen [39, 45, 46, 47]. In [48] wird beschrieben, dass der sich aufbauende Sauerstoffpartialdruck von der Überspannung der Lufterlektrode abhängt. Zur Berechnung des vorliegenden Sauerstoffpartialdrucks wird in [48] Gleichung Gl. 2.1 angegeben.

$$p_{O_2, \text{int.}} = p_{O_2, L} \cdot \exp\left(-\Delta U_L \cdot \frac{4 \cdot F}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 2.1}$$

Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck auf der Luftseite, wie es im Elektrolysebetrieb der Fall ist, erhöht sich auch das Oxidationspotential des Interkonnektormaterials. Daher ist für eine geringe Alterung eine effiziente Schutzschicht auf dem Interkonnektor erforderlich [49, S. 196].

Zudem entsteht durch die ablaufende elektrochemische Reaktion ein Temperaturgradient entlang der Zelle. Der Gradient verursacht thermomechanische Spannungen im Inneren des Zellstapels. Diese sind durch die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von den Elektroden, dem Elektrolyten und dem Interkonnektor induziert. Darüber hinaus verursachen neben dem Temperaturgradient im stationären Betrieb das An- und Abfahren oder ein Betriebswechsel thermomechanische Spannungen. [49, S. 66] Um Schäden an den Zellkomponenten zu vermeiden, müssen die instationären Betriebszustände (z.B. Lastwechsel, Umschaltvorgänge) so ausgeführt werden, dass die thermomechanischen Spannungen möglichst gering bleiben.

2.1 Brennstoffzelle

Die 1839 beschriebene Funktionsweise der Brennstoffzelle resultiert aus den Arbeiten von Schönbein und Grove. Eine frühe technische Anwendung erfolgte in der bemannten Raumfahrt um 1960. Dies war auch der Beginn der Brennstoffzellenentwicklung für andere Anwendungsbereiche. [50] Eine Brennstoffzelle wandelt die zugeführte chemische Energie direkt in elektrische Energie um. Das dabei entstehende elektrische Potential baut sich durch Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Gasseiten auf.

Bei der Festoxidbrennstoffzelle dissoziiert der molekulare Sauerstoff, der in der eintretenden Luft enthalten ist, katalytisch an der Elektrode und reduziert sich dabei (Gl. 2.2). Deshalb wird die Lufterlektrode als Kathode bezeichnet. Die dabei entstandenen Sauerstoffionen diffundieren durch den sauerstoffionendurchlässigen Elektrolyten auf die Brenngasseite. Dort oxidiert der zugeführte Wasserstoff mit den Sauerstoffionen unter Abgabe von zwei Elektronen zu Wasserdampf (Gl. 2.3). Diese Elektrode wird daher als Anode bezeichnet. Die dabei

freiwerdenden Elektronen leisten Arbeit am elektrischen Verbraucher und fließen über die äußere Last zur Kathode. [12]

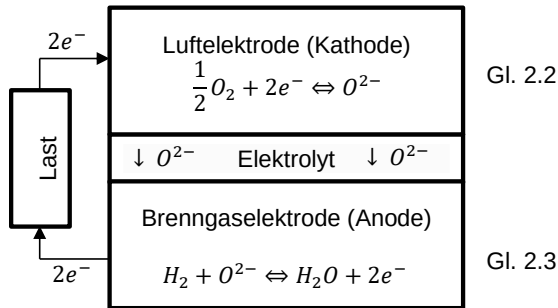


Abbildung 2.3: Ablaufende Teilreaktionen im Brennstoffzellenbetrieb

Die beiden getrennt voneinander ablaufenden Teilreaktionen (Gl. 2.2 und Gl. 2.3) ergeben die Bruttoreaktion nach Gleichung Gl. 2.4. Durch Bildung des Wasserdampfs wird der Heizwert H_i von Wasserstoff freigesetzt ($H_i = 241,8 \text{ kJ/mol}$).



Die freigesetzte chemisch gebundene Energie H_i wird anteilig in elektrische sowie in thermische Energie umgewandelt. Dabei ist es aus thermodynamischer Sicht maximal möglich, die Gibbs-Energie ΔG in elektrische Energie umzuwandeln (Gl. 2.5). Die restliche Energiemenge wandelt sich demnach in Wärme um.

$$\Delta G = H_i - Tds \quad \text{Gl. 2.5}$$

Über das Faraday-Gesetz ist der Zusammenhang zwischen der umgesetzten Wasserstoffmenge und der elektronischen Ladung bestimmbar. Dabei ist z der stöchiometrische Faktor, F die Faraday-Konstante, I die Stromstärke und M_{H_2} die molare Masse von Wasserstoff.

$$\dot{m}_{H_2 \text{ Umsatz}} = \frac{I}{z \cdot F} \cdot M_{H_2} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Üblicherweise wird den elektrochemischen Zellen mehr Wasserstoff zugeführt als umgesetzt wird. Die Stack-Brenngasnutzung gibt dabei an, welcher Anteil von dem in den Stack eintretenden Wasserstoff durch die elektrochemische Reaktion umgesetzt wird. [13, S. 921]

$$u_{F \text{ Stack}} = \frac{\dot{m}_{H_2 \text{ Umsatz}}}{\dot{m}_{H_2 \text{ Stack ein}}} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Nach der Reaktionsgleichung Gl. 2.4 ist Sauerstoff in der halben Stoffmenge vom zugeführten Wasserstoff erforderlich. Der notwendige Sauerstoff wird durch den zugeführten Luftstrom bereitgestellt. Im Betrieb wird die Brennstoffzelle mit einem sogenannten „Luftüberschuss“ versorgt. Die zusätzliche Luft ist erforderlich, um die entstehende Wärme aus dem System abzuführen. Der Luftüberschuss nach Gleichung Gl. 2.8 entspricht dem Verhältnis zwischen der tatsächlich zugeführten und der stöchiometrisch erforderlichen Luftmenge.

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{Luft\,Stack\,ein}}{\dot{m}_{Luft\,stöchiometrisch}} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Definition relevanter Kennzahlen für Brennstoffzellensysteme

Wie effizient das Brennstoffzellensystem die zugeführte chemische Energie in nutzbare elektrische Energie $P_{AC,net}$ umwandelt, ist über den elektrischen Wirkungsgrad nach Gleichung Gl. 2.9 bestimmbar. Der Wirkungsgrad ist allgemein definiert als das Verhältnis zwischen Nutzen und Aufwand. Im hier vorliegenden Fall entspricht die dem System zugeführte Wasserstoffmenge $\dot{m}_{H_2\,System\,ein}$ dem Aufwand. Das System wandelt die darin gebundene chemische Energie anteilig in elektrische Energie um. Die umgewandelte elektrische Energiemenge abzüglich der elektrischen parasitären Verbräuche des Systems, entspricht dem Nutzen (Gl. 2.9).

$$\eta_{el,SOFc} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{P_{AC,net}}{\dot{m}_{H_2\,System\,ein} \cdot H_i} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Wohingegen der thermische Wirkungsgrad (Gl. 2.10) angibt, wieviel von der chemisch zugeführten Energiemenge als technisch nutzbare Wärme $P_{th,net}$ anfällt. Technisch nutzbar ist dabei nur die Wärme, die ein für den nachgeschalteten Prozess verwertbares Temperaturniveau aufweist.

$$\eta_{th,SOFc} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{P_{th,net}}{\dot{m}_{H_2\,System\,ein} \cdot H_i} \quad \text{Gl. 2.10}$$

Bei Brennstoffzellensystemen mit brenngasseitiger Rezyklierung wird das Stackabgas anteilig an den Stackeintritt zurückgeführt. Das Prinzip einer Rezyklierschleife ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

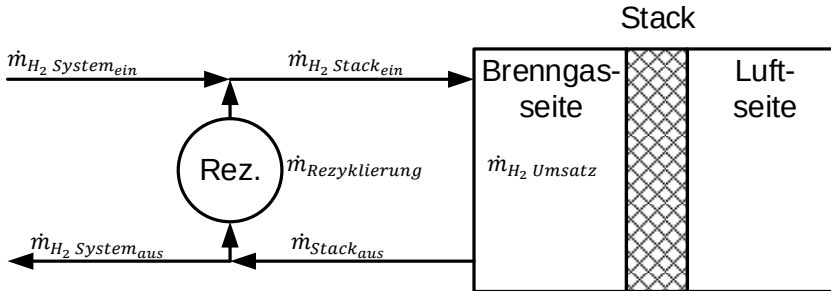


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von einer brenngasseitigen Rezyklierschleife

Nach Gl. 2.11 sagt die Rezyklierrate RR dabei aus, welcher Anteil vom Stackabgas $\dot{m}_{Stack\,aus}$ zurück an den Eingang $\dot{m}_{Rezyklierung}$ fließt.

$$RR = \frac{\dot{m}_{Rezyklierung}}{\dot{m}_{Stack\,aus}} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Bei gleichbleibender Stack-Brenngasnutzung (nach Gl. 2.7) und steigender Rezyklierrate, muss dem System weniger Brenngas zugeführt werden. In diesem Fall steigt die System-Brenngasnutzung an, da ein Teil des nicht umgesetzten Brenngases wiederverwendet wird. Damit reduziert sich im dargestellten Fall auch die aus dem System austretende Brenngasmenge.

Wieviel Brenngas im System umgesetzt wird, ist über die System-Brenngasnutzung nach Gl. 2.12 bestimmbar. Hierfür ist die aus dem System austretende $\dot{m}_{H_2,system_{aus}}$ und die in das System eintretende Brenngasmenge $\dot{m}_{H_2,system_{ein}}$ entscheidend.

$$u_{F_{system}} = 1 - \frac{\dot{m}_{H_2,system_{aus}}}{\dot{m}_{H_2,system_{ein}}} \quad \text{Gl. 2.12}$$

Dabei sind die Rezyklierate sowie die System- und die Stack-Brenngasnutzung über die Gleichung Gl. 2.13 miteinander verbunden.

$$u_{F_{system}} = \frac{u_{F_{stack}}}{1 - RR + RR \cdot u_{F_{stack}}} \quad \text{Gl. 2.13}$$

2.2 Elektrolyse

Die Aufspaltung von Wasser mittels Elektrolyse ist erstmalig um 1800 von Nicholson und Carlisle realisiert worden. Die Festoxidzellen separieren unter Zufuhr von elektrischer Energie den Wasserdampf in H_2 und Sauerstoffionen (nach Abbildung 2.5). Dabei diffundieren die Sauerstoffionen von der Brenngaselektrode durch den Elektrolyten zur Luftelektrode, dort findet die Oxidation nach Gleichung Gl. 2.14 statt. Anders als bei den Brennstoffzellen aus Kap. 2.1 findet die Oxidation an der Luftelektrode statt, die in diesem Fall die Anode ist. Auf der Brenngasseite erfolgt die Reduktion nach Gleichung Gl. 2.15, weshalb diese Elektrode nun als Kathode bezeichnet wird. Im Vergleich zum Brennstoffzellenbetrieb findet an den Elektroden ein Wechsel der Anoden- und der Kathodenreaktion statt.

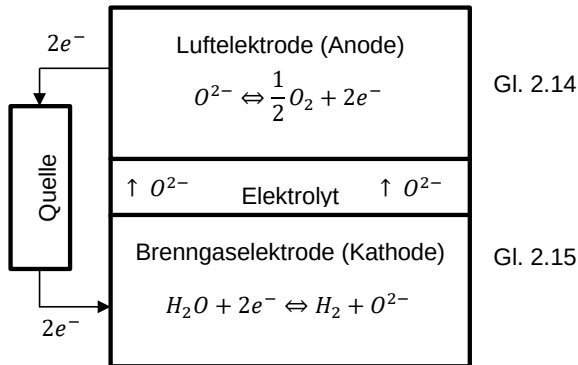


Abbildung 2.5: Ablaufende Teilreaktionen im Elektrolysebetrieb

Die beiden getrennt voneinander ablaufenden Reaktionen ergeben die folgende Gesamtreaktion, die im Vergleich zum Brennstoffzellenbetrieb aus Kapitel 2.1 in die andere Richtung abläuft.



Bedingt durch die hohe Betriebstemperatur erfolgt die Festoxidzellenelektrolyse mit Wasserdampf. Dies hat den Vorteil, dass im Vergleich zur Elektrolyse mit flüssigem Wasser die Verdampfungsenthalpie für die Wasserspaltung extern aufzubringen ist. Außerdem

verringern sich mit steigender Temperatur die Gibbs-Energie (Gl. 2.5) und folglich auch die notwendig zuzuführende elektrische Energiemenge nach Abbildung 2.6. Die verbleibende Differenz zwischen der notwendig zuzuführenden Energiemenge und der Gibbs-Energie ist dem Prozess dann auch als thermische Energie zuführbar. In Summe ist jedoch immer der Heizwert von Wasser zuzuführen. Die thermische Zufuhr ist vor allem dann vorteilhaft, wenn Abwärme auf einem hohen Temperaturniveau aus anderen Prozessen einkoppelbar ist. Die Betriebstemperatur der Elektrolyse sollte dann möglichst hoch sein, um den Energiebedarf weitestgehend über die Abwärmequelle decken zu können. Allerdings stehen dem Betrieb bei hoher Temperatur die maximalen Einsatztemperaturen der Werkstoffe entgegen. Der Temperaturbereich von Festoxidzellen liegt daher zwischen 700 °C und 900 °C, um eine wirtschaftliche Haltbarkeit der Zellen zu erreichen.

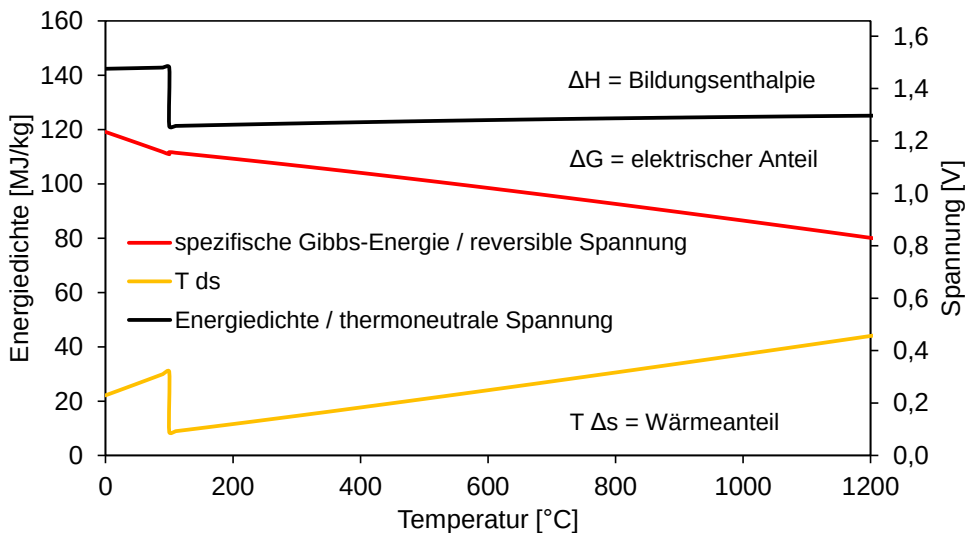


Abbildung 2.6: Energiedichte und Spannung in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet mit den Wärmekapazitäten aus [51, S. 392] und den Standardwerten aus [51, S. 389]

Analog zum Brennstoffzellenbetrieb ist über das Faraday-Gesetz der Zusammenhang zwischen der umgesetzten Wasserdampfmenge und der elektronischen Ladung bestimmbar. Dabei ist z der stöchiometrische Faktor, F die Faraday-Konstante, I die Stromstärke und M_{H_2O} die molare Masse von Wasser.

$$\dot{m}_{H_2O \text{ Umsatz}} = \frac{I}{z \cdot F} \cdot M_{H_2O} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Bei der Elektrolyse ist das Verhältnis zwischen dem umgesetzten Dampfmassenstrom $\dot{m}_{H_2O \text{ Umsatz}}$ und dem in den Stack eintretenden Dampfmassenstrom $\dot{m}_{H_2O \text{ Stack ein}}$ als Stack-Dampfnutzungsrate $u_{S \text{ Stack}}$ definiert.

$$u_{S \text{ Stack}} = \frac{\dot{m}_{H_2O \text{ Umsatz}}}{\dot{m}_{H_2O \text{ Stack ein}}} \quad \text{Gl. 2.18}$$

Wirkungsgraddefinition für Elektrolysesysteme

Der Nutzen eines Elektrolysesystems ist die produzierte Wasserstoffmenge $\dot{m}_{H_2}$. Die Aufspaltung des Wasserdampfs findet durch Zufuhr von elektrischer Energie nach Gleichung

Gl. 2.16 statt. Neben der am Stack aufgewendeten elektrischen Leistung $P_{AC,stack}$ besteht ein weiterer Bedarf an den anderen Systemkomponenten $P_{AC,BoP}$ [52]. Der Elektrolysewirkungsgrad ist nach Gleichung Gl. 2.19 auf den Heizwert H_i bezogen.

$$\eta_{H_2,SOE} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_i}{P_{AC,stack} + P_{AC,BoP}} \quad \text{Gl. 2.19}$$

2.3 Reversibilität von Festoxidzellen

Der alternierende Einsatz desselben Festoxidzellstapels als Brennstoffzelle oder als Elektrolyseur ist definiert als reversibler Betrieb. Die Eignung für einen reversiblen Betrieb von Jülicher Zellen wurde bereits nachgewiesen [53]. Abbildung 2.7 zeigt die Strom-Spannung-Kennlinie eines Jülicher Stacks im reversiblen Betrieb. Dabei stellt die linke Seite die Elektrolyse und die rechte Seite den Brennstoffzellenbetrieb dar. Die Untersuchung des Stacks hat bei einer Temperatur von etwa 800 °C im Ofen stattgefunden. Dabei sind Stromdichten von bis zu $\pm 0,8 \text{ A/cm}^2$ gefahren worden. Der brenngasseitige Gasstrom bestand aus 50 % Wasserstoff und 50 % Wasserdampf. Beide Betriebsmodi sind mit dieser Gaszusammensetzung möglich. Auf der Luftseite strömte im Versuch eine Luftmenge von 8 NI/min. Unter den genannten Bedingungen konnte eine Zellspannung von 830 mV bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ im Brennstoffzellenbetrieb und eine Zellspannung von 1050 mV bei $-0,5 \text{ A/cm}^2$ im Elektrolysebetrieb realisiert werden. Bei steigenden Stromdichten sind der Spannungsanstieg bei der Elektrolyse und der Spannungsabfall im Brennstoffzellenbetrieb im Wesentlichen durch ohmsche Verluste verursacht. Eine umfassende Beschreibung der auftretenden Spannungsverluste ist in Kapitel 4.2.1 gegeben.

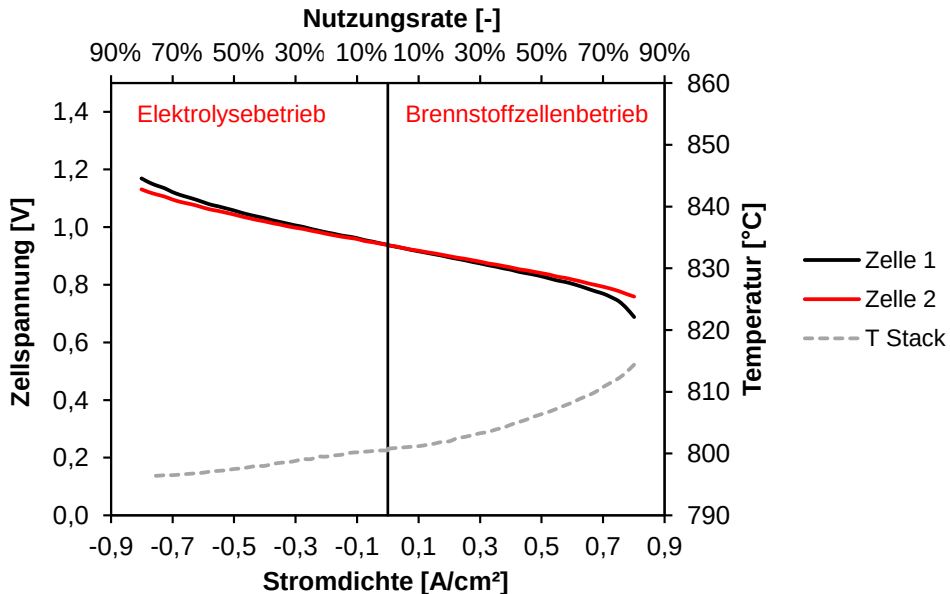


Abbildung 2.7: Strom-Spannung-Kennlinie des Stacks F1002-165 im reversiblen Betrieb bei einer Betriebstemperatur um 800 °C und einem Wasserstoff/Wasserdampfverhältnis von 1:1

Der reversible Betrieb bringt vor allem einen ökonomischen Vorteil, da anstelle von zwei einzelnen Stacks lediglich ein Stack erforderlich ist. Die in den Festoxidzellen standardmäßig eingesetzten Materialien sind für beide Betriebsmodi geeignet. Bei anderen elektrochemischen Zellen ist gegebenenfalls eine Anpassung der Materialien erforderlich. So können die beiden Elektroden bei der Polymerelektrolytbrennstoffzelle aus Platin bestehen. Bei der Elektrolyse ist es aus Oxidationsgründen nicht möglich, Platin als Lufterlektrodenmaterial zu verwenden. In diesem Fall besteht die Lufterlektrode dann aus Iridium, was wiederum den Brennstoffzellenbetrieb aufgrund der dort vorliegenden chemischen Inaktivität nicht zulässt. Bei alkalischen Zellen besteht dieselbe Problematik mit den dort eingesetzten Werkstoffen. [13, S. 227]

Neben dem ökonomischen Vorteil kann der reversible Betrieb eine Delamination von Elektrolyt und Lufterlektrode verhindern [48]. Der bei der Elektrolyse an der Drei-Phasen-Grenze ansteigende Sauerstoffpartialdruck verursacht nach Kapitel 2 die Delamination. In [48] konnte jedoch gezeigt werden, dass sich der steigende Druck durch den reversiblen Betriebsmodus (Brennstoffzellenbetrieb) wieder abbauen lässt. Ohne signifikanten Widerstandsanstieg wurden dabei Zyklen gefahren, die aus einem zweistündigen Elektrolysebetrieb und anschließenden fünfstündigen Brennstoffzellenbetrieb bestehen. Demnach scheinen druckinduzierte Schäden durch einen regelmäßigen Wechsel in den Brennstoffzellenbetrieb vermeidbar.

Die Effizienz des reversiblen Festoxidzellensystems ist zu bewerten. Dabei sind Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb im Wirkungsgrad zu berücksichtigen, da beide Betriebsarten für die Funktion als Energiespeicher erforderlich sind. Der Gesamtwirkungsgrad eines reversiblen Festoxidzellensystems ist somit das Produkt aus dem elektrischen Wirkungsgrad im Brennstoffzellenbetrieb (Gl. 2.9) und dem Elektrolysewirkungsgrad (Gl. 2.19) nach Gleichung Gl. 2.20.

$$\eta_{rSOC} = \eta_{el,SOC} \cdot \eta_{H_2,SOE}$$

Gl. 2.20

3 Stand der Forschung und der Systemtechnik

Der derzeitige Stand der Forschung und der Technik stellt den Ausgangspunkt dieser Arbeit dar. Die Analyse der Literatur spiegelt die bereits vorhandenen Erkenntnisse über Festoxidzellensysteme wider und zeigt auf, inwieweit diese Erkenntnisse auf das geplante rSOC-System transferierbar sind. Daraus geht der Wissensbereich hervor, der zur Klärung der definierten Forschungsfragen zu erschließen ist.

Der detaillierte verfahrenstechnische Aufbau von wasserstoffbetriebenen rSOC-Systemen ist in der Literatur noch weitestgehend unbekannt. Der Wissensstand von Festoxidzellensystemen mit jeweils nur einem Betriebsmodus ist bereits weiter ausgeprägt (Brennstoffzellen- und Elektrolysesysteme). Aus diesem Grund wird zunächst der verfahrenstechnische Aufbau von reinen Brennstoffzellen- und Elektrolysesystemen analysiert (Kapitel 3.1 und Kapitel 3.2). Im Anschluss folgen kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme, die in der Literatur bereits deutlich umfangreicher beschrieben sind als wasserstoffbetriebene rSOC-Systeme (Kapitel 3.3.2). Neben dem verfahrenstechnischen Aufbau ist der Betriebsbereich der verwendeten Festoxidzellen zu definieren. Da in dem zu erforschenden rSOC-System Jülicher Festoxidzellen zum Einsatz kommen, ist dieser Rechercheteil auf Jülicher Festoxidzellen fokussiert. Am Ende der einzelnen Unterkapitel werden die Erkenntnisse diskutiert und es wird entschieden, welche davon in die Forschungsarbeit einfließen. Ziel dieser Strategie ist es, literaturbekannte Erkenntnisse möglichst umfassend zu berücksichtigen, um ein bestmögliches wasserstoffbasiertes rSOC-System erforschen zu können.

3.1 Brennstoffzellensysteme

Das Einsatzgebiet von Festoxidbrennstoffzellensystemen (kurz SOFC-Systeme) erstreckt sich von großen stationären Anwendungen, mit Leistungsgrößen von bis zu mehreren hundert Kilowatt über mobile Anwendungen bis hin zu kleinen portablen Anwendungen von mehreren Watt [28, 30, 54]. Aufgrund der dort eingesetzten Materialien und den hohen Betriebstemperaturen können die Zellen auch kohlenstoffhaltige Gase verarbeiten [55, 56]. Der geplante Brennstoffzellenmodus findet jedoch ohne kohlenstoffhaltige Gase statt, weshalb sich dieses Kapitel auf den Wasserstoffbetrieb bezieht. Der reine Wasserstoffbetrieb wird überwiegend im Bereich der Forschung praktiziert. Derzeit finden diverse Forschungsaktivitäten im Bereich einer Wasserstoffinfrastruktur für den Mobilitätssektor statt [57, S. 17-21], die den Anwendungsbereich erweitern würde. Das aus der Literatur abgeleitete SOFC-Systemkonzept ist in Abbildung 3.1 dargestellt und enthält notwendige sowie effizienzsteigernde Systemkomponenten.

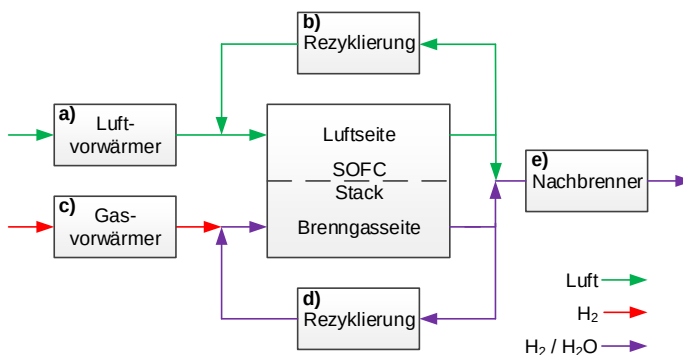


Abbildung 3.1 Abgeleiteter Aufbau eines wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellensystems

Die Funktionen der einzelnen Systemkomponenten sind im Folgenden beschrieben.

- a) Die im Brennstoffzellenbetrieb anfallende Wärme kann über einen erhöhten Luftmassenstrom abgeführt werden. Dafür ist im Wasserstoffbetrieb ein etwa sechsfacher Luftüberschuss erforderlich. Die Betriebstemperatur der Festoxidzellen liegt bei 750 °C. Der in das System einströmende Luftstrom ist kalt ($< 40\text{ °C}$), was den Temperaturgradienten im Festoxidzellstapel vergrößert und so thermisch induzierte mechanische Spannungen begünstigt [58, 59]. Daher ist der Luftstrom vorzuwärmen [13, S. 767]. Um dies möglichst effizient zu gestalten, findet die Luftvorwärmung üblicherweise rekuperativ mit dem Abgasstrom eines nachgeschalteten Brenners statt [60, 61, 62].
- b) Alternativ kann zur Vorwärmung eine luftseitige Rezyklierung verwendet werden. Diese vermischt die kalte eintretende Frischluft mit dem heißen Abgasstrom. Durch die Rückführung des heißen Abgases können der Luftvorwärmer und das Luftgebläse kleiner ausfallen [63]. Dadurch reduzieren sich die Kosten und die parasitären Verbräuche unter leichter Verringerung des Stack-Wirkungsgrads [64].
- c) Im Wasserstoffbetrieb ist die eintretende Brenngasmenge im Vergleich zur Luftmenge etwa achtmal kleiner. Die Kühlwirkung durch die Brenngasseite fällt dadurch geringer aus. Bei kohlenstoffbasierten SOFC-Systemen findet üblicherweise eine Brenngasvorwärmung statt, die häufig mit der vorgeschalteten Teil-Reformierung kombiniert ist [56, 65, 66, 67].
- d) Die Stack-Brenngasnutzung darf aus Degradationsgründen nicht vollständig erfolgen (siehe Kapitel 2). Eine brenngasseitige Rezyklierschleife ermöglicht die Rückführung des nicht umgesetzten Wasserstoffs, was die Nutzung im System erhöht, wodurch die Effizienz ansteigt (siehe Kapitel 2.1). Wasserstoffbetriebene SOFC-Systeme mit brenngasseitiger Rezyklierung sind in der Literatur nicht stark verbreitet. Allerdings gibt es bereits diverse Arbeiten über erdgasbetriebene Brennstoffzellensysteme mit brenngasseitiger Rezyklierung. Hierbei wird zwischen einer Hochtemperaturrezyklierung [60, 68] und einer Niedertemperaturrezyklierung [69] unterschieden. Zur Rückführung ist der Druck des Stackabgasstroms auf den Stackeintrittsdruck anzuheben. Hierfür eignen sich vor allem Verdichter [60, 70, 71] oder Ejektoren [72, 73, 74, 75, 76]. Letztere sind aufgrund ihrer Bauart besonders für die Hochtemperaturrezyklierung geeignet [66]. Beispielweise wurde bereits gezeigt, dass der Wirkungsgrad bei einem erdgasbetriebenen System durch die Rezyklierschleife um 19 Prozentpunkte gesteigert werden kann [77, S. 156]. Am Institut für Energie- und Klimaforschung — Elektrochemische Verfahrenstechnik — des Forschungszentrums Jülich (kurz IEK-3) wurden Untersuchungen zu wasserstoffbetriebenen SOFC-Systemen mit brenngasseitiger Rezyklierung durchgeführt. Dabei konnte der Wirkungsgrad durch eine Rezyklierung um 11,9 Prozentpunkte gesteigert werden [78].
- e) Der im Abgasstrom vorhandene nicht genutzte Wasserstoff kann über einen nachgeschalteten Brenner thermisch verwertet werden [79]. Aufgrund des exothermen Brennstoffzellenbetriebes ist jedoch keine zusätzliche Wärme für die elektrochemische Reaktion erforderlich. Eine abschließende Nachverbrennung hat dennoch zwei wesentliche Vorteile. Zum einen wird für andere Prozesse technisch nutzbare Wärme frei und zum anderen tritt so eine geringere Wasserstoffmenge aus dem System aus [80]. Folglich steigt der thermische Wirkungsgrad des Systems durch die Verbrennung an. Die Verbrennung kann katalytisch [81] oder durch einen thermischen Brenner erfolgen. Katalytische Brenner haben den Vorteil, dass die Reaktion bereits unterhalb der Wasserstoffzündtemperatur (560 °C [82, S. 299]) und bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen ($< 4\text{ vol.-%}$) ablaufen kann.

Die Eckdaten von einigen bereits realisierten SOFC-Systemen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Zusätzlich ist dort auch dargestellt, welche Systemkomponenten jeweils enthalten sind. Die elektrischen Wirkungsgrade liegen zwischen 35 und 60 %. Realisierte wasserstoffbetriebene SOFC-Systeme konnten nicht recherchiert werden.

Tabelle 3.1: Bereits realisierte kohlenstoffbasierte SOFC-Systeme mit Auflistung der verwendeten Systemkomponenten nach Abbildung 3.1

Hersteller	Elektrische	Gas	$\eta_{el,SOFC}$	Komponenten				
	Nettoleistung [kW]			a)	b)	c)	d)	e)
Hexis [83, 84]	1	Erdgas	35 %	-	-	-	-	-
CFCL [85]	2	Erdgas	60 %	-	-	-	-	-
Bloomenergy [86]	300	Erdgas	53-65 %	-	-	-	-	-
Jülich [56]	16,9	Methan	42 %	x	o	ref	o	x
Jülich [65]	3,7	Methan	60 %	x	o	ref	x	x
CUTEC-Institute [66]	0,86 (DC)	Propan	53 %	x	o	ref	x	x
Pacific Northwest National Laboratory [67]	1,7 (DC)	Methan	52 %	x	o	x	x	o

x = ja; o = nein; - = keine Angabe; ref = Reformierung (exotherm)

Aufgrund der Verwendung von kostenintensiven Hochtemperaturmaterialien ist es ein ständiger Forschungsschwerpunkt, die Betriebstemperatur der Festoxidzellen weiter herabzusetzen [87]. Die Betriebstemperatur beeinflusst die ionische Leitfähigkeit, die sich mit steigender Temperatur verbessert. Die Betriebstemperatur lag zu Beginn der Festoxidzellenentwicklung um 1000 °C. Forschung im Bereich der Zellmaterialien soll eine ausreichende Leistungsdichte auch bei Temperaturen um die 600 °C ermöglichen [88] und so den Einsatz von günstigeren Materialien und eine höhere Lebensdauer erlauben. Der Betrieb von Jülicher Festoxidzellen findet derzeit bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C statt [89, 90]. Der Gasdruck im Festoxidzellstapel ist ein weiteres Betriebskriterium. Die Untersuchungen an Jülicher Festoxidzellen sind bisher immer bei Umgebungsdruck durchgeführt worden ($p < 150$ mbar (ü)). Bei dieser Betriebsweise bleibt außerdem die Druckdifferenz zwischen der Luft- und der Brenngasseite annähernd konstant ($\Delta p < 50$ mbar). Dadurch fallen die mechanischen Anforderungen an die Dichtungen und Festoxidzellen geringer aus als im Druckbetrieb. Ein weiteres wichtiges Betriebskriterium ist die Stack-Brenngasnutzung. Bei hoher Stack-Brenngasnutzung > 90 % kann eine örtliche Gasverarmung auftreten, die die Zellen irreversibel schädigt. Vor allem treten bei hohen Stack-Brenngasnutzungen hohe Wasserdampfpartialdrücke auf, die eine Nickeloxydation der Brenngaselektrode verursachen können (siehe Kapitel 2 und 4.2.2). Das mittige Zellende ist davon zuerst betroffen, da am Austrittsbereich nur noch eine geringe Wasserstoffmenge vorhanden ist und dort im Gleichstrombetrieb die höchste Temperatur vorliegt. Der Betrieb mit hohen Nutzungsraten von bis zu 85 % ist an Jülicher Festoxidzellen bereits erfolgreich untersucht worden. [90] Die Stromdichte ist ein weiteres Betriebskriterium. Mit steigender Stromdichte sinkt die Zellspannung ab, da die ohmschen Verluste nach Kapitel 4.2.1 ansteigen. Ab einer bestimmten Stromdichte, die im Wesentlichen von der Porosität der Elektroden abhängt [91], treten Diffusionsverluste auf. Die ablaufende Reaktion an der Drei-Phasen-Grenze ist dann schneller als der Stofftransport durch die poröse Elektrode. Zudem muss das Produktgas von der Drei-Phasen-Grenze durch die Elektrode abtransportiert

werden. Der hin zur Drei-Phasen-Grenze ansteigende Wasserdampfpartialdruck führt zum Spannungsabfall. Die Stromdichte ist dementsprechend so zu wählen, dass Bereiche in denen hohe Diffusionsverluste auftreten, gemieden werden. Bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ ist nach Abbildung 2.7 eine noch adäquate Zellspannung von 830 mV vorhanden.

Das System enthält Komponenten, die für den sicheren Brennstoffzellenbetrieb unabdingbar (Luftvorwärmung, Nachbrenner) oder effizienzsteigernd sind (Rezyklierung). Es muss eine Luftvorwärmung erfolgen, um die thermomechanischen Spannungen aufgrund von zu kalt eintretenden Gasen zu reduzieren. Bei einer luftseitigen Rezyklierung steigt die Systemkomplexität an. Das rückgeführte Produktgas enthält weniger Sauerstoff, da der Sauerstoff an den Zellen anteilig umgesetzt wird. Dadurch sinkt die Zellspannung aufgrund eines geringeren Sauerstoffpartialdrucks ab, woraus final ein geringerer Stack-Wirkungsgrad resultiert. Wohingegen die Luftvorwärmung ohne Rezyklierung und nur durch einen Wärmeübertrager, die Produktgase dem Zellstapel nicht erneut zuführt. Dies ist eine am IEK-3 bereits etablierte und darüber hinaus in das Integrierte Modul leicht integrierbare Komponente. Aus diesem Grund bleibt die Vorwärmung mittels Wärmeübertrager und ohne Rezyklierung weiterer Bestandteil dieser Arbeit. Die brenngasseitige Rezyklierung, die das nicht umgesetzte Brenngas zurückführt, begünstigt den Wirkungsgrad und wird daher genauer untersucht. Ebenfalls soll eine Gasvorwärmung auf der Brenngasseite für den Wasserstoffbetrieb untersucht werden. Als Nachbrenner wird aufgrund der möglichen niedrigen Kathodenabgaseintrittstemperatur (nach erfolgter Luftvorwärmung ($< 250 \text{ }^\circ\text{C}$)) und den möglichen geringen Wasserstoffkonzentrationen (4 vol.-%) ein katalytischer Brenner vorgesehen. Der Betrieb sollte bei einer mittleren Temperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ und nahe dem Umgebungsdruck erfolgen. Eine Stack-Brenngasnutzung von 85 % und eine Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ stellen keinen kritischen Betriebspunkt dar und werden als Obergrenze definiert.

3.2 Elektrolysesysteme

Die Hochtemperaturelektrolyse eignet sich nach [92, 93, 94] für stationäre Anwendungen unterschiedlicher Größe. Industrielle Anwendungen, wie beispielsweise die Erzeugung einer Wasserstoff-Schutzatmosphäre in der Stahlindustrie für einen Glühprozesses [95], sind von besonderem Interesse, wenn in dem Prozess gleichzeitig Dampf als Nebenprodukt erzeugt werden kann, der den Energieaufwand der Elektrolyse deutlich reduziert. Neben der Wasserdampf-Elektrolyse ist die Aufspaltung von Kohlenstoffdioxid möglich [96]. Das daraus gewonnene Kohlenstoffmonoxid stellt in Kombination mit Wasserstoff ein relevantes Synthesegas für die chemische Industrie dar [97]. Bei dem in dieser Arbeit zu erforschendem System handelt es sich um eine reine Wasserdampfelektrolyse, deren Betrieb ohne externe Wärmezufuhr stattfinden soll. Dementsprechend ist der folgende Überblick ausgelegt. Basierend auf den gefundenen Literaturdaten ergibt sich die in Abbildung 3.2 dargestellte Systemkonfiguration.

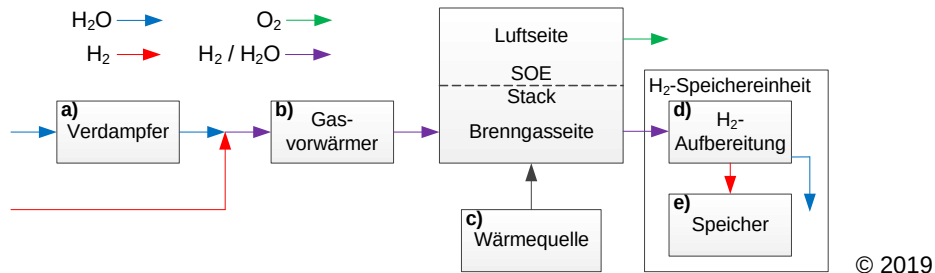


Abbildung 3.2: Abgeleiteter Aufbau eines wasserdampfbetriebenen Elektrolysesystems nach [98, 99, 100]

Die einzelnen Systemkomponenten sind nachfolgend beschrieben.

- a) Der Verdampfer benötigt zur Wasserdampferzeugung Energie, die auch über eine interne Wärmequelle bereitgestellt werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Wärmequelle auf einem geeigneten Temperaturniveau vorliegen muss ($> 150\text{ °C}$), um Energie für die Verdampfung aufzubringen. In der Literatur sind bereits diverse Verschaltungsvarianten bilanziert worden [94, 100]. Dabei hängt die verfügbare Wärmemenge stark von der Spannungslage der Festoxidzellen ab. Nur bei einem Betrieb oberhalb der thermoneutralen Spannung wandelt sich die an den Festoxidzellen zugeführte elektrische Energie anteilig in Wärme um (siehe Abbildung 4.7) [100, 101].
- b) Um den Stack durch kalt eintretende Gase nicht unnötig zu kühlen oder zu schädigen, ist auf der Brenngasseite ein Brenngasvorwärmer vorgesehen. Der Brenngasvorwärmer kann als interner Wärmeübertrager ausgeführt werden, der die Abwärme des Abgasstroms aus der Festoxidzellen zu Vorwärmung verwendet [102].
- c) Findet die Elektrolyse unterhalb der thermoneutralen Spannung statt, ist dem Prozess zusätzliche Energie in Form von Wärme zuzuführen [100]. Diese Aufgabe können elektrische Heizplatten übernehmen, sofern — wie in dieser Arbeit — eine externe Wärmezufuhr nicht vorgesehen ist.
- d) Vor der Einspeicherung ist der Wasserdampf abzutrennen. Dies ist durch Abkühlung des Produktgasstroms in einem Kondensator über eine Phasentrennung möglich. Dabei kondensiert der Wasserdampf entsprechend dem vorliegenden Sättigungsdampfdruck aus. Der anschließende Restfeuchtegehalt kann bei Bedarf über die im Anhang 10.1 beschriebene Absorptionstrocknungsanlage weiter abgesenkt werden.
- e) Die in der Technik am häufigsten verbreitete Wasserstoffspeicherung erfolgt in Druckgasflaschen [103, S. 476], die einen Fülldruck bei 200 bar aufweisen [104, S. 5]. Für größere Kapazitäten eignen sich unter anderem Gaskavernen, Röhrenspeicher oder Kugelgasbehälter. Der Druck in einem Kugelgasbehälter liegt nach [104, S. 5] zwischen 12 und 16 bar, der Druck in einem Röhrenspeicher beträgt bis zu 100 bar [105] und der Druck in einer Kaverne bis zu 200 bar [106]. Noch höhere Drücke von bis zu 700 bar werden in Hochdruck-Röhrenspeichern realisiert [107], die jedoch eine geringerer Kapazität aufweisen. Der Energieaufwand zur Wasserstoffspeicherung bei 700 bar entspricht etwa 12 % des Energiegehaltes des Wasserstoffs [103, S. 477-478]. Weitere alternative Speichertechnologien sind im Anhang 10.1 aufgeführt.

Die Tabelle 3.2 zeigt publizierte SOE-Systeme mit den dort verwendeten Systemkomponenten entsprechend Abbildung 3.2.

Tabelle 3.2: Eckdaten von literaturbekannten SOE-Systemen

Hersteller	H ₂ -Menge [Nm ³ /h]	System- / Tankdruck [bar]	Leistungs- aufnahme	$\eta_{\text{H}_2, \text{SOE}}$	Komponenten				
					a)	b)	c)	d)	e)
Sunfire* [108]	40	- / 10 (extern)	150 kW	82 %	-	-	-	-	-
HOT ELLY [94, S. 17-18 & 21 & 67]	1.000	3 / -	-	39 %	-	x	o	x	-
INL [109] [110]	~ 694	50 / 50	-	78,1%	x	x	x	o	x

x = ja; o = nein; - = keine Angabe; * = realisiert

Im Elektrolysebetrieb wärmen sich die Zellen in den Bereichen am stärksten auf, in denen wenig Wasserdampf für die Wasserspaltung zur Verfügung steht. Davon ist das Zellende am stärksten betroffen, da der Wasserdampfanteil entlang der Strömungsrichtung absinkt. Eine dadurch induzierte Reoxidation des Nickels kann zu irreversiblen Schäden an den Zellen führen [111]. Eine vollständige Stack-Dampfnutzungsrate ist daher nicht möglich. Die realisierte Dampfnutzungsrate von Jülicher Zellen betrug 50 % bei einem Langzeitbetrieb von 20.000 Stunden [112]. Es sind jedoch Arbeiten mit anderen Zellen bekannt, die über einen Langzeitbetrieb bei einer Dampfnutzungsrate von 70 % [113] oder 90 % [111] berichten. Neben der Stack-Dampfnutzungsrate ist bei der Elektrolyse der örtliche Wasserstoffpartialdruck ebenfalls zu berücksichtigen. Dieser baut sich erst während der Elektrolyse entlang der Zelle auf. Der niedrige Wasserstoffpartialdruck am Zellanfang kann zu einer Schädigung der Brenngaselektrode führen (siehe Kapitel 2). Um den Wasserdampfpartialdruck in diesem Bereich abzusenken, ist ein 10 volumenprozentiger Anteil [111] an Wasserstoff zuzuführen [35]. Ein weiteres Betriebskriterium ist die Stromdichte. Die Realisierbarkeit einer Stromdichte von $-0,8 \text{ A/cm}^2$ ist an Jülicher Zellen bereits nachgewiesen (siehe Abbildung 2.7). Die optimale Betriebstemperatur für Jülicher Zellen sollte analog zum Brennstoffzellenbetrieb bei 750°C liegen [112].

Für den Betrieb ist ein Verdampfer erforderlich, der den benötigten Wasserdampf bereitstellt. Es ist zu untersuchen, wie der dafür notwendige Energiebedarf intern durch Abwärme gedeckt werden kann. Bei einem Betrieb unterhalb der thermoneutralen Spannung besteht ein Wärmebedarf an den Festoxidzellen, hierfür erscheinen elektrische Heizplatten besonders vorteilhaft. Durch die Heizplatten besteht zusätzlich die Möglichkeit, das System elektrisch aufzuheizen. Der Aufheizvorgang mittels elektrischer Energie ist für Festoxidzellensysteme in der Literatur weitestgehend unbekannt. Normalerweise erfolgt der Aufheizvorgang mit einem heißen Brennerabgasstrom. Dabei ist die Gas- und Luftmenge so zu regeln, dass ein schneller örtlicher Temperaturanstieg verhindert wird. Die alternative elektrische Beheizung regelt den Temperaturanstieg über die Heizplattenleistung und führt die Wärme örtlich genau an der verbauten Position zu [56, 114]. Dadurch kann der Aufheizvorgang kontrollierter und homogener erfolgen, was in dieser Arbeit berücksichtigt werden soll.

Der produzierte Wasserstoff ist vor der Speicherung aufzubereiten, hierfür eignet sich die einfache Phasentrennung im Kondensator. Häufig werden bei der Untersuchung von Festoxidzellen geringe Wasserdampfmengen zugegeben, um die Zellspannung zu stabilisieren. Ein Restfeuchtegehalt im gespeicherten Wasserstoff von 20 vol.-% ist für den reversiblen Brennstoffzellenbetrieb daher unbedenklich [89]. Aus den genannten Gründen ist in der vorliegenden Arbeit eine Druckspeicherung mit Kondensation und zunächst ohne weitere Gastrocknung vorgesehen. Die Stack-Dampfnutzungsobergrenze wird, analog zur Stack-Brenngasnutzungsobergrenze, auf maximal 85 % begrenzt. Bei dieser Nutzungsrate konnte im Brennstoffzellenbetrieb keine Nickeloxidation festgestellt werden [90]. Der eintretende Wasserdampf ist zum Schutz der Zellen mit Wasserstoff (10 vol.-%) anzureichern. Die Zelltemperatur soll im Mittel 750°C betragen. Außerdem ist eine Stromdichte von $-0,8 \text{ A/cm}^2$ nach Abbildung 2.7 möglich und diese wird auch als maximale Stromdichte eingeführt.

3.3 Reversible Festoxidzellensysteme

Zunächst ist dargestellt, welche Erkenntnisse aus den kohlenstoffbasierten rSOC-Systemen auf das wasserstoffbasierende rSOC-System übertragbar sind. Anschließend erfolgt die Analyse der wenigen detailliert beschriebenen wasserstoffbasierten rSOC-Systeme.

3.3.1 Kohlenstoffbasiert

Kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme benötigen nach Abbildung 3.3 zwei Speichereinheiten, in denen das Produktgas des jeweiligen Betriebsmodus gespeichert wird. Das Produktgas des einen Betriebsmodus ist anschließend das Eduktgas des anderen Betriebsmodus. Das bedeutet, dass im Elektrolysebetrieb aus dem Ausgangstank (Elektrolysetank) Wasser und Kohlenstoffdioxid entnommen wird, wobei das entstehende Produktgas, welches aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan besteht, im Brenngastank (Brennstoffzellentank) eingespeichert wird. Bei Strombedarf läuft der Prozess reversibel ab. Dabei kann der jeweilige Betriebsmodus nur solange aufrechterhalten werden, bis die Gasmischung im jeweiligen Tank eine bestimmte Konzentration erreicht hat. Ab diesem Punkt ist der Wechsel in den anderen Betriebsmodus erforderlich [115]. Der Ladezustand ist auch als „State of Charge (SOC)“ bekannt, der innerhalb der erlaubten Grenzen gehalten werden muss, um einen möglichst degradationsarmen Betrieb zu gewährleisten. Alternativ zu Abbildung 3.3 kann das rSOC-System auch einen Sauerstofftank auf der Luftseite enthalten [116]. Ein solches System ist dann vollständig geschlossen und auch für Aufstellungsorte ohne Sauerstoffatmosphäre geeignet [95]. Der Einfluss eines Sauerstofftanks wird in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

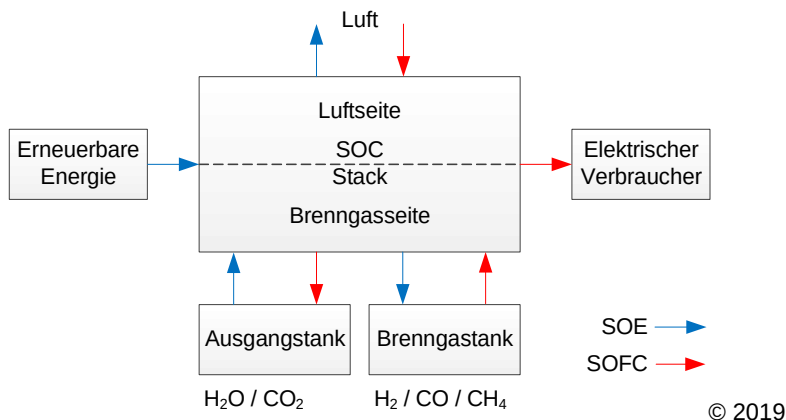


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines kohlenstoffhaltigen rSOC-Systems nach [64]

Die recherchierten Erkenntnisse über kohlenstoffbasierende rSOC-Systeme sind in Abbildung 3.4 grafisch zusammengefasst. Detaillierte Informationen enthalten die folgenden Literaturstellen: [10, 101, 115, 117, 118, 119, 120, 121].

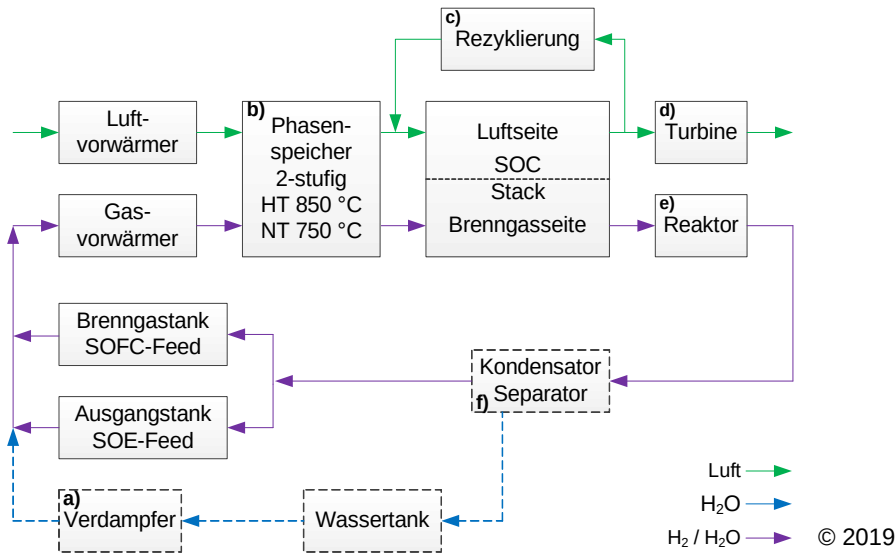


Abbildung 3.4: Zusammengesetztes Grundfließbild des kohlenstoffbasierten rSOC-Systems nach [117] und [115] ohne Darstellung von interner Wärmeverschaltung

- Für die Elektrolyse ist entweder ein Ausgangstank vorhanden, welcher bereits Wasserdampf enthält [115] oder es wird Wasser aus einem Wassertank im Verdampfer verdampft [117]. Als interne Wärmequelle für die Verdampfung eignen sich die beiden Stackabgasströme sowie der Abgasstrom aus den Gleichgewichtsreaktoren [115].
- Außerdem gibt es Systemkonzepte mit Hochtemperaturwärmespeicher, welche überschüssige Wärme aus dem Brennstoffzellenbetrieb zwischenspeichern und für die Elektrolyse bereitstellen [117, 122]. Die dort verwendeten Hochtemperaturwärmespeicher sind sogenannte Phasenwechselspeicher [122]. Dabei kommt beispielsweise Lithiumfluorid für den 850 °C-Wärmespeicher zum Einsatz, dessen Schmelzpunkt bei 848 °C liegt, wohingegen im 750 °C-Wärmespeicher eine Fluoridsalzmischung verwendet wird, die bei 749 °C schmilzt (74% LiF + 13% KF + 13% MgF₂) [117, 122].
- Analog zu Kapitel 3.1 kann die Luftvorwärmung auch über eine luftseitige (Hochtemperatur-) Rezykliererschleife erfolgen [117].
- Bei einem unter Druck betriebenen System ist es möglich, den Luftabgasstrom über eine Turbine zu entspannen [117], was effizienzsteigernd ist. Der Druckbetrieb erhöht zudem die Zellspannung, was im Brennstoffzellenbetrieb einen positiven und im Elektrolysebetrieb allerdings einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad hat.
- Im Elektrolysebetrieb bilden die den Festoxidzellen nachgeschalteten Gleichgewichtsreaktoren Methan aus den Produktgasen (Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid). Die ablaufende Methanisierung ist exotherm und wärmt den Produktgasstrom auf. Über nachgeschaltete Wärmeübertrager kann die Wärme zur Gasvorwärmung und für die Verdampfung verwendet werden. Zudem steigt die energetische Speicherdichte mit steigendem Methananteil im Speicher an, was den wesentlichen Grund einer Methanisierung darstellt. [117]
- Vor der Einspeicherung in den Drucktank ist es entweder möglich den Wasserdampf durch Kondensation abzutrennen und in einem separaten Tank zu speichern [117], oder den Wasserdampf im Ausgangstank mitzuspeichern [115].

Derzeit wurden noch keine kohlenstoffbasierten rSOC-Systeme realisiert. Tabelle 3.3 zeigt daher nur berechnete kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme, deren angegebene Wirkungsgrade zwischen 54,3 und 72,5 % liegen.

Tabelle 3.3: Berechnete kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme mit den enthaltenen Komponenten nach Abbildung 3.4

Institut	System- / Tankdruck [bar]	T_{Stack} [°C]	j [A/cm ²]	η_{rSOC}	Komponenten					
					a)	b)	c)	d)	e)	f)
DLR [117]	1 / 25	850	0,25	54,3 %	x	x	o	x	x	x
DLR [117]	25 / 25	800	0,25	60,5 %	x	x	o	x	x	x
CSoM [115]	1 / 50	600	0,27	65,5 %	x	o	x	o	o	x
CSoM [115]	1 / 50	600	0,2	70,8 %	o	o	o	o	o	o
CSoM [64]	20 / 160	650	0,695	~ 72,5 %	x	o	x	x	o	x

x = ja; o = nein

Kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme sind immer auf zwei brenngasseitige Tanks angewiesen, deren Gaskonzentrationen während des Betriebs variieren (State of charge).

Bei einigen kohlenstoffbasierten rSOC-Systemen findet der Festoxidzellenbetrieb bei erhöhtem Druck statt ($p > 20$ bar). Bei einem Druckbetrieb der Festoxidzellen ist es möglich, den Druck aus dem Eduktgastank zu verwenden. Der Druck zwischen den beiden Tanks fällt bei einem Druckbetrieb nicht so stark ab, dies verringert die erforderliche Verdichterleistung am Speichertank und steigert somit die Effizienz [121]. Jedoch erhöhen sich damit auch die mechanischen Anforderungen an den Festoxidzellstapel. Daher sollen die Festoxidzellen in dieser Arbeit auf beiden Seiten (auf der Luft- und Brenngasseite) bei Umgebungsdruck betrieben werden ($p < 150$ mbar (ü)). Durch diese Anforderung ist auch eine dem System nachgeschaltete Expansionsturbine aus ökonomischer Sicht nicht mehr sinnvoll.

Bei der exothermen Methanisierung muss berücksichtigt werden, dass ab einer Temperatur von 625 °C (bei 1 bar) das Gleichgewicht komplett auf der Kohlenstoffmonoxidseite liegt, da die Gibbs-Energie dort gegen null läuft [123] und somit keine Methanisierung mehr stattfindet. Sofern die Methanisierung an den Festoxidzellen ablaufen soll, ist die Zelltemperatur dementsprechend niedrig zu wählen. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss einer niedrigeren Zelltemperatur im Elektrolysebetrieb untersucht werden. Alternativ können Gleichgewichtsreaktoren verwendet werden, die bei niedrigeren Temperaturen (380 °C) betrieben werden können [117].

Die Verwendung eines Hochtemperatur-Phasenwechselspeichers (750-850 °C) ist nur bei großen anfallenden Wärmemengen im Brennstoffzellenbetrieb sinnvoll und stellt eine hohe technische Systemanforderung dar. Die Integration eines Wärmespeichers kompliziert das Betriebsverhalten in Abhängigkeit der Speichergröße und der Betriebsdauer der einzelnen Betriebsmodi. Der Wärmespeicher ist daher bei Verwendung in seiner Größe den Gastanks anzupassen, sodass dieser die Betriebsdauer des jeweiligen Betriebsmodus nicht beeinflusst. Um einen hohen rSOC-Systemwirkungsgrad zu erreichen, muss im Brennstoffzellenbetrieb ein möglichst hoher elektrischer Wirkungsgrad erzielt werden. Mit steigendem elektrischem Wirkungsgrad verringert sich jedoch die anfallende Wärmemenge, die im Wärmespeicher eingespeichert werden kann. Aus den genannten Gründen ergibt sich zum einen das Ziel, einen möglichst hohen elektrischen Brennstoffzellenwirkungsgrad zu realisieren, um einen

hohen rSOC-Systemwirkungsgrad zu erreichen. Zum anderen soll eine Wärmerückführung im Elektrolysebetrieb intern realisiert werden, um den Elektrolysewirkungsgrad ohne den Einsatz einer Hochtemperaturwärmespeicherung zu steigern.

Die Gasvorwärmung und die mehrstufige Verdichtung mit anschließender Druckspeicherung [115] werden bereits berücksichtigt (Kapitel 3.2). Die luftseitige Rezyklisierung wurde bereits in Kapitel 3.1 diskutiert und soll nicht weiter betrachtet werden.

3.3.2 Wasserstoffbasiert

Ein Großteil der Veröffentlichungen, über wasserstoffbasierte rSOC-Systeme konzentriert sich auf die reversiblen Festoxidzellen als solche [53, 124, 125, 126] oder geht nur schematisch auf den Systemaufbau ein [127]. Eine Arbeit geht dabei grob auf die verfahrenstechnische Umsetzung ein [128], die einen nur mit hohem technischen Aufwand zu realisierenden Festoxidzellenbetrieb bei 800 bar und 800 °C voraussetzt. Unter diesen Bedingungen liegt Wasser bereits im überkritischen Zustand vor. Darüber hinaus charakterisiert der Autor die Festoxidzellen, indem er einen von Druck und Temperatur unabhängigen Zellwirkungsgrad von 80 % für beide Betriebsmodi annimmt. Ein Zellwirkungsgrad von 80 % ist im Brennstoffzellenbetrieb jedoch schwer realisierbar, da Spannungsverluste unvermeidbar sind. Aus den genannten Gründen wird diese Arbeit nicht weiter betrachtet.

Die weiteren abgeleiteten Erkenntnisse über wasserstoffbasierte rSOC-Systeme sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Bei diesem System werden die brenngasseitigen Produktgase von beiden Betriebsmodi im Brenngastank gespeichert.

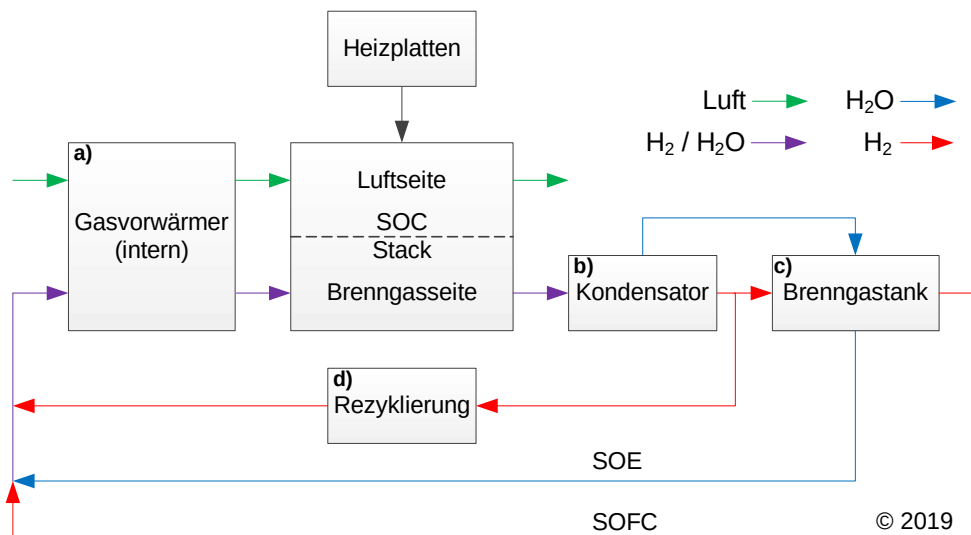


Abbildung 3.5: Grundfließbild des abgeleiteten wasserstoffbasierten rSOC-Systems nach [128, 129]

Die Funktionen der einzelnen Komponenten sind im Folgenden beschrieben.

- Der Gasvorwärmer wärmt die eintretenden Gase rekuperativ vor. Hierfür eignen sich die aus dem Stack austretenden Abgase [129], da dort die höchsten Temperaturen im System vorliegen. Für den Elektrolysebetrieb wird Wasser, welches zuvor im Kondensator abgetrennt wurde, aus dem Brenngastank entnommen und im Gasvorwärmer verdampft. Die Festoxidzellen werden dabei oberhalb der thermoneutralen Spannung betrieben, damit eine ausreichend hohe Abgastemperatur zur Verfügung steht.

- b) Der Wasserdampf wird vom Wasserstoff im Kondensator gemäß der vorliegenden Taupunkttemperatur abgetrennt. Dadurch besteht die Möglichkeit, überwiegend Wasserstoff über die Rezyklierung im Brennstoffzellenbetrieb rückzuführen.
- c) Der Brenngasspeicher kann nach [129] zweiphasig gefüllt sein. Dabei besteht die Gasphase aus Wasserstoff und Wasserdampf und die Flüssigphase besteht aus Wasser (in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck). Auch die separate Speicherung von Wasserstoff und Wasser ist möglich und in [128] umgesetzt.
- d) Hinter dem Kondensator fördert die Rezyklierung den Wasserstoffstrom zurück an den Eintritt des Gasvorwärmers. Der Wasserstoffstrom weist einen Restfeuchtegehalt gemäß der vorliegenden Taupunkttemperatur auf. Dadurch findet die Rezyklierung nicht über dem Tank, sondern über die Rezyklierschleife bei geringerem Druckniveau statt. Der energetische Verdichtungsaufwand fällt dabei geringer aus, was den Wirkungsgrad erhöht [129].

Die Tabelle 3.4 zeigt wasserstoffbasierte rSOC-Systeme, von denen bisher nur das rSOC-System von Sunfire realisiert wurde. Der rSOC-Systemwirkungsgrad liegt zwischen 37,7 % und 45 %.

Tabelle 3.4: Publierte wasserstoffbasierte rSOC-Systeme mit den enthaltenen Komponenten nach Abbildung 3.5

Institut	System- / Tankdruck [bar]	T_{Stack} [°C]	j [A/cm²]	η_{rSOC}	Komponenten			
					a)	b)	c)	d)
Sunfire [130]	1 / 8	-	0,27	45 %	-	-	-	-
NASA [129]	5-100 / 5-100	850	0,5	-	x	x	x	x
UMPEDAC [131]	1 / 1	900	0,25	37,7 %*	x	x	sep	o

x = ja; o = nein; - = keine Angabe; sep = externe Speicherung; * = Aus der Datenlage berechnet

Im direkten Vergleich mit dem kohlenstoffbasierten rSOC-System aus Abbildung 3.4 fällt auf, dass die Komplexität der wasserstoffbetriebenen rSOC-Systeme deutlich geringer ausfällt. Wasserstoffbetriebene Systeme benötigen im Gegensatz zu kohlenstoffbetriebenen Systemen nur einen Speichertank, die Anschaffungskosten fallen somit geringer aus. Die Separierung des Wasserdampfs von den restlichen Gasen erfolgt durch Kondensation. Dieses simple Trennverfahren wurde bereits in Kapitel 3.2 als positiv beurteilt. Die daran anschließende Rezyklierung bietet die Möglichkeit, überwiegend Wasserstoff zurückzuführen. Der Brenngastank speichert in dem abgeleiteten rSOC-System (Abbildung 3.5) zusätzlich das Wasser. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Wasser Verunreinigungen (z.B. Metallionen) enthalten kann, die den Stack bei einer erneuten Zufuhr schädigen können. Das Wasser ist daher bei einer mehrfachen Verwendung aufzubereiten. Außerdem ist die Wasserspeicherung im Drucktank wegen des zusätzlichen Verdichtungsaufwands nicht sinnvoll und aufgrund der definierten Einsatzbedingungen auch nicht notwendig. Das Wasser sollte, falls erforderlich, drucklos in einem separaten Behälter gespeichert werden.

Das rSOC-Systemkonzept der NASA ist für den Betrieb auf dem Mars entwickelt worden und besitzt daher einen Sauerstofftank auf der Luftseite [129]. Der im Vergleich zu einem Luftbetrieb höhere Sauerstoffpartialdruck führt zwar zu einer höheren Nernstspannung und

folglich so zu einem höheren Wirkungsgrad im Brennstoffzellenbetrieb. Allerdings schwanken die Drücke auf der Sauerstoff- und auf der Brenngasseite im Betrieb. Daher müssen die Zellen beständig gegen hohe Druckdifferenzen von mehreren bar sein. Außerdem ist, um die Betriebszeit nicht dominierend zu beeinflussen, der Sauerstofftank in Relation zum Brenngastank auszulegen. Das hier zu erforschende rSOC-System wird mit offener Luftseite ausgelegt, da die Notwendigkeit einer geschlossenen Luftseite nicht gegeben ist.

3.4 Erkenntnisse und Forschungsschwerpunkte

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen aus der Auswertung des derzeitigen Wissensstands und den darauf aufbauenden Überlegungen resultiert der abgeleitete rSOC-Systemaufbau nach Abbildung 3.6.

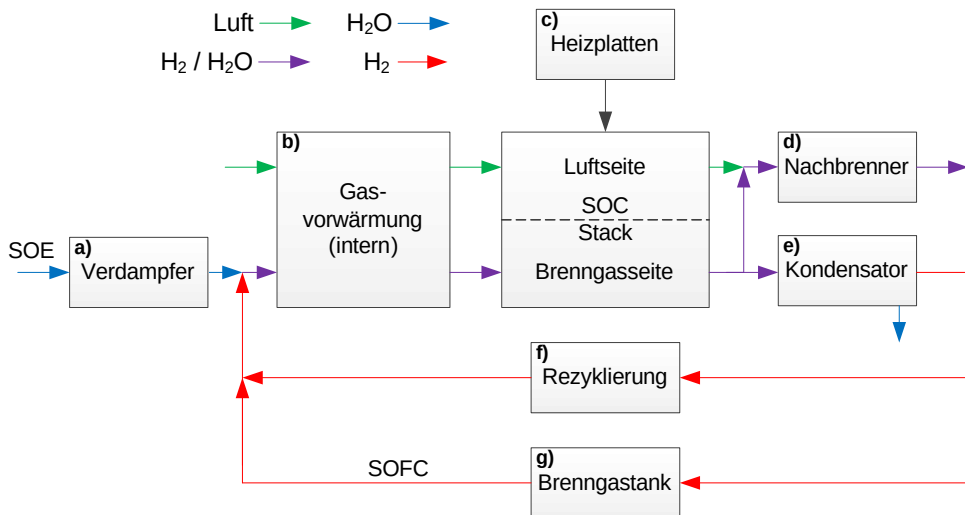


Abbildung 3.6: Aus den Literaturerkenntnissen abgeleitetes Grundfließbild eines wasserstoffbasierten rSOC-Systems

Die gewählten Systemkomponenten sind im Folgenden beschrieben.

- Das rSOC-System soll autark, das heißt ohne externe Zufuhr von Wärme oder Wasserdampf, betrieben werden. Demnach muss ein interner Verdampfer den notwendigen Wasserdampf zur Verfügung stellen. Der Einfluss auf den Wirkungsgrad einer internen Wärmeverschlusung ist zu prüfen. (siehe Kapitel 7.2.1)
- Um die thermomechanischen Spannungen im Festoxidzellstapel im akzeptablen Bereich zu halten, sind die Gase vor dem Eintritt in die Festoxidzellen vorzuwärmen. Die Gasvorwärmung über heiße Abgase hat sich als sinnvolle Variante herausgestellt. (siehe Kapitel 5.1 und 6.2 ff.)
- Die Heizplatten eignen sich sowohl für den Aufheizvorgang als auch für die endotherme Elektrolyse und werden daher in der Untersuchung berücksichtigt. (siehe Kapitel 5.3, 7.3.1 und 7.3.3)
- Der Nachbrenner eignet sich als interne Wärmequelle. Um eine nahezu vollständige thermische Verwertung bei niedriger Eintrittstemperatur (< 250 °C) und niedriger Wasserstoffkonzentration (< 4 vol. -%) zu gewährleisten, ist ein katalytischer Brenner ausgewählt worden. (siehe Kapitel 5.7 und 7.2.1)

- e) Der aus den Festoxidzellen austretende Wasserdampf wird in einem Kondensator über eine Phasentrennung vom Wasserstoff abgetrennt. (siehe Kapitel 5.5.1 und 5.6)
- f) Eine rein effizienzsteigernde Maßnahme stellt die Rezyklierung hinter dem Kondensator dar. Im Brennstoffzellenbetrieb wird so der nicht umgesetzte Wasserstoff rückgeführt, ohne dabei große Wasserdampfmengen rückzuführen. (siehe Kapitel 5.4 und 7.2.2)
- g) Die Wasserstoffspeicherung soll in einem Druckspeichertank stattfinden. (siehe Kapitel 5.6)

Aus der Recherche gehen folgende Forschungsschwerpunkte hervor:

1. Die als positiv beurteilten Einzelkomponenten sind zu untersuchen. Neben der Komponenteneignung ist auch die Auswirkung auf den Wirkungsgrad zu prüfen.
2. Der detaillierte verfahrenstechnische Aufbau von wasserstoffbasierten rSOC-Systemen ist zu analysieren.
3. Da noch unklar ist, wie rSOC-Systeme dynamisch zu betreiben sind und welche Komponenten die Dynamik im Wesentlichen beeinflussen, sind hierfür Betriebsstrategien zu erarbeiten.
4. Die Wirtschaftlichkeit von wasserstoffbasierten rSOC-Systemen konnte nicht recherchiert werden und ist ebenfalls zu untersuchen.

4 Funktionsweise der dynamischen Modelle

Das rSOC-System besteht aus diversen Einzelkomponenten, die das Systemverhalten maßgeblich beeinflussen. Um während des Forschungsstadiums kosten- und zeitintensive Vorabtests von einzelnen Komponenten, Baugruppen und Systemkonzepten auf ein Minimum zu reduzieren, kommen Computersimulationen zum Einsatz. MATLAB® / SIMULINK® erlaubt es, aufgrund der dort implementierten Lösungsalgorithmen zeitabhängige Differentialgleichungen zu lösen. Dadurch ist es möglich, das rSOC-System dynamisch zu simulieren. Die grafische Benutzeroberfläche in SIMULINK® ermöglicht eine hierarchische Modellierung in Blockdarstellung. Dabei ist ein Optimum zwischen Rechenzeit, Detaillierungsgrad und der erforderlichen Ergebnispräzision zu finden. Der Modellierungsansatz sowie die zugrunde gelegten Gleichungen stellen maßgebliche Untersuchungskriterien dar und sind im Folgenden aufgeführt.

4.1 Modellstruktur

Bei einem rSOC-System treten unterschiedlich komplexe Phänomene, zeitgleich in verschiedenen Ebenen und Komponenten auf [132, S. 51]. Black-Box- und White-Box-Modelle können dieses Verhalten nachbilden, unterscheiden sich jedoch nach Abbildung 4.1 in ihrer Modellstruktur grundlegend voneinander.

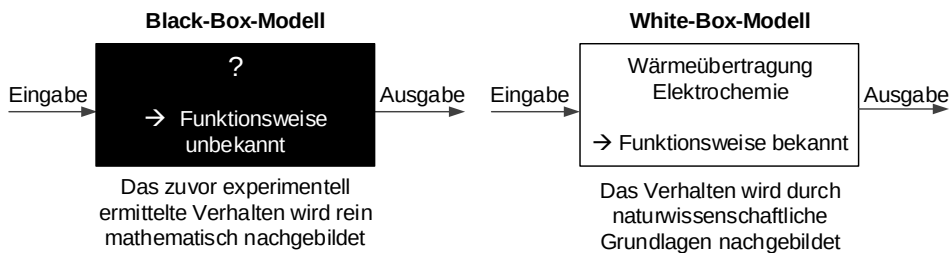


Abbildung 4.1: Darstellung der Black- und White-Box-Modellstruktur

Black-Box-Modelle beruhen auf einem rein mathematischen Ansatz und stützen sich dabei auf vorab durchgeführte Testreihen. Im Vergleich zu einem White-Box-Modell verringert dies zwar die Modellkomplexität, jedoch steigt dadurch der Testaufwand an. Wohingegen White-Box-Modelle die Realität auf Grundlage der vorhandenen physikalischen Prinzipien abbilden. Dazu sind die maßgeblichen Gleichungen zu ermitteln, die zu einer zufriedenstellenden Genauigkeit führen. Phänomene, die das Endergebnis nur unwesentlich beeinflussen, erhöhen den Modellierungsaufwand sowie die Simulationszeit und werden bei White-Box-Modellen daher nicht berücksichtigt. Diese Art der Modellierung besitzt einen geringen Validierungsaufwand, da das Modell auf naturwissenschaftlichen Grundlagen beruht. [133, S. 27] Das für die Untersuchungen erforderliche Verhalten im Komponenteninneren kann das Black-Box-Modell nicht abbilden, weshalb der White-Box-Modellansatz für diese Arbeit präferiert wird. Außerdem erfolgt eine sequenzielle Zerlegung des komplexen Gesamtsystems in hierarchisch aufgebaute Teilsysteme, sofern diese getrennt voneinander modellierbar sind. Anschließend interagieren diese Teilsysteme miteinander. Der beschriebene Ansatz ist in der Wissenschaft auch als Dekomposition bekannt.

4.1.1 Verfahrenstechnischer Ansatz

Der verfahrenstechnische Ansatz stellt die Modellgrundlage dar, die die chemischen Reaktionen und den Wärmetransport innerhalb der Komponente nachbildet. Die Literatur

beschreibt hierfür unterschiedliche Reaktoren, die kontinuierlich (englisch: Continuous-Flow Reactor, CFR) oder diskontinuierlich (englisch: Batch Reactor, BR) betreibbar sind. In Anlehnung an den Betrieb von Festoxidzellen ist ein kontinuierlicher Reaktormodellansatz (CFR) zu verwenden. [134, Kap. 1.4] Grundsätzlich sind dafür zwei idealisierte Reaktormodellansätze vorhanden, die eine stetige Zu- und Abfuhr des Reaktionsmediums aufweisen: Der kontinuierlich betriebene, ideale Rührkesselreaktor (Continuously stirred Tank reactor, CSTR)) und der ideale Strömungsrohrreaktor (nach Abbildung 4.2).

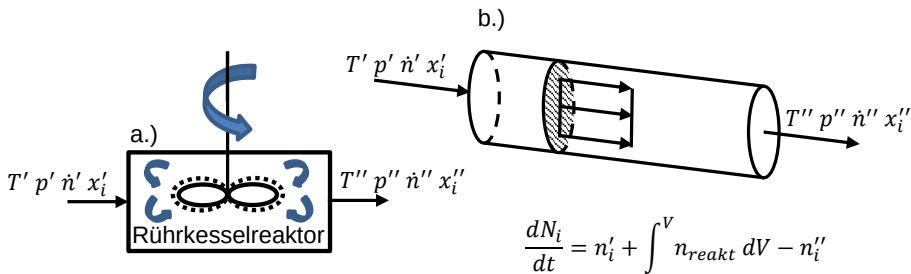


Abbildung 4.2: Mögliche verfahrenstechnische Modellansätze: a.) Rührkesselreaktor b.) Strömungsrohrreaktor

Im kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor erfolgt eine stetige Zu- und Abfuhr des Reaktionsmediums. Das zugeführte Medium vermischt sich mit dem Reaktormedium augenblicklich und ideal. Dadurch stellt sich ein stationärer Zustand mit konstanter Konzentration und Temperatur im gesamten Reaktor ein. Folglich liegt am Austritt der gleiche Zustand wie im Reaktor vor [135, S. 153]. Eine örtliche Auflösung der Temperatur und der Konzentration ist im idealen Rührkesselreaktor somit nicht gegeben, dies erlaubt eine numerische Lösung der Energie- und Stoffbilanzen mit geringem Rechenaufwand. Wohingegen im idealen Strömungsrohrreaktor keine räumliche Vermischung der Reaktionsmedien in axialer Richtung vorliegt und dadurch Temperatur- und Konzentrationsunterschiede existieren. [136, S. 61] Zudem liegt im Strömungsrohr eine idealisierte Kolben- oder Propfenströmung vor, welche Diffusion und Wärmeleitung in radialer Richtung vernachlässigt. Die Stoff- und Energiebilanz ist demnach im stationären Zustand ortsabhängig. Um die Differenzialgleichungen zu lösen, erfolgt eine Aufteilung des Reaktors in einzelne Volumenelemente, die den numerischen Rechenaufwand erhöht. [137, S. 209]

Das Verhalten in den zu verwendenden Komponenten entspricht überwiegend dem kontinuierlichen Strömungsreaktor (zum Beispiel bei: Wärmeübertrager und Festoxidzellen). Jedoch ist die numerische Lösung von Differentialgleichungen von komplexen, reaktionskinetischen Vorgängen besonders rechenintensiv. Um die Rechenintensivität herabzusetzen wird das Verhalten des idealen Strömungsrohrreaktors über eine Kaskade von kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren nachgebildet (nach Abbildung 4.3). Durch die Kaskadierung ist es nun möglich, mit einer hohen Kaskadenanzahl das Verhalten des idealen Strömungsrohrreaktors anzunähern und so eine örtliche Auflösung zu erzielen, die mit der Kaskadenanzahl korreliert. Die Darstellung eines Temperatur- oder eines Konzentrationsprofils innerhalb der Komponente ist dadurch möglich. In Bezug auf den numerischen Rechenaufwand und die Lösungsgenauigkeit stellt die Rührkesselkaskade somit einen Kompromiss zwischen den beiden Grenzfällen dar.

Die gesamten im rSOC-System vorhandenen Komponenten mit Reaktionen oder Wärmeübertragung basieren auf diesem Ansatz. Der Modellaufbau der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Zwischen den Kaskaden finden keine Änderungen an den Medien statt. Der Ausgangszustand aus der vorherigen Kaskadeneinheit

entspricht dadurch dem Eingangszustand der nachfolgenden Kaskadeneinheit. Hierbei bilden jeweils zwei ideal durchmischte Rührkesselreaktoren und eine Festkörpermasse eine Kaskadeneinheit. Die Wärmeübertragung zwischen dem Rührkesselreaktor und dem Festkörper findet über Konvektion statt (WK). Außerdem erfolgt zwischen den angrenzenden Kaskaden eine Wärmeleitung (WL) im Festkörperquerschnitt. Darüber hinaus ist ein Stoffaustausch zwischen den einzelnen Rührkesselreaktoren für das Festoxidzellenmodell möglich.

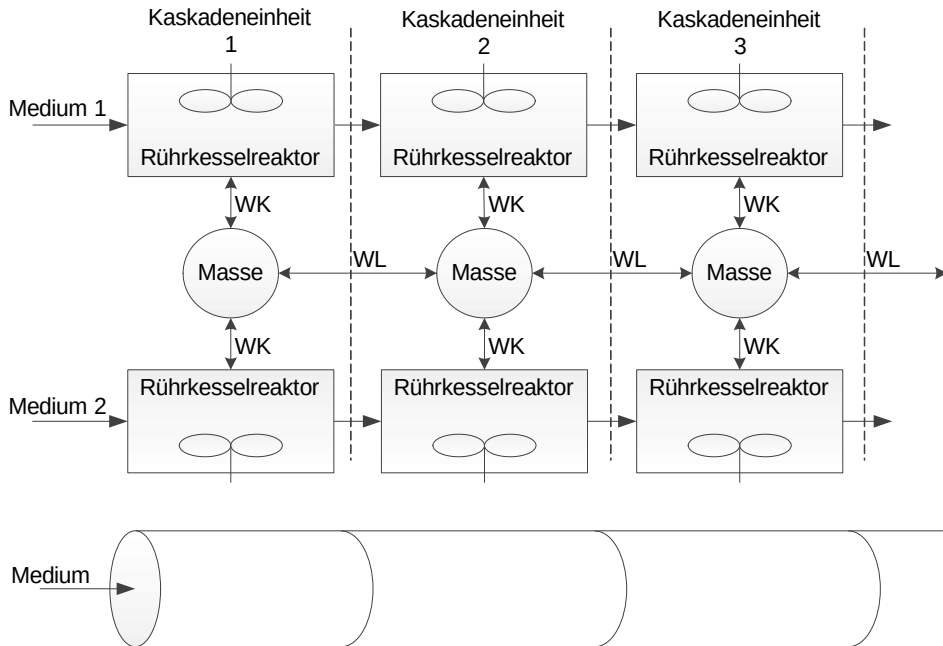


Abbildung 4.3: Verfahrenstechnischer Modellaufbau einer Komponente mit zwei Strömungsmedien, die durch einen Festkörper miteinander verbunden sind. Dargestellt ist der Anfang der Komponente, die Kaskaden werden bis zum Komponentenende fortgesetzt. Darunter schematisch dargestellt ist die Annäherung an den idealen Rohrreaktor. Jede Kaskadeneinheit entspricht dabei einem Abschnitt des Rohrreaktors.

In Abbildung 4.3 strömen beide Medien in die gleiche Richtung durch die Kaskaden; dies stellt einen Gleichstrombetrieb dar. Ein Gegenstrombetrieb ist über den gewählten Ansatz ebenfalls realisierbar. Dafür ist die Strömungsrichtung eines der beiden Medien umzukehren, die Kaskadeneinheiten bleiben dabei unverändert.

Folgende Annahmen liegen der verwendeten verfahrenstechnischen Grundstruktur zu Grunde:

- Kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor
- Der Inhalt im Rührkesselreaktor ist in seinen Zuständen (T , p , n) homogen.
- Wärmeleitung in Strömungsrichtung findet nur im Festkörper statt.
- Der Betriebsdruck von unter 1,5 bar(a) ermöglicht die Annahme eines idealen Verhaltens der Gase.
- Energetische Verluste, außer Wärmeverluste, werden vernachlässigt.

4.1.2 Stoffmengenbilanz

Die einzelnen Rührkesselreaktoren definieren den Raum für die Stoffmengenbilanzierung. Bei Eintritt einer Stoffmenge in den Bilanzraum findet augenblicklich eine vollständige Vermischung mit der Reaktionsmasse statt. Daraus sind zwei Bedingungen ableitbar. Zum einen findet am Eintritt ein Konzentrationsprung statt und zum anderen ist der Reaktionsraum isotrop, die Bedingungen im Reaktor und am Austritt sind somit identisch. Jedoch sind für die Stoffmengenbilanz die zu- und abgeführten Stoffmengen zu berücksichtigen. Die Bilanzierung kann folgender Maßen ausgedrückt werden (siehe Abbildung 4.4):

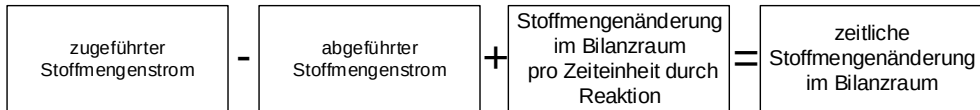


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Stoffmengenbilanzierung

Daraus folgt unter der Annahme eines idealen Gases mit konstantem Druck und Volumen im Kontrollraum die Bilanz mit [135, S. 145]:

$$\dot{n}_{i\text{ ein}} - \dot{n}_{i\text{ aus}} + P_i = \frac{dn_i}{dt} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Für die gesamte Stoffmenge folgt somit:

$$\dot{n}_{\text{ein}} - \dot{n}_{\text{aus}} + \sum_i P_i = \frac{dn}{dt} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Der austretende gesamte Stoffmengenstrom berechnet sich unter der Annahme eines idealen Gases mit konstantem Druck sowie einem konstanten Volumen im Kontrollraum zu:

$$\dot{n}_{\text{aus}} = \dot{n}_{\text{ein}} + \sum_i P_i - \frac{dn}{dt} = \dot{n}_{\text{ein}} + \sum_i P_i + \frac{n}{T} \frac{dT}{dt} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Unter der Verwendung der molaren Konzentration entsteht eine alternative Formulierung der differentiellen Stoffmengengleichung.

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{Gl. 4.4}$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(x_i \cdot n)}{dt} = \frac{dx_i}{dt} n + \frac{dn}{dt} x_i \quad \text{Gl. 4.5}$$

Damit folgt in Verbindung mit den Gleichungen Gl. 4.1 und Gl. 4.2 die zeitliche Veränderung der molaren Konzentration.

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dn_i}{dt} - \frac{dn}{dt} x_i \right) = \frac{1}{n} \cdot \left(\dot{n}_{\text{ein}}(x_{i,\text{ein}} - x_i) + P_i - x_i \sum_i P_i \right) \quad \text{Gl. 4.6}$$

4.1.3 Energiebilanz

Aus der Energiebilanzierung erfolgt die Bestimmung der zeitabhängigen Wandtemperatur. Mit der Wandtemperatur kann die Medienaustrittstemperatur bestimmt werden und somit auch die Stoffeigenschaften des Mediums. Die Energiebilanz erfolgt um den Festkörper einer jeden Kaskade. In Abbildung 4.5 ist die Bilanzgrenze an der zweiten Kaskade mit einem gestrichelten Kasten dargestellt. Hierbei ist es hinreichend, die Energiebilanz auf die thermische und die elektrische Energie zu beschränken. Andere Energieformen, wie die kinetische Energie, haben auf das Reaktionsgeschehen keinen Einfluss und sind daher gesondert zu betrachten [135, S. 145]. Die beiden Medien eins und zwei durchqueren den Bilanzraum und interagieren mit dem Festkörper durch Konvektion ($\dot{Q}_{Medium\ 1}$ und $\dot{Q}_{Medium\ 2}$). Zusätzlich ist bei einigen Komponenten (zum Beispiel bei Festoxidzellen) eine stattfindende Reaktion $\dot{Q}_{Reakt.}$ und/oder die zu- beziehungsweise abgeführte elektrische Leistung über den Term P_{elekt} zu berücksichtigen. Die auftretende Wärmeleitung im Festkörper ist über $\dot{Q}_{Leit}$ berücksichtigt. $\dot{Q}_{Wärme}$ besteht aus der Wärmeübertragung zwischen der Kaskade mit der Umgebung und der Wärmeübertragung mit anderen Komponenten wie beispielsweise einer Heizplatte. Daraus ergibt sich die Energiebilanz nach Gl. 4.7.

$$\frac{dQ_{ges}}{dt} = \dot{Q}_{Medium\ 1} + \dot{Q}_{Medium\ 2} + \dot{Q}_{Wärme} + \dot{Q}_{Reakt.} + \dot{Q}_{Leit.1} + \dot{Q}_{Leit.2} + P_{elekt.} \quad \text{Gl. 4.7}$$

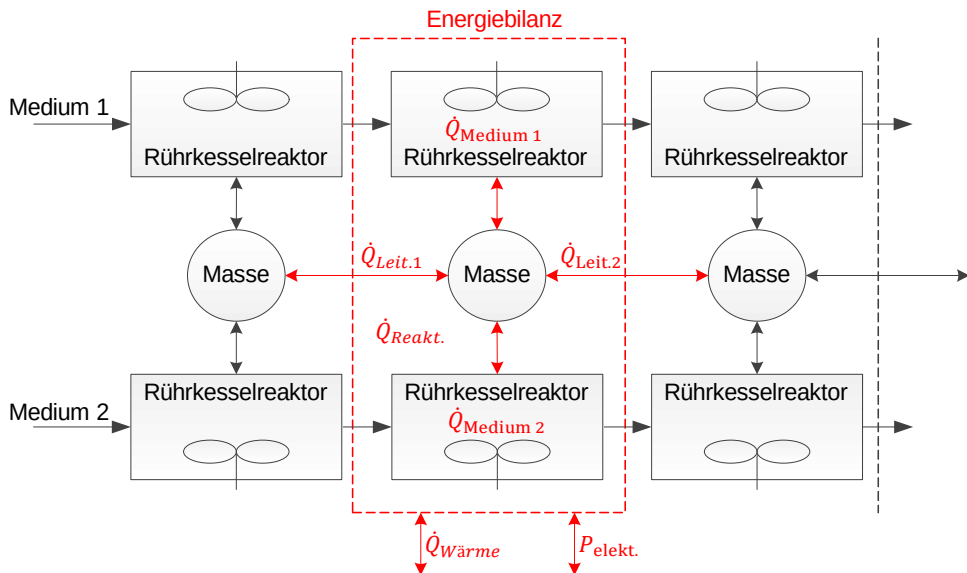


Abbildung 4.5: Darstellung der Energiebilanz um die Kaskadeneinheit

Mit der aufgestellten Bilanz ist es möglich, die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Festkörpertemperatur zu berechnen. Dabei ist der Festkörper mit in das Kontrollvolumen einzubeziehen. Unter der Annahme, dass die Wand zu einer Gesamtmasse mit einer spezifischen Wärmekapazität zusammengefasst wird, folgt für die zeitliche Temperaturänderung:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q}_{Medium\ 1} + \dot{Q}_{Medium\ 2} + \dot{Q}_{Wärme} + \dot{Q}_{Reakt.} + \dot{Q}_{Leit.1} + \dot{Q}_{Leit.2} + P_{elekt}}{m \cdot c_p} \quad \text{Gl. 4.8}$$

Bei Integration der Zeit resultiert die auf den Zeitraum bezogene Wandtemperatur:

$$T_{Wand} = \int \frac{\dot{Q}_{ges}}{m_{Wand} \cdot c_{pWand}} dt \quad \text{Gl. 4.9}$$

4.1.4 Modellimplementierung

Der in Kapitel 4.1.1 beschriebene verfahrenstechnische Ansatz erfordert abhängig von der geforderten Auflösungsgenauigkeit in Strömungsrichtung eine korrelierende Anzahl an Kaskadeneinheiten. Der Quellcode in jeder Kaskadeneinheit ist identisch und wird für jeden Zeitschritt sukzessiv durchlaufen. Das bedeutet, dass die Quellcodegesamtlänge in etwa der Länge des Quellcodes einer Kaskadeneinheit multipliziert mit der Anzahl der Kaskadeneinheiten entspricht. Um die Rechenzeit zu verkürzen, wurde dieser Ansatz in eine Vektor-Matrix-Struktur überführt. Dadurch ist der Quellcode nur noch für eine Kaskadeneinheit vorhanden, die von einem Vektor durchlaufen wird. Jedes Vektorelement steht für eine Kaskadeneinheit. Dabei geht aus Abbildung 4.6 hervor, dass der Austrittswert aus der vorherigen Kaskadeneinheit dem Eintrittswert der nachfolgenden Kaskadeneinheit entspricht (Kaskadeneinheit A'' = Kaskadeneinheit B'). Dieser Ansatz ist ab der zweiten Kaskadeneinheit gültig. Die Eintrittswerte für die erste Kaskadeneinheit werden dem Modell von außen vorgegeben. Der Versatz im Vektor erfolgt durch die Multiplikation mit einer schwachbesetzten Matrix nach Gl. 4.10. Die Eingangswerte in das Modell werden im Anschluss aufaddiert und in Abhängigkeit von Gleich- oder Gegenstrom entweder an die erste oder an die letzte Position des Vektors geschrieben.

$$\begin{pmatrix} A'' \\ B'' \\ C'' \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ A'' \\ B'' \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} 0 \\ B' \\ C' \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ B' \\ C' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A' \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A' \\ B' \\ C' \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Die Matrix ist nur auf einer Nebendiagonale besetzt. Ein Gleich- oder Gegenstrombetrieb ist über die Matrix einstellbar. Für einen Gleichstrombetrieb wird für beide Medienseiten die gleiche Matrix verwendet. Für einen Gegenstrombetrieb wird für einen der beiden Medienseiten die andere Nebendiagonale besetzt (nach Gl. 4.10 dann oberhalb der Hauptdiagonale). Das Verfahren bezieht sich auf alle Modellvariablen, die zwischen den Kaskaden übertragen werden. Die Rechenzeit reduzierte sich im ersten Versuch bereits für ein einfaches Wärmeübertragermodell auf etwa die Hälfte (Faktor 0,52). Alternativ ist es möglich, bei gleichbleibender Rechenzeit die Auflösung in Strömungsrichtung zu vergrößern. Zudem ist das Modell schnell auf andere Bedingungen anpassbar, da die Änderungen am Quellcode an nur einer Stelle fällig sind und nicht in jeder Kaskade.

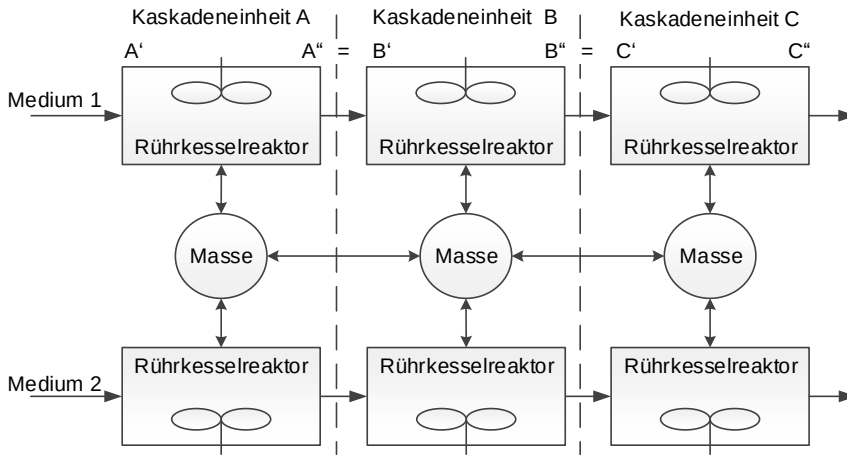


Abbildung 4.6: Positionen der einzelnen Vektoreinträge zu Gl. 4.10

4.2 Grundlagen der Modelle

In Abhängigkeit der Komponente werden die im Folgenden beschriebenen Grundlagen in die Modellstruktur implementiert. Die hier dargestellten Grundlagen berücksichtigen das maßgebliche Komponentenverhalten und sind daher für die Modellierung unabdingbar.

4.2.1 Elektrochemische Reaktionen

Der Heizwert H_i entspricht der Energiemenge, die im Brennstoffzellenbetrieb bei der Bildungsreaktion von Wasserdampf frei wird. Im reversiblen Elektrolysebetriebsmodus ist diese Energiemenge zuzuführen, um die Wasserspaltung zu betreiben. Mit der Faraday-Konstante F und der stöchiometrischen Reaktionszahl z ist die Umrechnung in eine elektrische Spannung möglich:

$$\frac{-\Delta H_i}{z \cdot F} = U_{\Delta H_i} = U_{tn} \quad \text{Gl. 4.11}$$

Die daraus resultierende Spannung $U_{\Delta H_i}$ ist im SOFC-Betrieb als Heizwertspannung und im SOE-Betrieb als thermoneutrale Spannung U_{tn} definiert.

Die Standardspannung, auch reversible Zellspannung genannt, bestimmt die unter Standardbedingungen (alle Drücke 1 bar) maximal erreichbare Spannung (SOFC) oder im reversiblen Fall die notwendige Spannung, die für die Wasserspaltung anzulegen ist (SOE). Die Energiemenge entspricht dem Heizwert abzüglich der Entropie.

$$\frac{-\Delta G}{z \cdot F} = U_{\Delta G} \quad \text{Gl. 4.12}$$

Daraus folgt für die Elektrolyse, dass bei einem Betrieb zwischen der thermoneutralen und der reversiblen Zellspannung, die Wasserspaltung endotherm abläuft. Die Differenz bis zur thermoneutralen Spannung ist mit zusätzlicher Wärmezufuhr zu decken. Bei einem Betrieb auf der thermoneutralen Spannung läuft die Reaktion autotherm und oberhalb der thermoneutralen Spannung exotherm ab. Abbildung 4.7 stellt die genannten Betriebsbereiche bei der Elektrolyse im Diagramm dar.

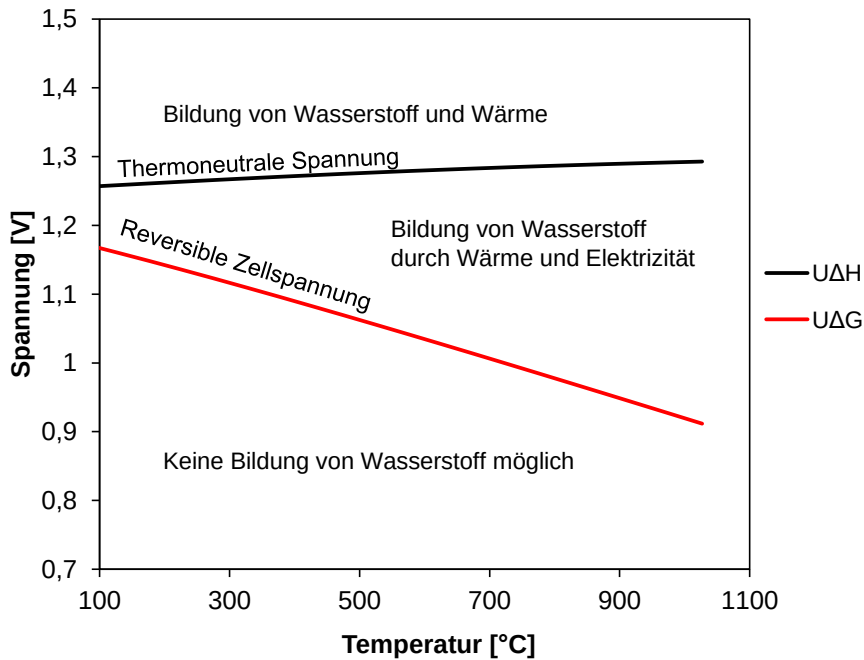


Abbildung 4.7: Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur nach [43]

Das sich zwischen den beiden Elektroden aufbauende elektrische Potential wird bei offenem Stromkreis als Leerlaufspannung (englisch: open-circuit voltage, OCV) bezeichnet. Im idealen Fall entspricht diese Spannung der Nernstspannung nach Gleichung Gl. 4.13. Die Nernstspannung berechnet eine konzentrationsabhängige Spannung, die einen von den Standardbedingungen abweichenden Zustand berücksichtigt. Dabei entspricht p_i dem Partialdruck des jeweiligen Reaktionspartners, der auf den Standarddruck p^0 bezogen wird und ν_i dem stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung. Der stöchiometrische Koeffizient ist für Produkte positiv und für Edukte negativ.

$$U_N = U_{\Delta G} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad \text{Gl. 4.13}$$

Findet ein Elektronenfluss über den äußeren Stromkreis statt, kommt es zu diversen Spannungsverlusten. Zum einen treten Spannungsverluste aufgrund des Ladungsdurchtritts der Elektronen auf ($\Delta U_{Akt,B}$ & $\Delta U_{Akt,L}$), die auch als Aktivierungsüberspannung bezeichnet werden. Zum anderen reduzieren ohmsche Verluste ΔU_{Ohm} die Zellspannung. Bei sehr hohen Stromflüssen kommt es aufgrund von Stofftransportlimitierungen durch die Elektroden zu den Spannungsverlusten $\Delta U_{Trans,B}$ und $\Delta U_{Trans,L}$.

Unter Berücksichtigung der aufgeführten Überspannungen ist die Zellspannung wie folgt beschrieben:

$$U_Z = U_N - (\Delta U_{Ohm} + \Delta U_{Akt,B} + \Delta U_{Akt,L} + \Delta U_{Trans,B} + \Delta U_{Trans,L}) \quad \text{Gl. 4.14}$$

Abbildung 4.8 stellt eine Stromdichte-Spannungskennlinie für beide Betriebsmodi dar.

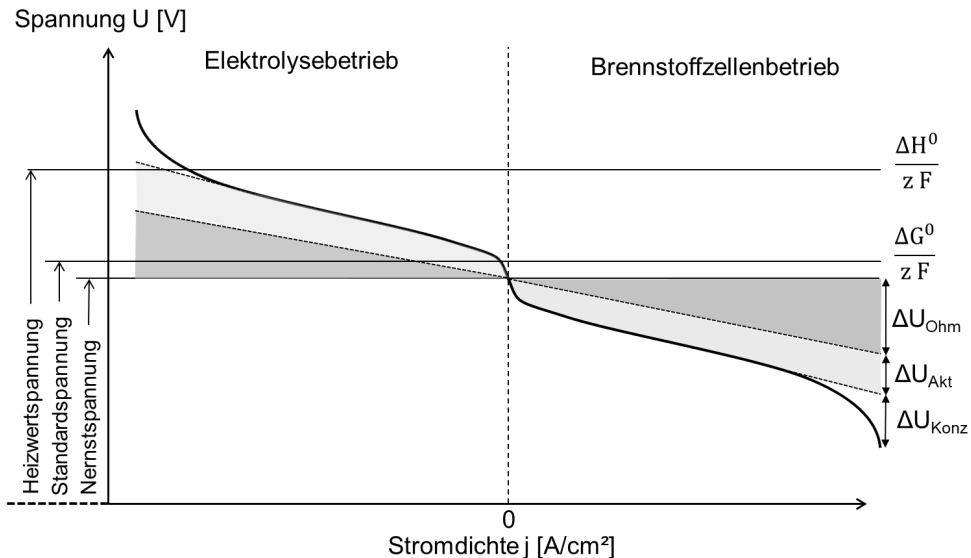


Abbildung 4.8: Mögliche auftretende Spannungsverluste von elektrochemischen Zellen [43]

Die Verluste durch eine Aktivierungsüberspannung sind stark temperaturabhängig und können bereits bei kleinen Stromdichten auftreten. Die Kinetik der elektrochemischen Reaktion ist bedingt durch die hohe Betriebstemperatur von über 700 °C so schnell, dass die Aktivierungsüberspannung für Festoxidzellen eine untergeordnete Rolle spielt. Der anschließende lineare Verlauf ist durch ohmsche Verluste dominiert. Bei weiter ansteigender Stromdichte steigt der Umsatz an der Drei-Phasen-Grenze. Die Gase müssen je nach Betriebsfall aus dem Gasraum durch die poröse Elektrode hin zur Drei-Phasen-Grenze diffundieren oder entgegengesetzt. Ist die diffundierte Gasmenge geringer als der Reaktionsumsatz, bricht die Zellspannung wegen der Unterversorgung ein. Dies tritt vor allem bei sehr hohen Umsätzen oder bei einer örtlichen Gasverarmung auf.

Diese Arbeit verwendet zwei unterschiedliche Ansätze zur Berechnung der Zellspannung: zum einen die detaillierte Berechnung der oben aufgeführten einzelnen Überspannungsverluste und zum anderen die Berechnung über einen flächenspezifischen Widerstandskoeffizienten (englisch: Area Specific Resistance, ASR).

Für die Untersuchung, ob der spätere Betriebspunkt eine mögliche Nickeloxidation hervorruft, ist Kenntnis über die einzelnen Überspannungen erforderlich. Die Spannungsverluste sind daher zu analysieren, um Aussagen über die Gleichgewichtsreaktionen treffen zu können. Das verwendete Überspannungsmodell aus [138] berücksichtigt die Aktivierungsüberspannung, die ohmschen Verluste und die Konzentrationsüberspannungen. Bei dem Modell handelt es sich um ein 0D-Modell. Durch die Implementierung des Modells in alle Kaskadeneinheiten erfolgt die Berechnung an diskreten Punkten. Die Kaskadenstruktur ermöglicht so die eindimensionale Auflösung der Spannungsverluste in Strömungsrichtung. Da eine konstante Zellspannung auf dem gesamten Zellbereich anzunehmen ist, erlaubt das Modell eine örtliche Auflösung der Stromdichte und auch die des Gasumsatzes.

Der Ladungsdurchtritt, der die Aktivierungsüberspannung beeinflusst, hängt von den verwendeten Elektroden- und Elektrolytmaterialien, der Temperatur und den

Reaktionspartnern ab. Die Aktivierungsüberspannung ist mit der Butler-Volmer-Gleichung berechenbar.

$$j = j_{0,El} \cdot \left[\exp\left(\alpha_{El} \frac{z \cdot F \cdot \Delta U_{Akt,El}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-(1 - \alpha_{El}) \frac{z \cdot F \cdot \Delta U_{Akt,El}}{R \cdot T}\right) \right] \quad \text{Gl. 4.15}$$

Der ohmsche Verlust besteht aus der Summe der flächenspezifischen Einzelwiderstände und ist proportional zur Stromdichte.

$$\Delta U_{Ohm} = j \cdot \sum_k R_k = j \cdot R_{Ohm} \quad \text{Gl. 4.16}$$

Zusätzlich verursachen Stofftransportlimitierungen Spannungsverluste, die über die folgenden Gleichungen berechenbar sind. Der Spannungsverlust der Brenngasseite erfolgt mit:

$$\Delta U_{Trans,B} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{H_2} O_B^{TPB} \cdot p_{H_{2,B}}}{p_{H_2} O_B \cdot p_{H_{2,B}}^{TPB}}\right) \quad \text{Gl. 4.17}$$

Der Spannungsverlust auf der Luftseite ist bestimmbar mit:

$$\Delta U_{Trans,L} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{O_{2,L}}}{p_{O_{2,L}}^{TPB}}\right) \quad \text{Gl. 4.18}$$

Für die Berechnung der Partialdrücke an der Drei-Phasen-Grenze wird auf den Anhang 10.7 verwiesen.

Die Verwendung des ASR ermöglicht eine einfachere Berechnung der Zellspannung. Der verwendete ASR ist temperaturabhängig. Dadurch lassen sich experimentell ermittelte Kennlinien sowohl für den Brennstoffzellenbetrieb als auch für die Elektrolyse durch das Modell nachbilden. Der Ansatz wird für die Simulation auf der Systemebene verwendet und benötigt einen reduzierten Rechenaufwand, da die einzelnen Spannungsverluste in einem flächenspezifischen Widerstand nach Gleichung Gl. 4.19 zusammengefasst sind. Die Zellspannung lässt sich damit nach Gl. 4.20 berechnen.

$$ASR = A_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \quad \text{Gl. 4.19}$$

$$U_Z = U_N - (ASR \cdot j) \quad \text{Gl. 4.20}$$

4.2.2 Chemische Reaktionen

Wasserstoffverbrennung

Im Nachbrenner findet die Verbrennung des nicht umgesetzten Wasserstoffs statt. Um einen nahezu vollständigen Umsatz auch bei niedrigen Eintrittstemperaturen zu gewährleisten, befindet sich im Nachbrenner ein heterogener Katalysator. Der Katalysator erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Wasserstoffverbrennung aus Gl. 4.21 dadurch, dass er die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion absenkt [139, S. 269].



Die Reaktion bricht die Bindungen des molekularen Wasserstoffs und Sauerstoffs auf und diese gehen dann miteinander eine neue Bindung als Wasserdampf ein. Die Bindung liegt auf einem niedrigeren Energieniveau, die restliche Energiemenge wird in Wärme umgewandelt. Die freiwerdende maximal nutzbare Wärmemenge wird als Heizwert H_i bezeichnet. Bei anschließender Kondensation des produzierten Wasserdampfs wird zusätzlich die Kondensationsenthalpie $\Delta_K H$ durch Wechsel des Aggregatzustands frei. Heizwert und Kondensationsenthalpie bilden aufaddiert den Brennwert H_S .

Nickeloxidation

Die sich auf der Brenngasseite befindliche Nickelelektrode kann mit Sauerstoff oder Wasserdampf zu Nickeloxid reagieren. Die Nickeloxidation mit Sauerstoff (nach Gleichung Gl. 4.22) tritt beispielsweise auf, wenn Sauerstoff von der Luftseite auf die Brenngasseite durch interne Leckagen gelangt.



Eine Nickeloxidbildung mit Wasserdampf nach Gleichung Gl. 4.23 ist für den vorliegenden Fall wahrscheinlicher. Wasserdampf ist auf der Brenngasseite per se vorhanden: bei der Elektrolyse als Edukt und im Brennstoffzellenbetrieb als Produkt.



Die Aktivität lässt sich unter der Annahme eines idealen Gases über den Partialdruck bestimmen, wobei die Partialdrücke der festen Phase zu eins gesetzt werden können. Das Gleichgewicht der Reaktion ist in Gleichung Gl. 4.24 dargestellt. Die Gibbs-Energie ΔG für Nickel und Nickeloxid sind aus [140, S. 1198, 1213] entnommen.

$$K_{O_2} = \frac{k_f}{k_r} = \frac{a_{NiO}}{a_{Ni} \cdot \sqrt{a_{O_2}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{mit O_2}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 4.24}$$

Liegt der Sauerstoffpartialdruck im Betrieb oberhalb des Sauerstoffpartialdrucks aus Gleichung Gl. 4.24, ist die Nickeloxidbildung bevorzugt. Analog ist auch mit dem Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck vorzugehen, der über Gleichung Gl. 4.25 berechenbar ist.

$$K_{H_2O} = \frac{k_f}{k_r} = \frac{a_{NiO} \cdot a_{H_2}}{a_{Ni} \cdot a_{H_2O}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{mit H_2O}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 4.25}$$

Die Berechnung der thermochemischen Gleichgewichte erfolgt mit den Gleichungen nach [141, S. 94, 100]:

$$\log(a_{O_2})_{Ni-NiO} = 8,96 - \frac{24430K}{T} \quad \text{Gl. 4.26}$$

$$\log(a_{O_2})_{H_2-H_2O} = 2 \log\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right) - \frac{26000K}{T} + 5,94 \quad \text{Gl. 4.27}$$

Die beschriebenen Gleichungen sind in [142, S. 40] und in [143] zur Berechnung der Nickeloxidation ebenfalls angewendet.

4.2.3 Wärmeübertragung

Im rSOC-System treten in Abhängigkeit von der Komponente unterschiedliche Formen der Wärmeübertragung auf, die im nachfolgenden beschrieben sind.

Wärmeübertragung durch Konvektion

Das Medium strömt durch die Komponente, dabei kommt es zum Kontakt mit den Komponentenoberflächen. Die Wärmeübertragung zwischen dem strömenden Medium und der Wand erfolgt über erzwungene Konvektion nach Gl. 4.28.

$$\dot{Q}_{\text{Konvektion}} = k \cdot A \cdot dT_{\log} \quad \text{Gl. 4.28}$$

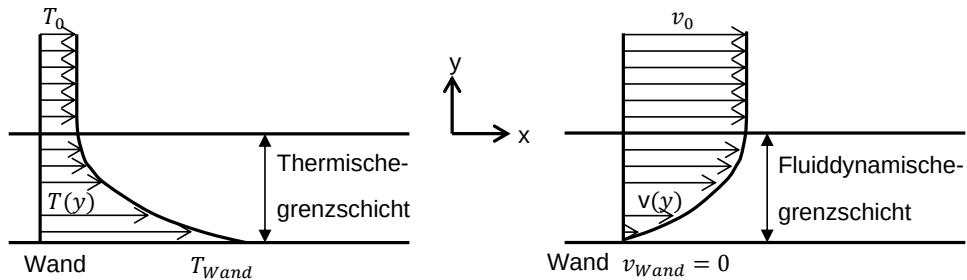


Abbildung 4.9: Vollausgebildete Temperatur- und Strömungsgrenzschicht bei erzwungener Konvektion in x-Achsenrichtung an einer Wand

Dabei bilden sich nach Abbildung 4.9 ein Temperatur- und ein Strömungsprofil aus. Um die Wärmeübertragung vom Fluid auf den Festkörper zu ermitteln, ist der Wärmeübergangskoeffizient α zu bestimmen. Der konvektive Wärmeübergang ist über die Nußelt-Zahl Nu beschreibbar, die dem Verhältnis von der konvektiven Wärmeübertragung zu der reinen Wärmeleitung λ entspricht.

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_h} \quad \text{Gl. 4.29}$$

In Abhängigkeit des vorliegenden Anwendungsfalls, ist die Nußelt-Zahl über eine sogenannte Nußelt-Korrelation bestimmbar. Bei einer laminaren Rohrströmung wird die Korrelation aus Gl. 4.29 verwendet. [144, Ga 1-2]

$$Nu_{\text{laminar}} = \left(3,66^3 + 0,7^3 + \left(1,615 \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{\frac{1}{3}} - 0,7 \right)^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 4.30}$$

Eine laminare Strömung liegt bis zu einer Reynolds-Zahl von 2.300 vor. Die Berechnung der Reynolds-Zahl Re , der Prandtl-Zahl Pr sowie die des hydraulischen Durchmessers d_h ist im Anhang 10.2 aufgeführt. Für eine turbulente Strömung ($Re > 10.000$) ist die folgende Gleichung verwendbar: [144, Ga 5]

$$Nu_{turbulent} = \frac{\left(\frac{\xi}{8}\right) \cdot Re \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} \cdot \left(1 + \left(\frac{d_h}{L}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \quad \text{Gl. 4.31}$$

Dabei wird ξ nach Gleichung Gl. 4.32 berechnet.

$$\xi = (1,8 \cdot \log_{10} Re - 1,5)^{-2} \quad \text{Gl. 4.32}$$

Der Übergangsbereich, der zwischen einer Reynolds-Zahl von 2.300 und 10.000 liegt, wird über die folgende Interpolation zwischen dem laminaren und dem turbulenten Bereich berechnet. [144, Ga 5]

$$Nu_m = (1 - \gamma) \cdot Nu_{laminar} + \gamma \cdot Nu_{turbulent} \quad \text{Gl. 4.33}$$

Dabei ist Gamma γ der Intermittenzfaktor, wobei $\gamma = 0$ eine dauerhaft laminare Strömung und $\gamma = 1$ eine dauerhaft turbulente Strömung darstellt.

$$\gamma = \frac{Re - 2.300}{10.000 - 2.300} \quad \text{Gl. 4.34}$$

Die Berechnung der Medienaustrittstemperatur erfolgt nach Erhalt des Wärmeübergangskoeffizienten über die dimensionslose Kennzahl NTU .

$$NTU = \frac{k \cdot A}{\dot{m} \cdot cp} \quad \text{Gl. 4.35}$$

Die Kennzahl beruht auf der Annahme der Energieerhaltung und lässt sich aus Gl. 4.28 und der folgenden Gleichung herleiten:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot cp \cdot dT \quad \text{Gl. 4.36}$$

Die verfahrenstechnische Modellumsetzung aus Kapitel 4.1.1 verwendet Rührkesselreaktoren. Bei Annahme eines einseitigen idealen Rührkesselreaktors bedeutet dies eine homogene Vermischung und Wärmeleitung in Strömungsrichtung und quer zur Strömungsrichtung auf der Rührkesselseite. Für einseitige Rührkesselreaktoren folgt die Gleichung Gl. 4.37 mit der dimensionslosen Temperaturänderung P_1 und dem Wärmekapazitätsstromverhältnis R_1 : [144, Ca 7]

$$\frac{1}{P_1} = R_1 + \frac{1}{1 - e^{(-NTU)}} \quad \text{Gl. 4.37}$$

Die Wandtemperatur kann bei sehr kleinen Kaskadenlängen für eine Kaskade als konstant angenommen werden. Die Gleichung ist dann zu vereinfachen, da sich darüber hinaus der Festkörper mit konstanter Wandtemperatur wie ein Fluid mit unendlich hohem Wärmekapazitätsstrom verhält. Demnach läuft das Wärmekapazitätsstromverhältnis R_1 gegen 0, woraus folgt:

$$P_1 = 1 - e^{(-NTU)} \quad \text{Gl. 4.38}$$

Die Austrittstemperatur ist nach Umformung der dimensionslosen Temperaturänderung P_1 bestimmbar:

$$T_{aus} = T_{ein} - P_1 \cdot (T_{ein} - T_{Wand}) \quad \text{Gl. 4.39}$$

Im Vergleich zur integralen Lösung der Austrittstemperatur nach Gl. 4.40 ist die Austrittstemperatur über den NTU-Ansatz bereits mit wenigen Kaskaden (<10) stabil (Abbildung 4.10). Die integrative Lösung benötigt dahingegen deutlich mehr Kaskaden (>30), um eine stabile Austrittstemperatur zu berechnen. Die Rechenzeit erhöht sich mit steigender Kaskadenanzahl.

$$T_{aus} = \int \frac{Q}{m \cdot c_p} dt \quad \text{Gl. 4.40}$$

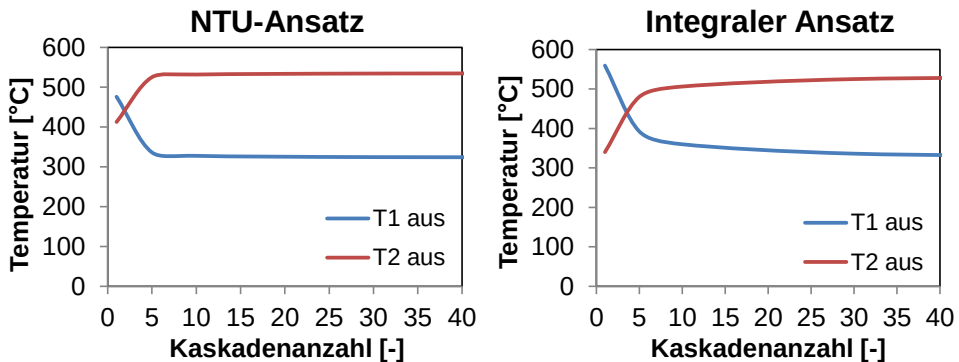


Abbildung 4.10: Vergleich der erforderlichen Kaskadenanzahl zwischen der integrativen Lösung und der Lösung über den NTU-Ansatz

Wärmeübertragung durch Strahlung

Zwischen den einzelnen Komponenten kann Wärmeübertragung durch Strahlung auftreten. Die übertragende Wärmemenge mittels Strahlung hängt vom Emissionsgrad ε , der Oberfläche A des abstrahlenden Körpers und den Temperaturen der beiden Körper ab. Dabei berücksichtigt die Stefan-Boltzmann-Konstante σ das Verhältnis zwischen abgestrahlter Leistung und Temperatur. [144, Ka 6]

$$\dot{Q}_{12 \text{ Strahlung}} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{Gl. 4.41}$$

Schematisch ist die Wärmeübertragung durch Strahlung in Abbildung 4.11 dargestellt.

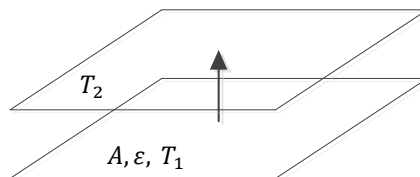


Abbildung 4.11: Wärmeübertragung zwischen zwei Platten durch Wärmestrahlung

Wärmeübertragung durch Leitung

Im Festkörper erfolgt die Wärmeübertragung durch Leitung. Dabei sind die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers λ und die Querschnittsfläche A nach folgender Gleichung berücksichtigt: [144, Ea 1]

$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \quad \text{Gl. 4.42}$$

Die Beziehung ist gültig für ebene Wände, Zylinder und Kugeln. Abbildung 4.12 stellt den Wärmedurchgang von Medium 1 an Medium 2 mittels Wärmeleitung durch die Wand dar.

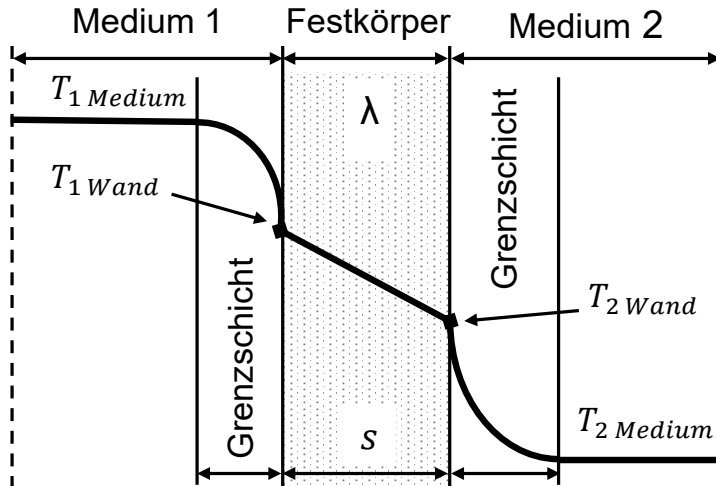


Abbildung 4.12: Wärmeübertragung zwischen zwei Medien mittels Wärmeleitung in der Wand

Für die Wärmeleitung ist die Wärmeleitfähigkeit λ , die Wanddicke s sowie die Übertragungsfläche A relevant.

4.2.4 Verdampfung

Der Wasserdampf ist das Edukt für die Elektrolyse und wird im System aus flüssigem Wasser erzeugt. Ausgehend von der Flüssigphase geht das Fluid zunächst in die Nassdampfphase und von dort aus in die Gasphase über. Das Modell muss die unterschiedlichen Phasen berücksichtigen. Der vorliegende Zustand ist über den örtlichen Dampfgehalt bestimmbar [144, Hba 1]:

$$x = \frac{m_{\text{H}_2\text{O dampf}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. 4.43}$$

Zur Berechnung des Dampfgehalts muss die örtlich vorliegende Dampf- und Flüssigmenge bekannt sein. Die Berechnung des Dampfanteils erfolgt über die Dampfdruckgleichung nach Wagner in der folgenden Form:

$$\ln\left(\frac{p_s}{p_k}\right) = \frac{1}{\vartheta} [a_1(1 - \vartheta)^{n_1} + a_2(1 - \vartheta)^{n_2} + a_3(1 - \vartheta)^{n_3} + \dots] \quad \text{Gl. 4.44}$$

mit

$$\vartheta = \frac{T}{T_k} \quad \text{Gl. 4.45}$$

Die Koeffizienten sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Koeffizienten der Wagner-Dampfdruckgleichung [145, S. 202]

$a_1 = -7,85951783$	$n_1 = 1,0$	$a_4 = 22,6807411$	$n_4 = 3,5$
$a_2 = 1,84408259$	$n_2 = 1,5$	$a_5 = -15,9618719$	$n_5 = 4,0$
$a_3 = -11,7866497$	$n_3 = 3,0$	$a_6 = 1,80122502$	$n_6 = 7,5$

Der Eintrittszustand kann in der Flüssig-, Nassdampf- oder Gasphase liegen. Für das Nassdampfgebiet werden die im folgendem beschriebenen Nußelt-Korrelationen verwendet. Für das laminare Strömungssieden in rohrähnlichen Strömungsquerschnitten gilt ($Re < 2.000$) [144, Hba]:

$$Nu_{laminar} = \frac{3,66^3 + \frac{2}{3} 1,61^3 \cdot Pe \cdot \frac{d}{L} \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_w}\right)^{0,14}}{\left(3,66^3 + 1,61^3 \cdot Pe \cdot \frac{d}{L}\right)^{\frac{2}{3}}} \quad \text{Gl. 4.46}$$

Im turbulenten Bereich ($Re > 100.000$) gilt die folgende Korrelation:

$$Nu_{turbulent} = \left[\frac{\frac{\xi}{8}}{1 + 12,7 \sqrt{\frac{\xi}{8} \cdot \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}} \cdot \left(1 + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{d}{L}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \cdot \left(\frac{Pr}{Pr_w}\right)^{0,14} \right] \cdot Pe \quad \text{Gl. 4.47}$$

wobei der Widerstandsbeiwert ξ mit Gl. 4.48 berechnet wird.

$$\xi = (0,79 \ln Re - 1,64)^{-2} \quad \text{Gl. 4.48}$$

Die Berechnung der Péclet-Zahl Pe und der Prandtl-Zahl Pr ist im Anhang 10.2 aufgeführt. Im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung wurde der Ansatz aus Gl. 4.33 verwendet. Außerdem ist der Energieaufwand für die Phasenumwandlung nach Gleichung Gl. 4.49 zu berücksichtigen.

$$\dot{Q}_{ND} = \Delta x \cdot \dot{n} \cdot h_v \quad \text{Gl. 4.49}$$

Dabei entspricht Δx dem Stoffmengenanteil, der in der Kaskadeneinheit umgewandelt wird. Das Modell differenziert dabei zwischen den folgenden unterschiedlichen Fällen:

Fall 1: Der Eintritt in die Kaskadeneinheit ist flüssig. Zunächst wird in Abhängigkeit des vorliegenden Drucks die Siedetemperatur bestimmt. Anschließend wird die Austrittstemperatur mit den Gleichungen aus Kapitel 4.2.3 für einphasige Medien bestimmt. Danach wird geprüft, ob die Siedetemperatur erreicht worden ist. Liegt die Austrittstemperatur unterhalb der Siedetemperatur, bleibt das Wasser flüssig. Die Berechnung wird beendet und die Ergebnisse werden ausgegeben. Andernfalls wird berechnet, wie viel von der Übertragungsfläche zur Erreichung der Siedetemperatur notwendig ist. Im anschließenden restlichen Bereich der Kaskadeneinheit liegt Nassdampf vor, die in diesem Kapitel beschriebenen Nußelt-Korrelationen kommen zum Einsatz. Das Modell ist so aufgebaut, dass auch zwei Phasenwechsel innerhalb einer Kaskadeneinheit stattfinden können. Dies tritt auf,

wenn die Kaskadierung sehr grob ist. Der Übergang von der Flüssigphase in das Nassdampfgebiet und vom Nassdampfgebiet in die Gasphase kann dann in einer Kaskadeneinheit vorliegen. Die Gasphase wiederum ist einphasig, weshalb dort die Nußelt-Korrelationen aus Kapitel 4.2.3 zum Einsatz kommen.

Fall 2: Im zweiten Fall tritt bereits Nassdampf in die Kaskadeneinheit ein. Daher werden die Nußelt-Korrelationen aus diesem Kapitel verwendet. Abschließend wird geprüft, welcher Dampfanteil am Austritt der Kaskadeneinheit vorhanden ist. Liegt der Dampfanteil noch im Nassdampfgebiet, werden die Ergebnisse ausgegeben. Ist die Verdampfung am Austritt bereits vollständig abgeschlossen, teilt sich die Kaskadeneinheit wie im Fall 1 auf.

Fall 3: Der Eintritt ist bereits gasförmig, der Wasserdampf wird weiter überhitzt. Die Nußelt-Korrelationen aus Kapitel 4.2.3 kommen zum Einsatz.

4.2.5 Kondensation

Innerhalb des rSOC-Systems kommt es in einigen Komponenten zur Wasserdampfkondensation (u. a. im Economiser und im Kondensator). Die Flüssig- und die Gasphase sind dann über den Dichteunterschied voneinander trennbar. Kommt es in einer Komponente zur Kondensation, ändert sich die Wärmeübertragung in der Komponente, was im Modell zu berücksichtigen ist. Ebenfalls ist analog zur Verdampfung aus Kapitel 4.2.4 die Phasenumwandlung auch energetisch zu berücksichtigen.

Das Modell prüft zunächst, ob am Eingang der Kaskadeneinheit bereits eine Flüssigphase vorliegt. Die Flüssigphase ist über den Partialdruck nach Gleichung Gl. 4.50 bestimmbar.

$$x_{s\ H_2O} = \frac{p_{s\ H_2O}}{p_{H_2O}} \quad \text{Gl. 4.50}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient bei Kondensation kann nach Carpenter & Colburn über Gleichung Gl. 4.51 bestimmt werden.

$$\alpha_m = 0,023 \cdot \frac{\lambda_F}{\eta_F} \cdot \dot{m}_D \cdot \sqrt{Pr_F \cdot \frac{\rho_F}{\rho_D} \cdot \xi} \quad \text{Gl. 4.51}$$

Der Widerstandbeiwert ξ ist abhängig von der Reynolds-Zahl und so zu berechnen, als ob kein Kondensat im Rohr sei.

$$\xi = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re_D}} \quad \text{Gl. 4.52}$$

Die Berechnung der Austrittstemperatur bei Kondensation erfolgt im Anschluss iterativ. Über die gemittelten Stoffdaten ist die übertragende Wärmemenge nach Gleichung Gl. 4.53 berechenbar.

$$\dot{Q} = (\dot{n}_{ges_{gas}} \cdot c p_{ges_{mittel}} \cdot \Delta T) + (\dot{n}_{H_2O_{flüssig}} \cdot h_{kond}) \quad \text{Gl. 4.53}$$

Das erarbeitete Modell differenziert folgende Zustände:

Fall 1: Innerhalb der Kaskadeneinheit findet keine Kondensation statt. Die Berechnung erfolgt durch das einphasige Modell aus Kapitel 4.2.3.

Fall 2: Kondensation findet innerhalb der Kaskadeneinheit statt. Zur Prüfung wird dabei zunächst angenommen, dass keine Kondensation in der Kaskadeneinheit stattfindet. Anschließend wird geprüft, ob die Gasaustrittstemperatur unterhalb der Taupunkttemperatur liegt. Die Taupunkttemperatur wird über den Sättigungspartialdruck nach Gleichung Gl. 4.44 bestimmt. Ist dies der Fall, findet Kondensation im Abschnitt statt. Die notwendige Wärmeübertragungsfläche zur Abkühlung bis auf Taupunkttemperatur wird berechnet und von der Gesamtfläche abgezogen. An der verbleibenden Fläche findet Kondensation statt, dabei ist der Wärmeübergangskoeffizient nach Gleichung Gl. 4.51 berechenbar.

Fall 3: Der eintretende Gasstrom kondensiert bereits. Im gesamten Berechnungsabschnitt findet daher Kondensation statt. Die in diesem Kapitel beschriebenen Gleichungen werden verwendet.

4.2.6 Druck

Im rSOC-System kommt es sowohl zur Druckverringerung als auch zur Druckerhöhung. Die zur Modellierung relevanten Grundlagen sind in den folgenden Unterkapiteln aufgeführt.

4.2.6.1 Druckverringerung

Systemrelevante Druckverluste treten in den Strömungskanälen und im Netz auf der Brenngasseite im Festoxidzellstapel auf. Diese sind im folgendem dargestellt. Zusätzlich erfolgt die Beschreibung von Ejektoren, die Medien durch eine Druckverringerung ansaugen können.

Druckverlust im Strömungskanal

Durch Dissipation an den Wänden und im Gas treten Druckverluste in der Strömung auf, die zu berücksichtigen sind. Die Druckverluste sind für Strömungskanäle über die Darcy-Weisbach-Gleichung nach Gleichung Gl. 4.54 bestimmbar [146].

$$\Delta p_v = \xi \cdot \frac{l}{d_h} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot u^2 \quad \text{Gl. 4.54}$$

Der Druckverlust hängt geometrisch von der Kanallänge l , dem hydraulischen Durchmesser d_h und dem Widerstandsbeiwert ξ ab. Vom Medium fließt die Dichte ρ in die Berechnung ein. Dabei geht die Strömungsgeschwindigkeit u quadratisch in die Berechnung ein.

Der Widerstandsbeiwert ξ richtet sich nach der Strömungsform und der Strömungsquerschnittsgeometrie. Bei laminarer Strömung ($Re < 2.300$) wird der Widerstandsbeiwert nach Gleichung Gl. 4.55 bestimmt. Der Druckverlustbeiwert φ berücksichtigt die Querschnittsgeometrie. Für kreisförmige Querschnitte entspricht dieser eins und für quadratische Querschnitte 0,89 [144, Lab 5].

$$\xi = \varphi \cdot \frac{64}{Re} \quad \text{Gl. 4.55}$$

Bei turbulenter Strömung ($Re < 10^5$) ist der Widerstandsbeiwert nach Blasius bestimmbar (Gl. 4.56).

$$\xi = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re}} \quad \text{Gl. 4.56}$$

Für turbulente Strömungen mit Reynolds-Zahlen zwischen 10^5 und $5 \cdot 10^7$ wird die Gleichung Gl. 4.57 nach Filonenko verwendet. [144, Lab 1]

$$\frac{1}{\sqrt{\xi}} = -1,819 \cdot \lg(Re) - 1,64 \quad \text{Gl. 4.57}$$

Druckverlust im Netz

In den Festoxidzellen ist auf der Brenngasseite ein feines Nickelnetz (Maschenweite 1,25 mm) eingebaut. Die dadurch entstehenden Druckverluste können über den oben beschriebenen Ansatz nach Gleichung Gl. 4.54 nicht hinreichend genau bestimmt werden. Für diesen Fall wird der Darcy-Forchheimer-Ansatz aus Gl. 4.58 [147, S. 417] herangezogen. Der Ansatz bestimmt den Druckverlust in feinen Netzen, porösen Medien und Schüttungen.

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{\eta}{K} \cdot u + \frac{\rho}{k_2} \cdot u^2 \quad \text{Gl. 4.58}$$

In die Gleichung fließt die dynamische Viskosität η und die Dichte ρ des strömenden Fluids ein. Die beiden Koeffizienten K und k_2 sind vom jeweiligen Netz abhängig und experimentell zu bestimmen, wobei K die Permeabilität des Netzes und k_2 den nicht-darcyschen Permeabilitätskoeffizienten darstellt. Zusätzlich fließt die Strömungslänge x mit in die Berechnung ein.

Ejektoren

Ejektoren fördern Medien über einen Primärstrom. Der Ejektor erzeugt mittels Impulsaustausch einen Unterdruck zum Sekundärmedium, der sich zum Ansaugen des Sekundärmediums eignet. Der Druck des Primärmediums ist dabei größer als der des Sekundärmediums. Ejektoren bestehen aus einer Ansaugkammer, einer Mischkammer und einem Diffusor (nach Abbildung 4.13).

Das Primärmedium gelangt über eine Düse in die Saugkammer. Gemäß der Kontinuitätsgleichung erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit durch den verringerten Querschnitt in der Düse. Dadurch steigt nach der Bernoulli-Gleichung der dynamische Druck an und der statische Druck sinkt ab. Sobald der statische Druck unterhalb dem des Sekundärmediums liegt strömt das Sekundärmedium in den Ejektor. In der Mischkammer vermischen sich beide Stoffströme. Im Anschluss wandelt der Diffusor die kinetische Energie in einem statischen Druck um.

Außerdem ist der Druckverlauf der beiden Gasströme in Abbildung 4.13 dargestellt. Der Primärdruck fällt im Düsenquerschnitt stark ab. Der geförderte Sekundärmassenstrom verläuft unstetig zum Primärdruck. In der Mischkammer gleichen sich die beiden Drücke an. Der Diffusor hebt den Druck im Anschluss an.

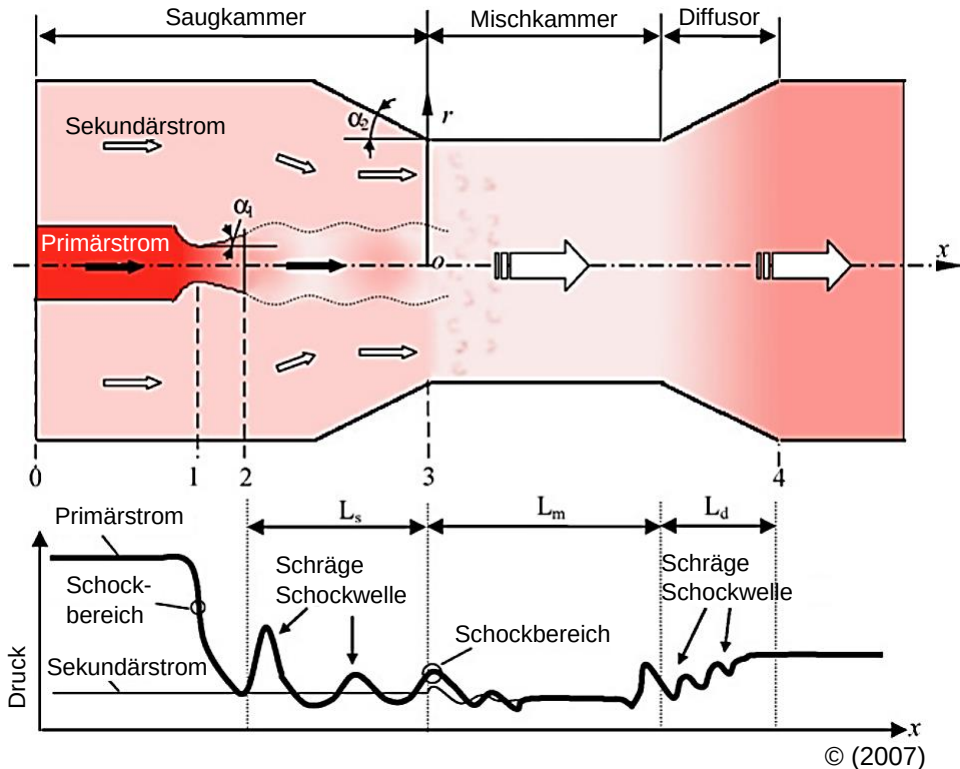


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung und Druckverteilung eines Ejektors [148]

Das Betriebsverhalten lässt sich nach Abbildung 4.14 in drei Bereiche aufteilen. Bei einem geringen Primärdruck fällt der Druck in der Ansaugkammer nicht weit genug ab. Der Druck ist dann dort höher als in der Sekundärleitung. Es kommt zur sogenannten Rückströmung, das Primärmedium strömt in die Sekundärleitung. Im nächsten Bereich, dem unterkritischen Betriebsbereich, findet die Förderung des Sekundärmediums statt. Der Druck in der Mischkammer ist dort geringer als der Druck in der Sekundärleitung. Der Bereich wird bis zum kritischen Druck aufrechterhalten. Der kritische Druck trennt den unterkritischen Betriebsbereich vom kritischen Betriebsbereich. Unmittelbar nach dem kritischen Druck fällt der Sekundärmassestrom zunächst stark ab. Anschließend flacht die Kurve ab und stabilisiert sich. In der Literatur wird daher empfohlen, den Ejektor im kritischen Bereich zu betreiben, da das Betriebsverhalten dort am stabilsten ist. [149, S. 21]

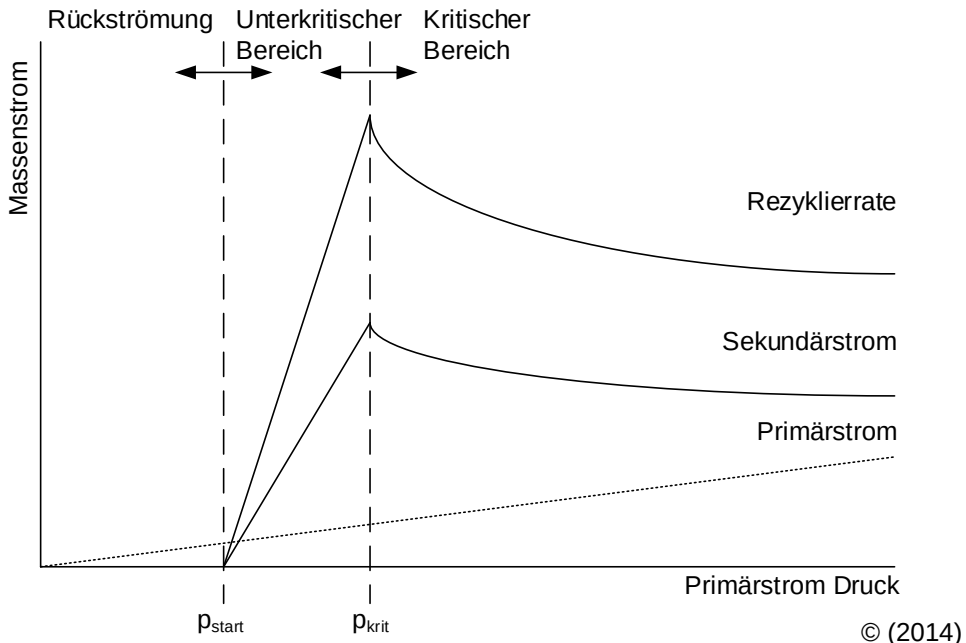


Abbildung 4.14: Massenströme in Abhängigkeit des Primärdrucks. Darstellung der drei Betriebsbereiche des Ejektors [150].

Um das Verhalten des Ejektors nachzubilden, wird das mathematische Modell von Zhu et. al verwendet [72]. Das Modell ist unter Berücksichtigung der folgenden Annahmen gültig:

- Ideales Gas
- Stationärer Zustand
- Isentrope Betrachtung
- Adiabats zur Umgebung
- Der Primärstrom expandiert vollständig in der Ansaugkammer
- Die Eintrittsgeschwindigkeit in den Ejektor wird vernachlässigt
- Die Strömungsgrenzschicht in Primärstrom wird vernachlässigt
- Homogene Druck- und Temperaturverteilung im Primär- und Sekundärstrom

Über die Energiebilanz und über die isentropen Strömungsgesetze ist im Bereich von 0 bis 1 (nach Abbildung 4.13) der Primärmassenstrom zu bestimmen. Dieser reversible Prozess besitzt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik eine konstante Entropie, daher handelt es sich um eine isentrope Strömung [151]. Das Strömungsgesetz gilt wie folgt:

$$\frac{T_{\text{pr},1}}{T_{\text{pr},0}} = \left(\frac{\rho_{\text{pr},1}}{\rho_{\text{pr},0}} \right)^{\kappa_{\text{pr}} - 1} = \left(\frac{p_{\text{pr},1}}{p_{\text{pr},0}} \right)^{(\kappa_{\text{pr}} - 1) / \kappa_{\text{pr}}} \quad \text{Gl. 4.59}$$

Dabei entspricht T_{pr} der Primärstromtemperatur, p_{pr} dem Primärstromdruck und ρ_{pr} der Primärstromdichte an der nach Abbildung 4.13 entsprechenden Position. κ_{pr} entspricht dem

Isentropenexponent des Primärstroms. Nach der im Anhang 10.3 aufgeführten Herleitung ist der Primärmassenstrom am Punkt 1 nach Gleichung Gl. 4.60 bestimmbar.

$$\dot{m}_{pr,1} = \rho_{pr,1} \cdot A_t \cdot v_{pr,1} \quad \text{Gl. 4.60}$$

Um den Sekundärmassenstrom zu berechnen, wurde die ungleiche Strömungsgeschwindigkeit des Primärstroms berücksichtigt. Die Ungleichverteilung wird durch eine Strömungsgrenzschicht zwischen dem Sekundärmedium und den Ejektorwänden hervorgerufen (nach Abbildung 4.13 Bereich 2-3). Die Strömungsgeschwindigkeit wird im Modell auch quer zur Strömungsrichtung und dementsprechend in zwei Dimensionen berücksichtigt. Unter der Annahme einer gemittelten Sekundärstromdichte kann der Sekundärmassenstrom nach Gl. 4.61 bestimmt werden.

$$\dot{m}_{s,3} = 2\pi \cdot v_{pr,3} \cdot \rho_s \int_{r_{pr,3}}^{r_3} \left(1 - \frac{r}{r_3}\right)^{1/n_v} \cdot r \cdot dr \quad \text{Gl. 4.61}$$

4.2.6.2 Druckerhöhung

Um das Medium durch das System zu fördern, ist ein Druckgradient zwischen dem Ein- und dem Austritt zu erzeugen. Dabei strömt das Medium in Richtung des Druckgefälles. Die Druckerhöhung kann durch Strömungs- und Verdrängungsmaschinen erfolgen. Aufgrund des hohen Energieaufwands hat die Druckerhöhung von kompressiblen Medien durch Gebläse und Pumpen einen maßgeblichen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad. Die für die Druckerhöhung erforderliche Leistung wird hier über eine isentrope Zustandsänderung bestimmt. Hierfür folgt zunächst die Berechnung der idealen Austrittstemperatur nach Gl. 4.62.

$$\frac{T_{ideal,aus}}{T_{ein}} = \left(\frac{p_{aus}}{p_{ein}}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad \text{Gl. 4.62}$$

Die realen Bedingungen sind dann über den isentropen Wirkungsgrad zu berechnen:

$$\Delta h_{real} = \frac{\Delta h_{ideal}}{\eta_{isen}} = \frac{\int_{T_{ein}}^{T_{ideal,aus}} c_p dT}{\eta_{isen}} \quad \text{Gl. 4.63}$$

Die spezifische technische Arbeit wird mit Gleichung Gl. 4.64 bestimmt. Diese berücksichtigt das druck- und temperaturabhängige Verhalten bei Kompression auch bei hohen Drücken (> 10 bar).

$$w_t^{isentrop} = \frac{\bar{\kappa}}{\bar{\kappa} - 1} \cdot R \cdot T_1 \cdot Z_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\bar{\kappa}-1}{\bar{\kappa}}} - 1 \right] \quad \text{Gl. 4.64}$$

Der Realgasfaktor Z_1 und die Isentropenexponenten sind druck- und temperaturabhängig, diese können aus der Literatur entnommen werden [152, S. 606 & 610]. Durch Mittelung der Isentropenexponenten resultiert der gemittelte Isentropenexponenten $\bar{\kappa}$. Außerdem entspricht Index 1 dem Zustand vor und Index 2 dem Zustand nach der Verdichtung.

Unter Berücksichtigung des mechanischen und elektrischen Wirkungsgrads kann die Aufnahmeleistung der Fördereinheit nach Gl. 4.65 berechnet werden.

$$P_{AC} = \frac{\dot{m} \cdot \Delta h_{real}}{\eta_{mech} \cdot \eta_{el}} = \frac{\dot{n} \cdot w_t^{isentrop}}{\eta_{mech} \cdot \eta_{el}} \quad \text{Gl. 4.65}$$

4.3 Zusammenfassung

Die vorgestellten Modelle basieren auf dem White-Box Ansatz mit Dekomposition. Die verfahrenstechnische Umsetzung verwendet eine Kaskade von Rührkesselreaktoren, um die Ergebnisvariablen (Druck, Temperatur, etc.) örtlich aufzulösen. Die örtliche Auflösung steigt mit der Anzahl der Kaskadeneinheiten. Dabei erfolgt die Bildung der Energiebilanz um den Festkörper in jeder Kaskadeneinheit. Die Rechenzeit konnte über den neu entwickelten Vektor/Matrix-Ansatz auf etwa die Hälfte reduziert werden.

In die beschriebene Modellstruktur fließen technische- und naturwissenschaftliche Grundlagen ein, die für das reale Komponentenverhalten maßgeblich sind. Die Grundlagen umfassen chemische und elektrochemische Kenntnisse, welche beispielsweise die Nickeloxidation der Brenngaselektrode berücksichtigt. Außerdem sind Berechnungsgrundlagen zur Wärmeübertragung mit und ohne Phasenumwandlung berücksichtigt. Die Grundlagen zum Druck berücksichtigen unter anderem den durch das Nickelnetz verursachten Druckverlust.

Die erstellten Modelle sind vor Verwendung zu validieren, was mit experimentellen Untersuchungen erfolgte und im folgenden Kapitel dargestellt ist.

5 Design und Validierung der Systemkomponenten

Die Erforschung eines technisch effizienten rSOC-System erfolgt durch experimentelle Untersuchungen und Computersimulationen. Modelle der geplanten Komponenten stellen das Werkzeug für die Simulationen dar, weshalb sich das Kapitel nach den einzelnen Systemkomponenten gliedert. Jedes Unterkapitel beschreibt das Design, die Modellierung und die Validierung jeweils einer Systemkomponente.

5.1 Wärmeübertrager

Um die in den Stack eintretenden Medien vorzuwärmen, sind im System Wärmeübertrager vorgesehen. Die eingesetzten Wärmeübertrager sind sogenannte Rekuperatoren, die den beiden Medien getrennte Räume bieten. Die Wärmeübertragung erfolgt über einen Festkörper, der die beiden Räume verbindet. Genauer handelt es sich dabei um Plattenwärmeübertrager, die sich im Integrierten Modul befinden. Der Aufbau besteht aus zwei unterschiedlichen Platten, die abwechselnd aufeinandergestapelt werden. In die Platten sind Kanäle eingearbeitet, durch die die Gase strömen. Wie in Abbildung 5.1 ersichtlich, befinden sich vor und hinter den Kanälen sogenannte Manifoldbereiche. Dabei verteilt das Eintrittsmanifold die Gase auf die Kanäle und das Austrittsmanifold bündelt diese wieder.

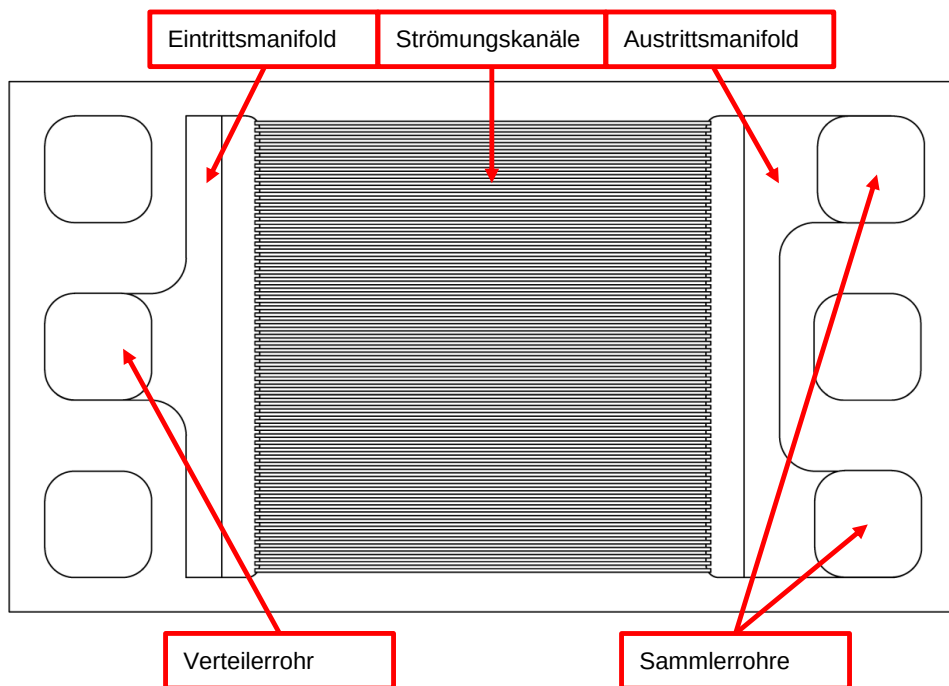


Abbildung 5.1: Draufsicht auf eine Wärmeübertragerplatteneinheit aus dem Integrierten Modul. Die Plattenanzahl variiert dabei in Abhängigkeit vom Anwendungsfall. Der Anwendungsbereich ist jedoch durch den Verteilerrohrquerschnitt limitiert, da dieser sich mit steigender Plattenanzahl nicht vergrößert und so bei größerer Gasmenge größere Druckverluste verursacht.

Die verwendeten Wärmeübertrager sind jeweils von zwei Medien durchströmt (siehe Abbildung 5.2). Die beiden Medien strömen im Wärmeübertrager entweder in die gleiche

Richtung (Gleichstrombetrieb) oder entgegengesetzt (Gegenstrombetrieb). Dabei nähern sich die beiden Medientemperaturen mit durchströmter Wärmeübertragerlänge im Gleichstrombetrieb immer weiter an. Ohne Wärmeverluste und bei identischen Wärmekapazitätsströmen werden im Gleichstrombetrieb mittlere Austrittstemperaturen erreicht, wohingegen im Gegenstrombetrieb angenähert die Eintrittstemperaturen des jeweils anderen Mediums als Austrittstemperaturen erreicht werden können.

Mit sinkender Temperaturdifferenz verringert sich die übertragende Wärmemenge bei sonst gleichen Bedingungen. Das bedeutet, dass im Gegenstrom mit demselben Wärmeübertrager mehr Wärme übertragen werden kann. Aus diesem Grund ist ein Gegenstrom im Wärmeübertrager zu bevorzugen. Die ideale Strömungsführung in den Festoxidzellen ist im Rahmen dieser Arbeit noch zu untersuchen.

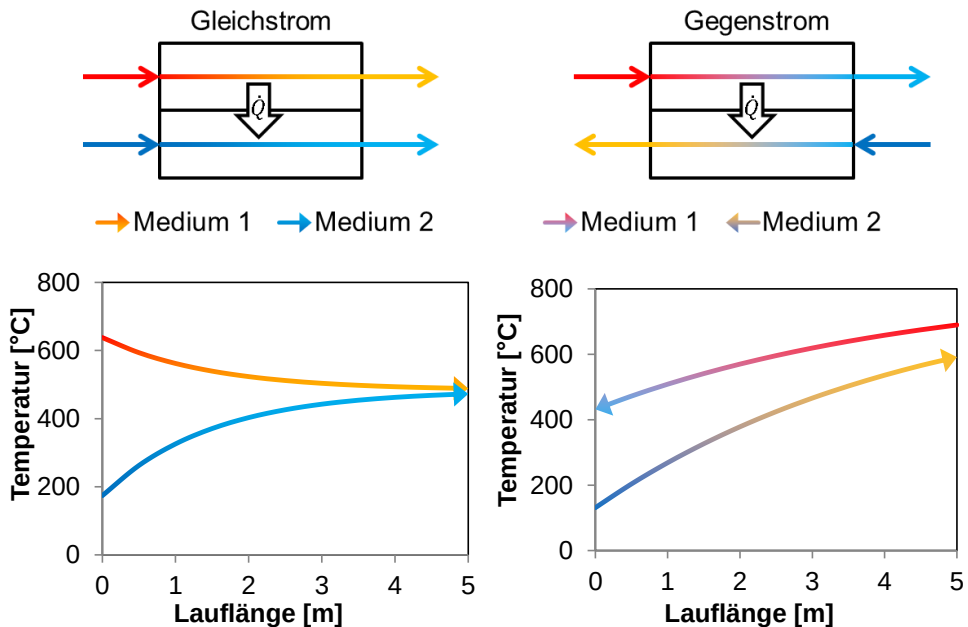


Abbildung 5.2: Einfluss von Gleich- und Gegenstrom auf die Wärmeübertragung

Die Modellierung der Wärmeübertrager erfolgte mit der Modellstruktur aus Kapitel 4.1. Im Modell ist die Wärmeübertragung nach Kapitel 4.2.3 berücksichtigt. Neben der Wärmeübertragung zwischen dem Festkörper und den Gasen findet eine Wärmeübertragung an die Umgebung statt. Der durch den Betrieb verursachte Druckverlust wird im Modell nach Kapitel 4.2.6.1 berechnet. Sofern nicht explizit erwähnt, basieren alle nachfolgenden Modelle auf derselben Modellstruktur. Für alle nachfolgenden Untersuchungsergebnisse liegt die Genauigkeit der in den Experimenten verwendeten Thermoelemente bei $\pm 1,5$ K.

Validierung

Die Validierung erfolgt an experimentellen Ergebnissen für einen Luftvorwärmer im 5 kW - Maßstab. Die Eckdaten des Luftvorwärmers sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Eckdaten des untersuchten Wärmeübertragers

Wärmeübertrager	
Hersteller	Forschungszentrum Jülich GmbH
Plattenabmaße (L x B x H)	366 mm x 215 mm x 3 mm
Plattenanzahl	12
Kanäle pro Platte	65
Gewicht	1,235 kg / Platte
Strömungsart	Gegenstrom

Um die Modellfunktion im gesamten Betriebsbereich zu gewährleisten, wurden für unterschiedliche stationäre Betriebspunkte die gemessenen mit den simulierten Austrittstemperaturen verglichen. Abbildung 5.3 zeigt die Ein- beziehungsweise Austrittstemperatur aus dem Wärmeübertrager, wobei das Experiment mit Messpunkten und die Simulation als Linie dargestellt sind. Das Modell bildet die gemessene Austrittstemperatur mit einer maximalen Abweichung von 39 K, die bei sehr kleinen Mengen auftritt, gut ab.

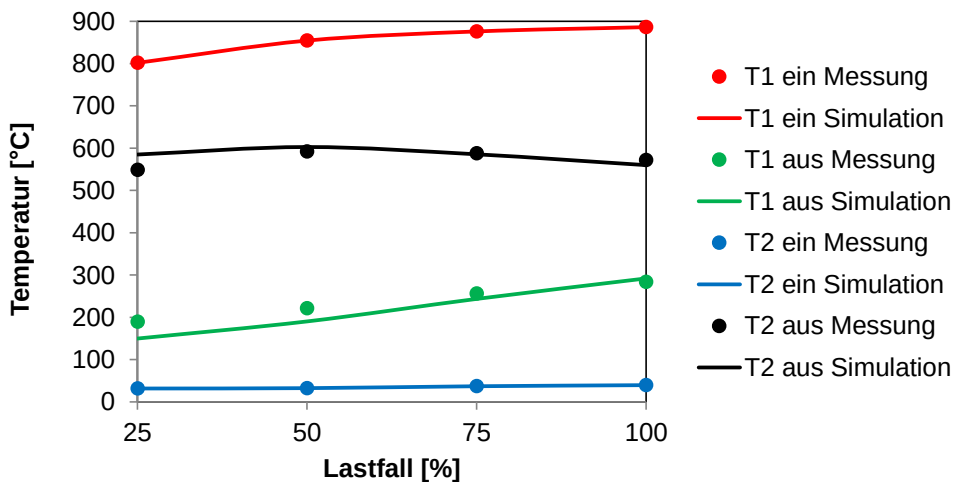


Abbildung 5.3: Gemessene (Punkte) und simulierte (Volllinie) Gasein- und Gasaustrittstemperaturen für unterschiedliche stationäre Betriebspunkte

Das Simulationsergebnis von dynamischen Vorgängen wurde ebenfalls überprüft. Zur Validierung wurde ein stufenweiser Anstieg der Eintrittstemperatur bei konstanten Gasmengen verwendet. Das Experiment und die Simulation sind in Abbildung 5.4 gegenübergestellt. Die simulierten und gemessenen Temperaturverläufe zeigen eine ausreichend gute Übereinstimmung. Die maximale Abweichung im dynamischen Zustand liegt bei 13 K (bei 27 Stunden, Seite 1), was einer prozentualen Abweichung von 5,6 % entspricht.

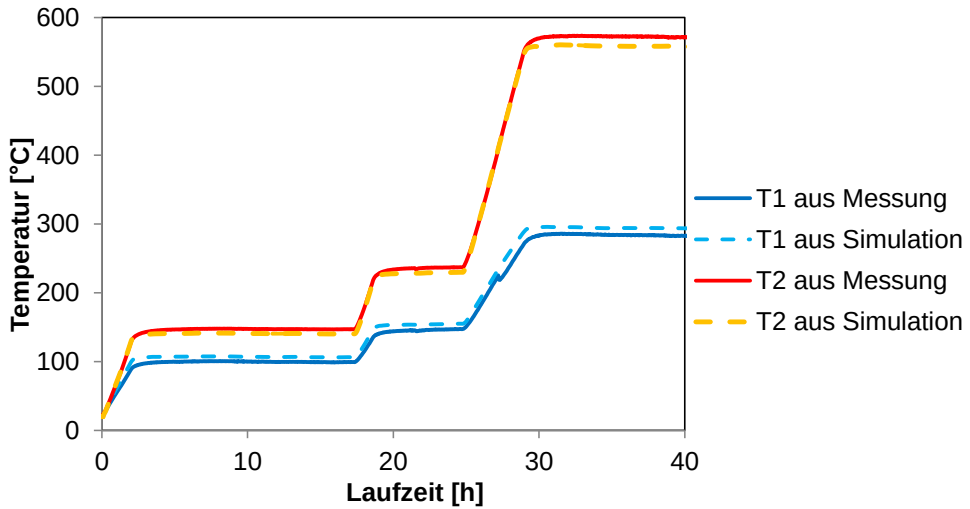


Abbildung 5.4: Messung (Volllinie) und Simulation (gestrichelte Linie) des dynamischen Temperaturverhaltens

Zudem muss das Modell in der Lage sein, den Druckverlust in Abhängigkeit des Betriebspunktes nachzubilden, da die Fördermenge sowie die erforderliche elektrische Leistung der Fördereinheit vom Systemdruckverlust abhängen. Die Berechnung erfolgt mit den Gleichungen aus Kapitel 4.2.6.1. Aus Abbildung 5.5 geht hervor, dass der berechnete Druckverlust mit einer maximalen Abweichung von 2,4 mbar gut mit dem gemessenen Druckverlust übereinstimmt. Die Genauigkeit der verwendeten Drucksensoren beträgt ± 2 mbar.

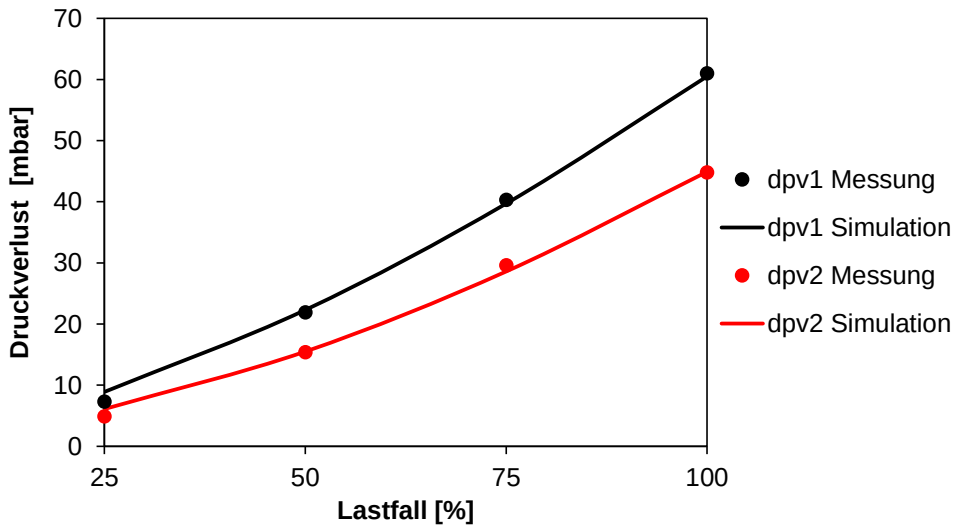


Abbildung 5.5: Abgleich zwischen dem gemessenen (Punkte) und dem simulierten (Volllinie) Druckverlust

5.2 Reversibler Festoxidzellstapel

Der verwendete Festoxidzellstapel ist im Y8-Design ausgeführt. Das Design besitzt auf jeder Ebene vier einzelne Zellen mit einer Zellfläche von je $10 \times 10 \text{ cm}^2$, die quadratisch angeordnet sind. Der Aufbau wird als Fensterdesign bezeichnet und erlaubt den Einsatz von Standardzellen verschiedener Hersteller [34]. Das Design ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Luftseite einer Interkonnektorplatte. Die einzelnen Festoxidzellen werden mit der Luftseite auf die dort abgebildeten Strömungskanäle positioniert. Die einzelnen Wiederholeinheiten werden zu sogenannten Sub-Stacks mit je 20 Ebenen zusammengefasst. Für das zu erforschende System sind zwei Sub-Stacks notwendig, um eine Nennleistung von 5 kW im Brennstoffzellenbetrieb zu erzielen.



Abbildung 5.6: Luftseite einer Interkonnektorplatte im Y8-Design. Optisch erkennbar ist das Fensterdesign mit den einzelnen Zellenpositionen. [153]

Das entwickelte Festoxidzellenmodell basiert auf der Grundlage des Wärmeübertragermodells. Zusätzlich sind die elektrochemischen Reaktionen aus Kapitel 4.2.1 implementiert, die die Reaktionen an den Festoxidzellen berücksichtigen. Außerdem ist auf der Brenngasseite die in Kapitel 4.2.6.1 beschriebene Druckverlustberechnung für Netze implementiert, da sich wie in Abbildung 2.2 ersichtlich ein Nickelnetz auf der Brenngasseite befindet.

Validierung

Die Modellvalidierung erfolgte an einem Stack mit einer nominellen Brennstoffzellennennleistung von 5 kW. Der Festoxidzellstapel ist in Abbildung 5.7 dargestellt und wurde im Gleichstrom betrieben. Vor dem Festoxidzellstapel sind Thermoelemente erkennbar. Die sich im roten Rahmen befindlichen Thermoelemente wurden für die Validierung verwendet.

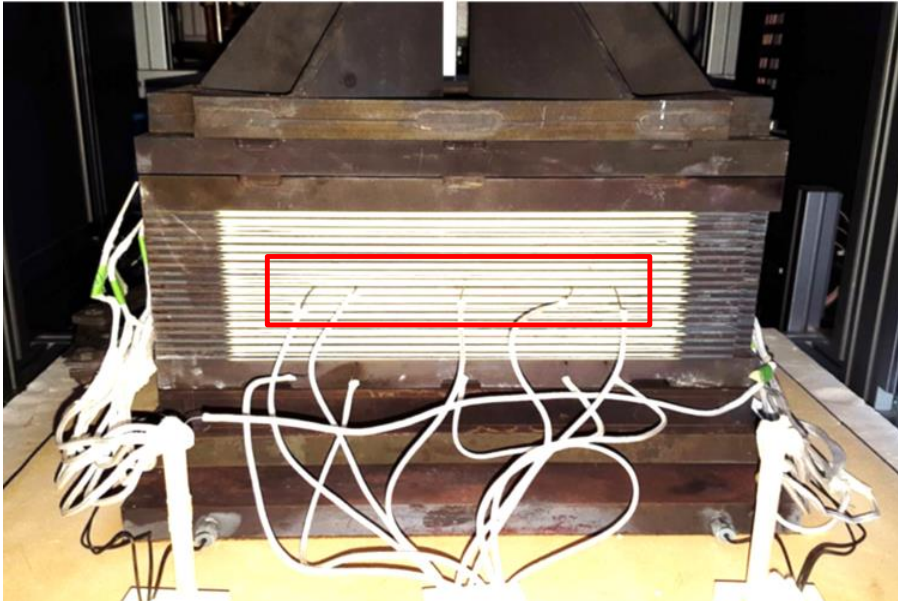


Abbildung 5.7: Experimentell untersuchter Festoxidzellstapel auf Messprüfstand 28 vor der Messreihendurchführung

Die Eckdaten des Festoxidzellstapels sind in Tabelle 5.2 aufgeführt und sind in das Modell eingeflossen, um den Stack realitätsnah nachzubilden.

Tabelle 5.2: Eckdaten des untersuchten Festoxidzellstapels

Festoxidzellstapel	
Hersteller	Forschungszentrum Jülich GmbH
Fläche einer Zelle	190 · 190 mm ²
Zellenanzahl	36
Gewicht	~ 90 kg
Strömungsart	Gleichstrom

Das Experiment wurde in einem Haubenofenteststand durchgeführt. Der Ofen interagiert mit dem Festoxidzellstapel und beeinflusst so die Charakteristik des Festoxidzellstapels. Um die Simulationsergebnisse mit den Messergebnissen vergleichen zu können, ist der Ofen in der Simulation berücksichtigt. Das Ofenmodell berücksichtigt die Wärmeübertragung durch Strahlung zwischen den Ofenwänden und der Stackoberfläche. Die Wärmeübertragung erfolgt über Wärmestrahlung nach Kapitel 4.2.3. Zur Berechnung ist ein Emissionsgrad von $\varepsilon = 0.69$ für Inconel bei 810 °C aus der Literatur übernommen worden [144, Ka 4]. Die Übertragungsfläche sowie die Ofentemperatur wurden im Labor gemessen. Die Validierung findet in beiden Betriebsmodi statt.

SOFC-Betrieb

Abbildung 5.8 zeigt den Temperaturverlauf im Brennstoffzellenbetrieb. Zum einen ist ein Betriebspunkt mit einer Stromdichte von 0,5 A/cm² (rot) und zum anderen ein Betriebspunkt mit einer Stromdichte von 0,25 A/cm² (blau) dargestellt. Die Ofentemperatur wurde im Experiment bei 700 °C gehalten. Deutlich erkennbar ist der Temperaturanstieg in Strömungsrichtung durch die exotherm ablaufende elektrochemische Reaktion.

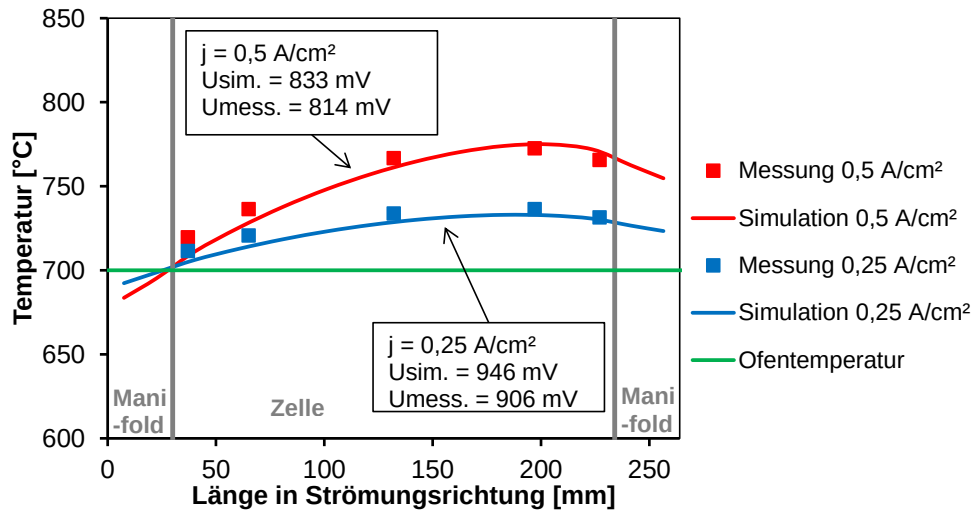


Abbildung 5.8: Temperaturverlauf im SOFC-Betrieb in Strömungsrichtung. Die Temperaturmessungen sind als Symbole und die simulierten Temperaturen als Linie dargestellt.

Die Stacktemperatur im Eintrittsmanifoldbereich liegt unterhalb der Ofentemperatur. An dieser Stelle treten die kälteren Gase in den Stack ein und es findet dort keine exotherme Reaktion statt. In diesem Bereich nimmt der Stack Wärme vom Ofen auf, wohingegen die Stacktemperatur in den anderen Bereichen oberhalb von der Ofentemperatur liegt. Folglich gibt der Stack dort Wärme an den Ofen ab. Außerdem ist ein Temperaturabfall am Zellende zu verzeichnen. Dort führt der geringer werdende elektrochemische Umsatz des Wasserstoffs zu einer abnehmenden Wärmeproduktion. Da die Festkörpertemperatur in diesem Bereich oberhalb der Ofentemperatur liegt, geben die Festoxidzellen Wärme über Strahlung an den Ofen ab und kühlen deshalb ab. Der gezeigte Temperaturverlauf ist typisch für einen Gleichstrombetrieb mit Wasserstoff im Ofen. Bei einem Betrieb in einer thermischen Isolierung tritt dieser Effekt nicht auf, dort fällt die Temperatur am Zellende nicht ab.

Die gemessenen Temperaturen stimmen gut mit dem simulierten Temperaturverlauf überein. Die maximale Abweichung liegt bei einer Temperaturdifferenz von 6 K, was einer Abweichung von unter einem Prozent entspricht. Bei den Zellspannungen liegt die maximale Abweichung bei 40 mV, welche bei Teillast auftritt.

SOE-Betrieb

Analog zum Brennstoffzellenbetrieb erfolgte bei gleichen Stromdichten die Untersuchung im Elektrolysebetrieb. Für beide Betriebspunkte wurde die Ofentemperatur bei 700 °C gehalten. Bei einer Stromdichte von $-0,5 \text{ A/cm}^2$ ist ein exothermes Verhalten erkennbar. Die Stacktemperatur liegt dort oberhalb von der Ofentemperatur; demnach überträgt der Stack Wärme an den Ofen. Ein weiterer Indikator ist die Zellspannung, die oberhalb der thermoneutralen Spannung liegt. Bei Teillast liegt die Stacktemperatur unterhalb der Ofentemperatur und die Zellspannung liegt unterhalb der thermoneutralen Spannung; demnach ist dieser Betriebspunkt endotherm. Der Ofen überträgt dabei Wärme an den kälteren Stack.

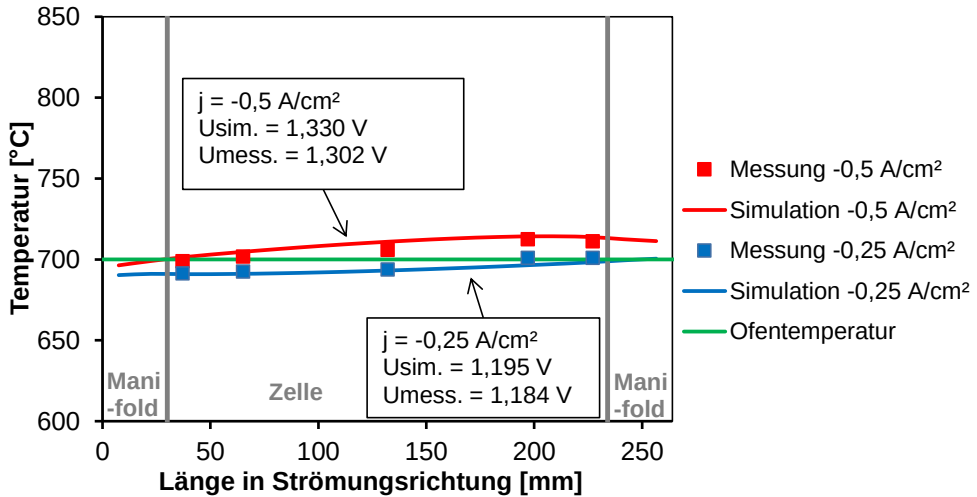


Abbildung 5.9: Temperaturverlauf im SOE-Betrieb in Strömungsrichtung. Die Temperaturmessungen sind als Symbole und die simulierten Temperaturen als Linie dargestellt.

Insgesamt beträgt die maximale Temperaturabweichung 5.6 K und liegt damit ebenfalls unter einem Prozent. Die Differenz zwischen den Zellspannungen ist bei Volllast mit 28 mV am größten. Das Modell bildet die Realität für beide Lastpunkte gut ab.

5.3 Elektrische Heizung

Die elektrische Heizung ist eine Komponente des Integrierten Moduls und für einen endothermen Elektrolysebetrieb vorgesehen. Die Heizung ist plattenförmig ausgeführt und zwischen den anderen Modulkomponenten integrierbar. Für das zu erforschende rSOC-System wurde ein neues Heizplattendesign entwickelt. Das ursprüngliche und das überarbeitete Design sind in Abbildung 5.10 gegenübergestellt. Das ursprüngliche Design bestand aus einer Platte mit fünf einsteckbaren Heizpatronen (links dargestellt), das neue besitzt einen Heizmäander (rechts dargestellt). Mit dem neuen Design sollen zwei Punkte verbessert werden. Zum einen eine homogenere Temperaturverteilung auf der Heizplattenoberfläche und zum anderen soll im Hinblick auf eine spätere Kommerzialisierung auf kostenintensive Zukaufteile verzichtet werden. Aus diesen Gründen wurden die fünf Heizpatronen durch ein Heizmäanderblech ersetzt. Die elektrische Isolierung des Heizmäanders erfolgt durch die eingelegten Keramikplatten. Das Paket, bestehend aus dem Heizmäander und den beiden Keramikplatten, wird in der Heizplatte mit Schrauben auf Position gehalten.

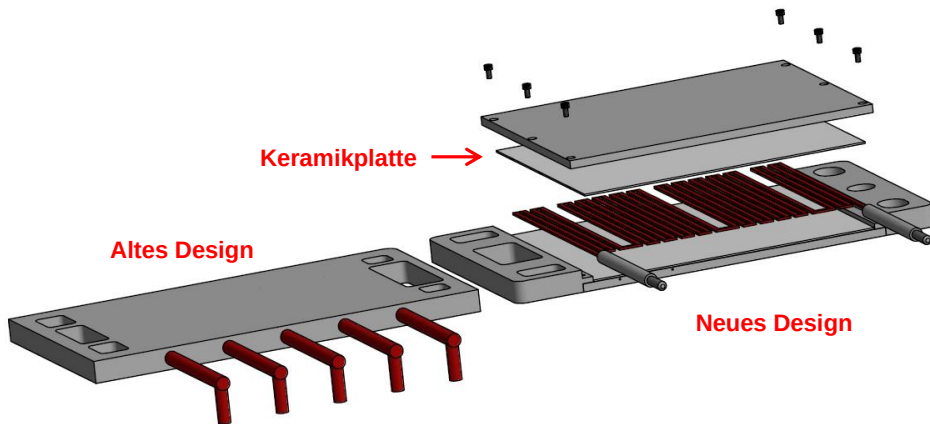


Abbildung 5.10: Gegenüberstellung des alten und des neuen Heizplattendesigns

Das Verhalten des neuen Heizplattendesigns wurde in Bezug auf einen Langzeitelektrolysebetrieb experimentell untersucht. Der durchgeführte Langzeitversuch mit einer Betriebszeit von 3.500 h und einer Temperatur von 875 °C zeigte keine signifikante Veränderung in der elektrischen Aufnahmeleistung.

Bei der Modellierung ist zu berücksichtigen, dass der Heizmänder Wärme an den Heizplattenfestkörper (Keramik und Stahl) abgibt. Zudem findet Wärmeleitung im Festkörper statt. Außerdem ist ein Luftspalt zwischen der Heizplattenoberfläche und der daran anschließenden Komponente vorhanden. Die Wärmeübertragung findet daher im Wesentlichen durch Strahlung statt. Der Grund für den Spalt ist die Dichtung zwischen den einzelnen Modulkomponenten. Das hierfür erarbeitete Modell ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

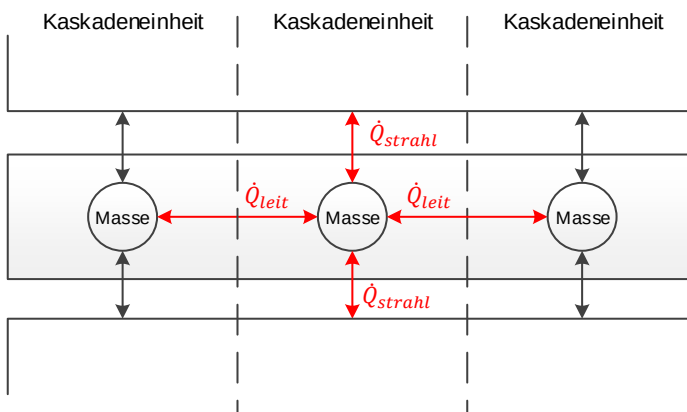


Abbildung 5.11: Heizplattenmodellstruktur mit rot dargestellter Energiebilanz an der mittleren Kaskadeneinheit.

Validierung

Das Heizplattenmodell wurde an den oben beschriebenen experimentellen Untersuchungsergebnissen validiert. Hierfür wurde der experimentelle Aufbau nachmodelliert. Um eine Betriebstemperatur von 875 °C zu erreichen, war im Experiment eine elektrische Leistung von 1.595 W erforderlich, wohingegen in der Simulation eine elektrische Leistung von

1.625 W benötigt wurde. Die erforderliche und simulierte Heizleistung weichen lediglich um 1,8 % voneinander ab und stimmen somit gut überein.

5.4 Fördereinheiten

Zur Förderung der Betriebsmedien eignen sich nach Kapitel 3 Verdichter und Ejektoren. Zusätzlich soll die Membranpumpe als Fördereinheit untersucht werden. In Abhängigkeit des zu fördernden Mediums und des Strömungsraums entstehen Druckverluste. Zur Förderung müssen die Fördereinheiten eine dementsprechende Druckerhöhung als Triebkraft aufbringen. Der für die Druckerhöhung erforderliche energetische Aufwand beeinflusst den Wirkungsgrad maßgeblich. Um ein technisch effizientes System zu realisieren, wurden alle drei genannten Arten im Hinblick darauf untersucht.

5.4.1 Verdichter

Für die hier vorliegenden Druckdifferenzen und Massenströme eignet sich vor allem ein Seitenkanalverdichter für den Gastransport. Zur Untersuchung und Modellvalidierung ist ein Seitenkanalverdichter herangezogen worden, der bereits in [77] diskutiert wurde. Die dort zugrunde gelegten Messdaten wurden verwendet, um den Gesamtwirkungsgrad des Seitenkanalverdichters zu bestimmen. Der Gesamtwirkungsgrad ist neben der Fördermenge und den Teilwirkungsgraden in Abbildung 5.12 grafisch dargestellt. Bei einem Differenzdruck von ca. 100 mbar besitzt der Verdichter ein Fördervolumen von etwa 100 NI/min. Im angefahrenen Maximalpunkt liegen der isentrope Wirkungsgrad bei etwa 34 % und der mechanisch/elektrische Wirkungsgrad bei etwa 29,5 %. Der Gesamtwirkungsgrad beläuft sich damit auf etwa 10 %, der bei geringerem Differenzdruck (d.h. im Teillastbereich) abfällt. Der Seitenkanalverdichter hat ein Förderverhältnis von etwa 1:5.

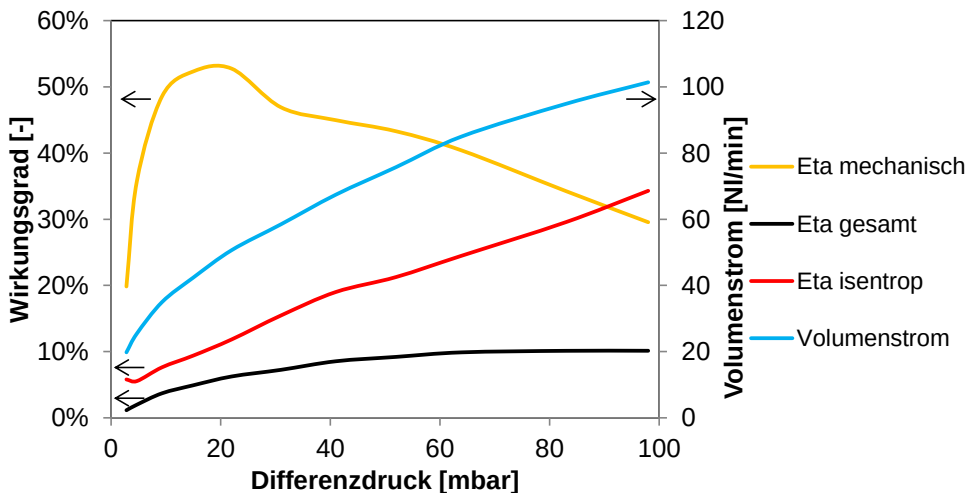


Abbildung 5.12: Aus den experimentellen Untersuchungen berechnete Wirkungsgradkurven des Seitenkanalverdichters.

Das Modell soll bei einem vorgegebenen Ausgangsdruck die erforderliche elektrische Aufnahmeleistung sowie die Verdichtungsendtemperatur berechnen. Dafür verwendet das Modell die Grundlagen aus Kapitel 4.2.6.2. Aufgrund der geringen thermischen Masse stützt sich das Modell auf einen Berechnungspunkt, eine Kaskadierung ist daher nicht erforderlich. Der aus den experimentellen Untersuchungen hervorgegangene Wirkungsgradverlauf ist im Modell implementiert.

Validierung

Die Messung erfolgte mit gleichbleibender Messstrecke und variierender Motordrehzahl [77]. Die Messergebnisse sind mit Symbolen und die Simulationsergebnisse mit Volllinien in Abbildung 5.13 dargestellt. Die gemessene Temperatur verläuft mit etwa 3 °C leicht oberhalb von der simulierten Temperatur. Demnach ist die Verdichtungsendtemperatur mit dem Modell gut abbildbar. Auch die gemessene elektrische Aufnahmeleistung stimmt mit der simulierten Leistung gut überein. Bei Differenzdrücken oberhalb von 80 mbar weicht diese um maximal 12 Watt von der gemessenen Aufnahmeleistung ab, was einer relativen Abweichung von 8 % entspricht.

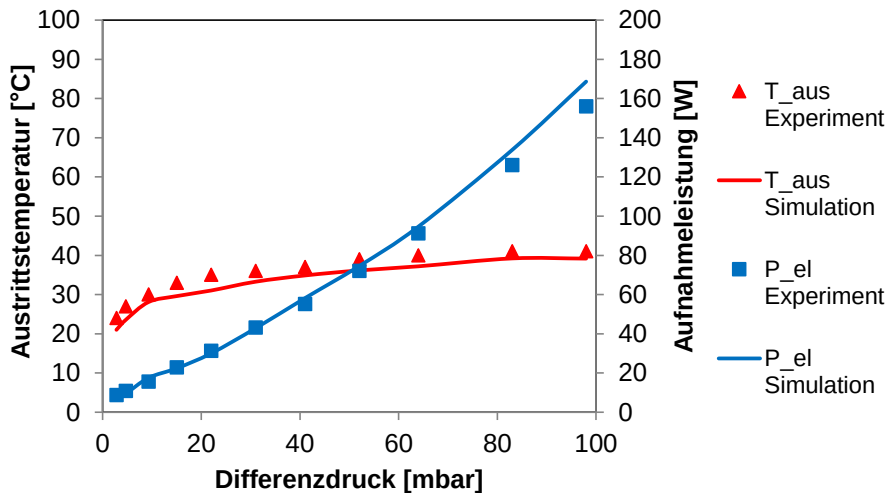


Abbildung 5.13: Validierung des Verdichtermodells anhand der Austrittstemperatur und der Aufnahmeleistung des Seitenkanalverdichters. Die Messergebnisse sind als Symbole und die Simulationsergebnisse als Volllinie dargestellt.

5.4.2 Membranpumpe

Membranpumpen zählen zu den oszillierenden Verdrängerpumpen [154, S. 57 ff.] und fördern das Medium durch einen Saug- und einen Druckhub. Das Pumpentriebwerk setzt die Rotationsbewegung der Motorwelle in eine Linearbewegung um. Die Membran wird über die Linearbewegung verformt und so der Hubraum vergrößert oder verkleinert. Dies führt zu einer Pulsation in der Fördermenge. In der ersten Periodenhälfte fördert eine einköpfige Membranpumpe während des Ansaugvorgangs kein Volumen. Erst in der zweiten Periodenhälfte, im Druckhub, stößt die Pumpe das Fördermedium aus. Um die Druckpulsation zu verringern, können mehrere Membranpumpenköpfe parallelgeschaltet werden. Die Pumpenköpfe werden dann mechanisch phasenversetzt angesteuert. Dadurch reduzieren sich die Förderstrompulsation und die Druckpulsation [154, S. 86]. Ein optimaler Phasenversatz bedeutet 180° bei einer zweiköpfigen und 90° bei einer vierköpfigen Membranpumpe, immer bezogen auf den gesamten Drehwinkel von 360°. In Abhängigkeit der Pumpenkopffzahl ist die Restpulsation unterschiedlich stark ausgeprägt. Abbildung 5.14 zeigt die Druckhübe einer zweiköpfigen (links) und einer vierköpfigen (rechts) Membranpumpe. Bei zweiköpfigen Membranpumpen setzt der Druckhub des zweiten Kopfs erst ein, wenn der Druckhub des ersten Kopfs beendet ist. Bei vierköpfigen Membranpumpen werden diese Bereiche mit Hüben aus den jeweils 90° versetzten Köpfen gedeckt. Die Pulsation in der Fördermenge ist daher bei vierköpfigen Membranpumpen weitaus geringer ausgeprägt.

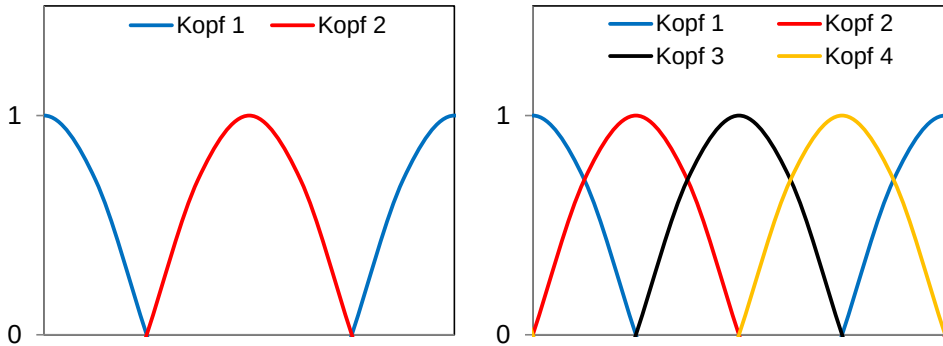


Abbildung 5.14: Drückhübe pro Periode in Abhängigkeit der Membranpumpenkopanzahl

Um das Verhalten experimentell zu untersuchen, sind eine zwei- und eine vierköpfige Membranpumpe getestet worden. Die vierköpfige Membranpumpe ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

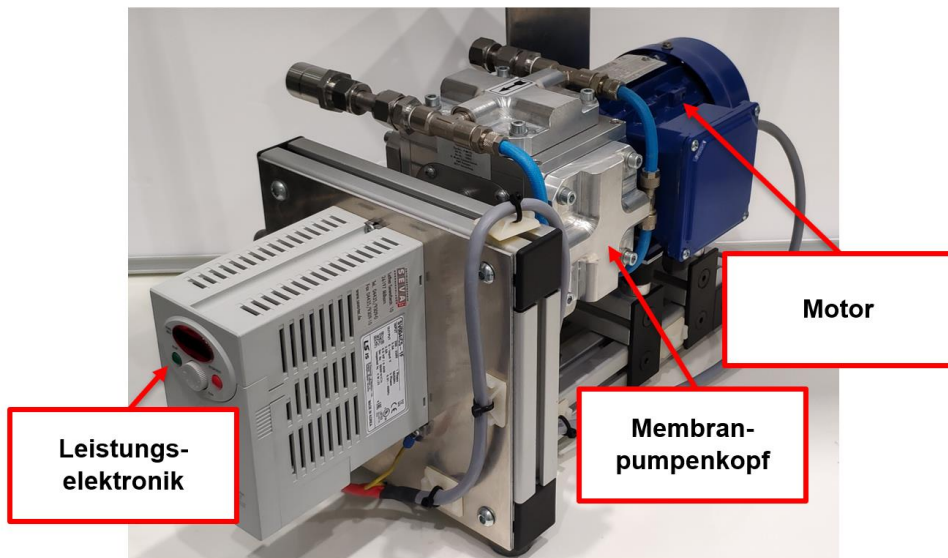


Abbildung 5.15: Vierköpfige Membranpumpe inklusive der Leistungselektronik

Die gemessene Leistungskennlinie der untersuchten zweiköpfigen Membranpumpe ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Das maximal gemessene Fördervolumen beträgt 99,5 NI/min bei einem Differenzdruck von 4 mbar. Charakteristisch für Membranpumpen ist die steife Kennlinie. Das Fördervolumen nimmt mit steigendem Differenzdruck nur geringfügig ab. Die Differenz beträgt lediglich 2,5 NI/min bei einer Differenzdruckerhöhung auf 100 mbar. Dies ist durch eine Drehzahlkonstantregelung möglich, die diese Membranpumpe besitzt. Die Leistungselektronik erfasst dabei die Ist-Drehzahl der Motorwelle und passt das elektrische Feld so an, dass die Wellendrehzahl konstant gehalten wird.

Im Betrieb treten mechanische Energieverluste auf, die im Wesentlichen von der Membranverformung, dem Pumpentriebwerk und den Ventilen dominiert werden. Bei gleicher Drehzahl bleiben diese genannten Verluste annähernd konstant. Mit steigendem Differenzdruck steigt der Energieanteil für die Verdichtung im Verhältnis zu dem mechanischen

Anteil an. Der Gesamtwirkungsgrad der Membranpumpe steigt daher mit steigendem Differenzdruck an. Der maximale Gesamtwirkungsgrad von 18 % liegt bei einer Fördermenge von 27,5 NI/min. Bei der maximalen Fördermenge von 100 NI/min ist noch ein Gesamtwirkungsgrad von 9,5 % realisierbar. Der Drehzahlbereich der Membranpumpe liegt zwischen 350 und 1350 min^{-1} mit einem Förderverhältnis von 1:3,5.

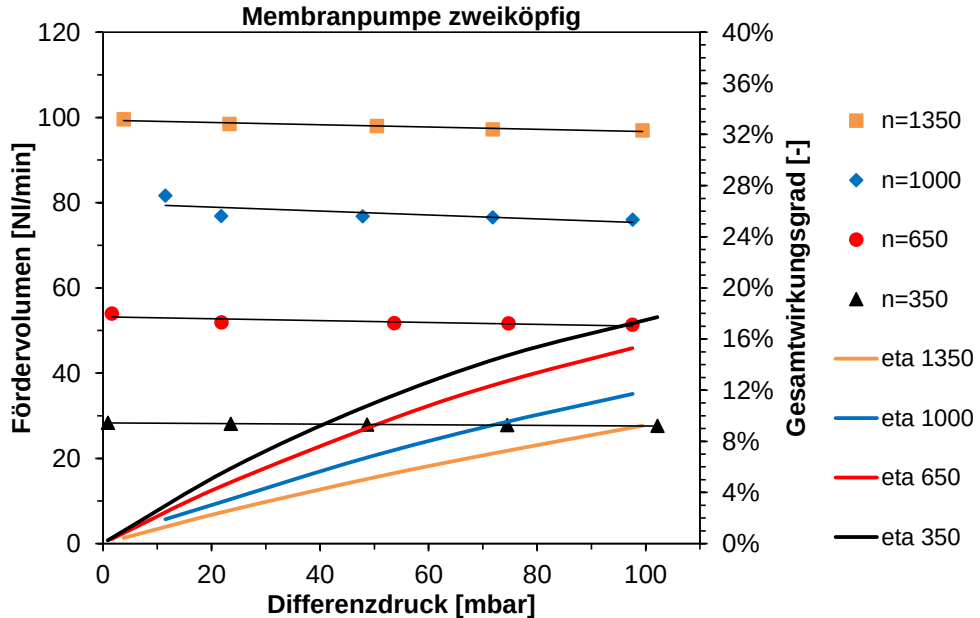


Abbildung 5.16: Kennfeld der untersuchten zweiköpfigen Membranpumpe

Die Untersuchungsergebnisse der vierköpfigen Membranpumpe sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Im Vergleich zur zweiköpfigen Membranpumpe fällt das Fördervermögen mit steigendem Differenzdruck etwas stärker ab, da die Welle mit keiner Drehzahlrückkopplung ausgestattet ist. Bei maximaler Drehzahl beträgt die Fördervermündifferenz 7,8 NI/min.

Der maximale Wirkungsgrad von 36,8 % liegt bei einem Fördervermögen von 41,6 NI/min und einem Differenzdruck von 100 mbar. Einen Gesamtwirkungsgrad von 12,4 % erreicht die Pumpe bei einem Fördervermögen von 105,7 NI/min und einem Differenzdruck von 100 mbar. Die Gesamtwirkungsgrade der vierköpfigen Membranpumpe liegen oberhalb der Gesamtwirkungsgrade der zweiköpfigen Membranpumpe. Der energetische Mehraufwand der zweiköpfigen Membranpumpe kann unter anderem auf eine dickere Membran oder auf stärkere Ventile zurückgeführt werden.

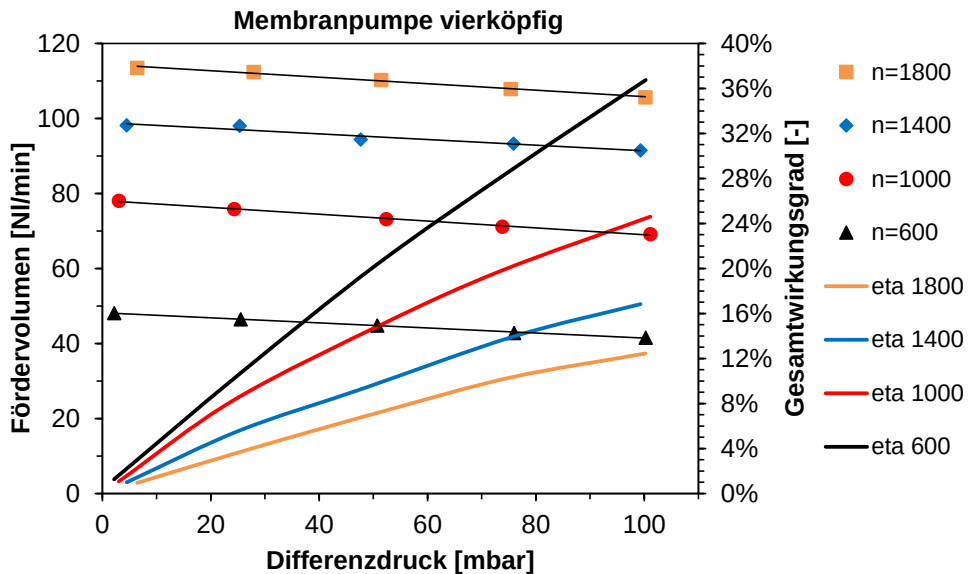


Abbildung 5.17: Kennfeld der untersuchten vierköpfigen Membranpumpe

Außerdem wurden die Druckpulsationen jeweils bei Teil- und für Vollast untersucht. Im Experiment wurden die Membranpumpen mit einem Sollwert von 75 mbar beaufschlagt. In Abbildung 5.18 sind jeweils zwei Perioden dargestellt.

Abbildung 5.18 a.) zeigt deutlich die beiden Druckhübe der zweiköpfigen Membranpumpe. Der Austrittsdruck pulsiert bei Teillast mit 25 mbar um den Sollwert. Bei Vergrößerung des Fördervolumens, dargestellt in Abbildung 5.18 b.), verkürzt sich die Periodendauer entsprechend der angepassten Drehzahl von 0,17 s auf 0,04 s. Die bei Teillast parabelförmigen Druckhübe deformieren sich, zusätzlich entsteht ein Zwischenhub, der auf ein mögliches Ventilprellen bei hoher Drehzahl zurückgeführt werden kann. Die Druckschwankungen vergrößern sich auf 30 mbar.

Geringere Druckpulsationen entstehen bei der vierköpfigen Membranpumpe. Der Druck schwankt bei Teillast um 10 mbar, dabei sind die Druckhübe der einzelnen Köpfe unterschiedlich stark ausgeprägt. Das Verhalten kann auf unterschiedlich stark schließende Ventile zurückgeführt werden. Bei Vollast, dargestellt in Abbildung 5.18 d.), steigt die Druckdifferenz auf 20 mbar an. Die Maximaldrücke der einzelnen Pumpenköpfe laufen dabei weiter auseinander.

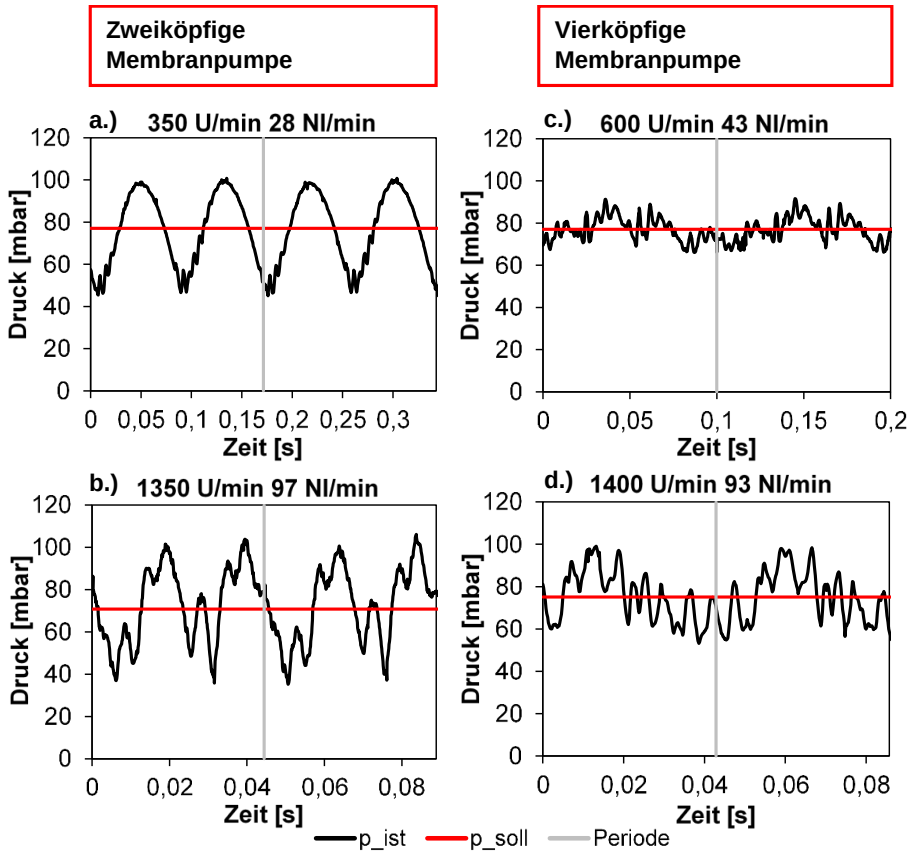


Abbildung 5.18: Druckpulsation der beiden Membranpumpen bei Voll- und Teillast

In Bezug auf das rSOC-System ist eine maximale Fördermenge von über 90 NI/min anvisiert. Die vierköpfige Membranpumpe zeigt neben dem besseren Wirkungsgrad auch ein deutlich geringeres Druckschwankungsverhalten. Daher ist es sinnvoller, eine vierköpfige Membranpumpe im Festoxidzellensystem zu verwenden. Sollten die Systemkomponenten noch höhere Anforderungen an die Druckpulsation haben, können diese mit einem Pulsationsdämpfer erfüllt werden. Im Experiment konnte die Pulsation über einen nachgeschalteten Druckminderer deutlich reduziert werden (< 2 mbar). Die Membranpumpe muss dann einen größeren Druck aufbringen, den der Druckminderer wieder reduziert. Dadurch kommt es zu einer deutlichen Verringerung des Wirkungsgrades.

Das erstellte Membranpumpenmodell verwendet zur Bestimmung der elektrischen Ausgangsleistung und der Verdichtungsaustrittstemperatur die Grundlagen aus Kapitel 4.2.6.2. Der isentrope und der mechanische Wirkungsgrad sind experimentell bestimmt und im Modell berücksichtigt. Zusätzlich sind die Ergebnisse aus den Druckpulsationsuntersuchungen in das Modell implementiert worden. Die Pulsationsmodellierung erfolgt über eine Frequenzmodulation des Drucks. Der Einfluss der Pulsation auf das System soll so simulativ untersucht werden.

Validierung

Das erstellte Membranpumpenmodell wurde an der vierköpfigen Membranpumpe validiert. In Abbildung 5.19 sind die experimentell ermittelten Daten als Symbole und die Simulationsergebnisse als Linien dargestellt. Die simulierte Austrittstemperatur sowie die berechnete Aufnahmeleistung stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

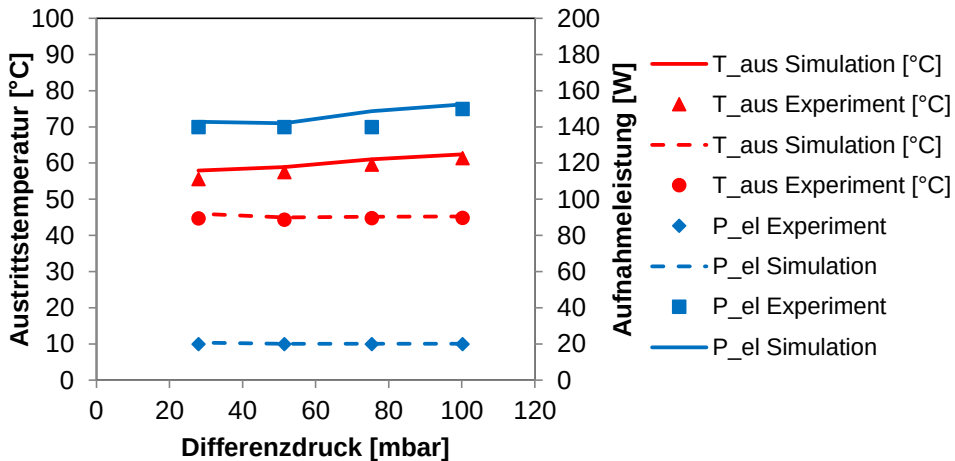


Abbildung 5.19: Validierung der vierköpfigen Membranpumpe. Die Messergebnisse sind mit Symbolen und die Simulationsergebnisse mit Linien dargestellt.

5.4.3 Ejektor

Der Ejektor stellt eine weitere Möglichkeit zur Förderung der Medien dar. Der Aufbau und die Funktion des Ejektors wurden bereits in Kapitel 4.2.6.1 beschrieben. Der Ejektor fördert das Medium durch Impulsaustausch mit einem Treibstrahl. Im Vergleich zu den beschriebenen Verdichtern, die durch Schleppwirkung am Schaufelrad oder durch Verdrängung durch eine Membran fördern, ist die Förderung durch Impulsaustausch die mit dem geringsten Wirkungsgrad. Der Treibstrahl führt die Energie durch seinen wesentlich höheren Druck im Vergleich zum Saugstrahl zu. Dabei kommt es bei der Vermischung der unterschiedlich schnell strömenden Fluiden zu Stoßverlusten. Diese nehmen auch den größten Verlustanteil ein. Durch eine optimierte Geschwindigkeitswahl zwischen Treib- und Saugstrahl ist der Verlust zwar reduzierbar, dominiert jedoch weiterhin den Wirkungsgrad maßgeblich. [155] Ejektoren benötigen für den Betrieb demnach einen Primärstrom mit hohem Eintrittsdruck (> 4 bar).

Um die Eignung von Ejektoren für den vorliegenden Anwendungsfall zu prüfen, wurde eine Messkampagne mit vier verschiedenen Standardejektoren durchgeführt, die in Abbildung 5.20 dargestellt sind. Die Ejektoren unterscheiden sich im Düsendurchmesser und in der Mischkammergeometrie. Die untersuchten Ejektoren kommen in der Vakuumtechnik zum Einsatz, sind standardisiert und kommerziell erhältlich.

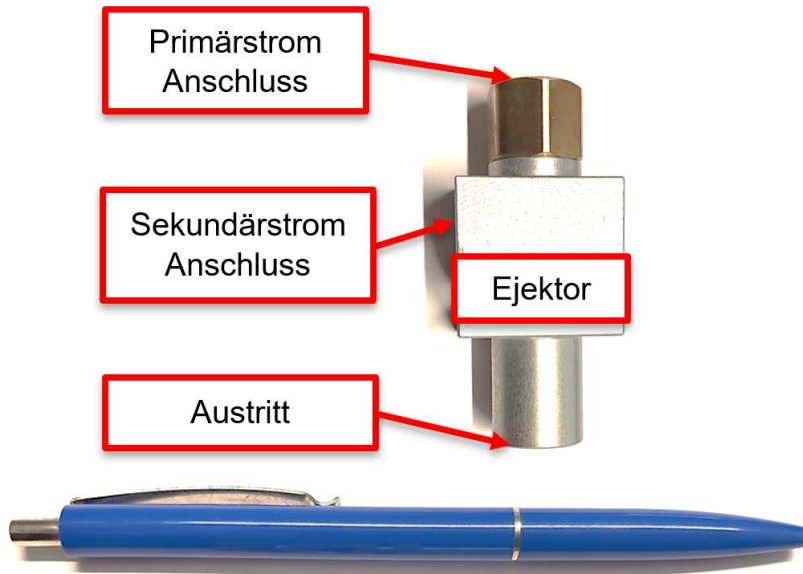


Abbildung 5.20: Aufbau eines Ejektors mit einem Düsendurchmesser von 1 mm.

Aufgrund des unstetigen Teillastverhaltens des Ejektors (siehe Abbildung 4.14) ist es erforderlich, den Ejektor immer speziell auf den einzelnen Anwendungsfall auszulegen. Daher wurde ein Modell zur Bestimmung der Ejektorgeometrie und ein Modell zur Berechnung der Volumenströme bei bestehender Geometrie erstellt. Die Modelle verwenden die in Kapitel 4.2.6.2 beschriebenen Grundlagen.

Validierung

Die Modellvalidierung erfolgte an vier untersuchten Ejektoren. Dabei wurden lediglich die Geometrieparameter im Modell angepasst. Zur Aufnahme der Messergebnisse wurde die brenngasseitige Rezyklierschleife im Labor nachgebaut. Die im System vorliegenden Druckverluste wurden im experimentellen Aufbau durch Ventile nachgebildet. Die Messung erfolgte mit reinem Wasserstoff.

Neben den experimentellen Untersuchungsergebnissen (dargestellt als Quadrate) sind die Simulationsergebnisse in Abbildung 5.21 als Volllinien dargestellt. Der verwendete Modellansatz ist im kritischen Betriebsbereich (nach Abbildung 4.14) gültig. Bei den untersuchten Ejektoren beginnt der kritische Betriebsbereich bei etwa 4 bar. Der größte Ejektor besitzt einen Düsendurchmesser von 1 mm und fördert einen maximalen Sekundärstrom von 123 NI/min bei einem Primärstrom von 155 NI/min. Der kleinste Ejektor mit 0,5 mm Düsendurchmesser fördert einen maximalen Sekundärstrom von 32,4 NI/min bei einem Primärstrom von 22,4 NI/min. Die beiden Ejektoren mit 0,7 mm Düsendurchmesser liegen dazwischen und unterscheiden sich nur in der Mischkammergeometrie voneinander.

Die simulierten Volumenströme stimmen mit den gemessenen Volumenströmen gut überein, das Modell ist demnach auch für unterschiedliche Geometrien gültig. Mit den erarbeiteten Modellen ist es daher möglich, einen Ejektor auf diesen rSOC-Anwendungsfall auszulegen.

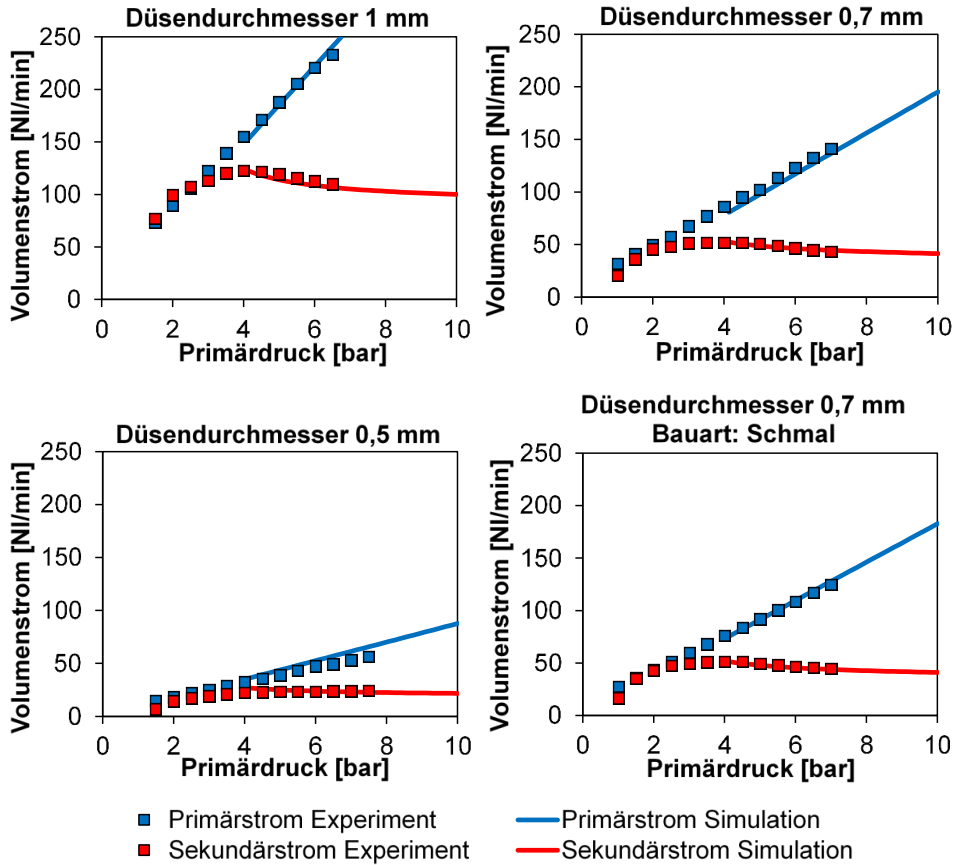


Abbildung 5.21: Validierung des Ejektormodells. Das Experiment erfolgte mit reinem Wasserstoff; die Messergebnisse sind mit Symbolen und die Simulationsergebnisse als Linie dargestellt.

5.5 Dampferzeugung

Die Wasserdampferzeugung erfolgt in einem elektrischen Verdampfer. Optional ist eine vorgeschaltete interne Speisewasservorwärmung über Systemwärme vorgesehen. Dieses Konzept ist in Abbildung 5.22 schematisch dargestellt. Die dem Konzept zugehörigen Systemkomponenten sind in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

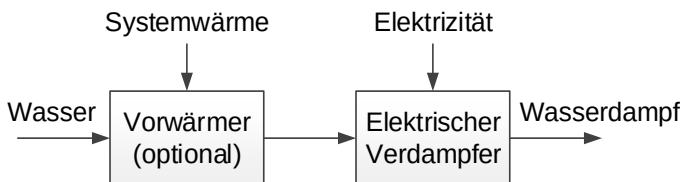


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung der Dampferzeugungseinheit des rSOC-Systems

5.5.1 Speisewasservorwärmer

Der in dieser Arbeit untersuchte Speisewasservorwärmer verwendet einen heißen Gasstrom zur Speisewasservorwärmung und wird daher – in Analogie zur Kraftwerkstechnik – im Folgenden als Economiser bezeichnet. Zur Vorwärmung ist der Produktgasstrom der Elektrolyse bestehend aus Wasserstoff und Wasserdampf besonders geeignet. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 7.2.1 im Detail diskutiert. Bei Interaktion mit dem Speisewasser gibt das Produktgas Wärme an das Speisewasser ab. Durch die Speisewasservorwärmung kühlt das Produktgas soweit ab, dass der darin enthaltene Wasserdampf bereits anteilig auskondensiert. Die Leistung am nachgeschalteten Kondensator fällt dementsprechend geringer aus. Die mögliche übertragbare Energiemenge reicht jedoch nur für eine Teilverdampfung des Speisewassers aus, wodurch weniger elektrische Energie am nachgeschalteten Verdampfer erforderlich ist.

Zusammenfassend findet im Wärmeübertrager auf der einen Seite Kondensation und auf der anderen Seite eine Teilverdampfung statt. Treten im Wärmeübertrager Phasenübergänge auf, liegt die minimale Temperaturdifferenz zwischen den beiden Seiten häufig im Inneren und nicht an einem Ende der Komponente. In Abbildung 5.23 ist ein Q(T)-Diagramm für den beschriebenen Fall exemplarisch dargestellt. Im Diagramm wärmt sich das flüssige Speisewasser von rechts ausgehend auf. Bei etwa 100 °C geht das Speisewasser in das Nassdampfgebiet über. Die Temperatur bleibt im Nassdampfgebiet stabil und steigt erst wieder in der Gasphase an. Auf der anderen Seite kühlt der Produktgasstrom ab. Mit Einsetzen der Kondensation fällt die Temperatur langsamer ab, da Energie durch die Phasenumwandlung freigesetzt wird, die den Speisewasserstrom zusätzlich aufwärmt. Die minimale Temperaturdifferenz liegt im hier dargestellten Fall bei Kondensationsbeginn des Produktgases vor.

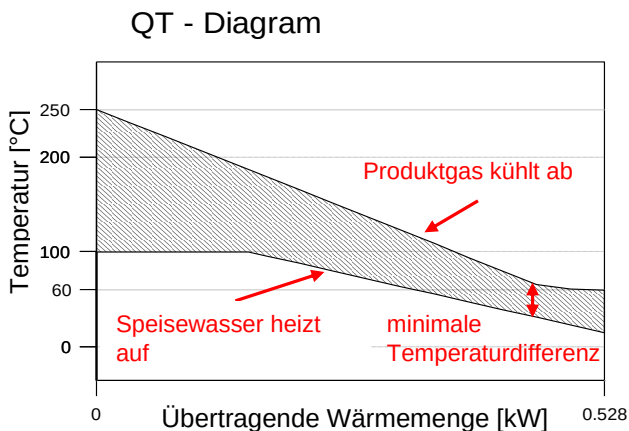


Abbildung 5.23: Exemplarisches Q(T)-Diagramm des Economisers im Gegenstrombetrieb

Um den Speisewasserstrom so weit wie möglich vorzuwärmen, muss die übertragene Wärmemenge maximiert werden. Zur Untersuchung wurden daher zwei kommerzielle Plattenwärmeübertrager mit unterschiedlicher Lauflänge verwendet, die eine Verwendung des Wärmeübertragermodells aus Kapitel 5.1 erlauben. Auf der Speisewasserseite sind die Grundlagen zur Verdampfung aus Kapitel 4.2.4 berücksichtigt, wohingegen auf der Produktgasseite die in Kapitel 4.2.5 beschriebenen Grundlagen zur Kondensation implementiert sind. Damit ist das Modell in der Lage, Verdampfung und Kondensation darzustellen.

Validierung

Die Funktion des zuvor beschriebenen Economisers (Speisewasservorwärmer) wurde im Labor experimentell untersucht. Dabei stand vor allem die Realisierung der beiden Phasenwechsel im Vordergrund. Die benötigte Wasserdampfmenge und der Restdampfgehalt richten sich nach der eingestellten Stack-Dampfnutzungsrate. Daher wurden verschiedene Stack-Dampfnutzungsraten von 50, 70 und 90 % experimentell untersucht. Abbildung 5.24 zeigt den Versuchsaufbau des kürzeren Wärmeübertragers A auf dem Prüfstand. Wärmeübertrager B ist bei gleicher Breite 2,5-mal so lang wie Wärmeübertrager A.

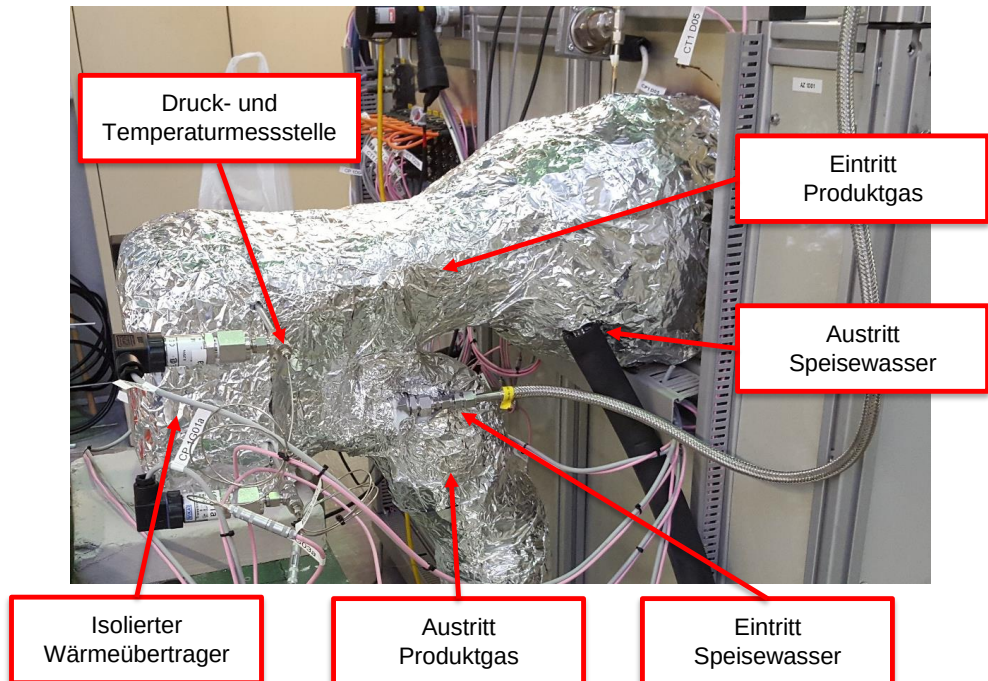


Abbildung 5.24: Economiser A auf dem Messprüfstand 52

Die Produktgasaustrittstemperaturen sind für die unterschiedlichen Dampfnutzungsraten in Abbildung 5.25 dargestellt. Neben der Dampfnutzungsrate wurde dort auch die Eintrittstemperatur des Produktgases variiert. Die gemessenen Austrittstemperaturen des kürzeren Wärmeübertragers A sind mit Hohlsymbolen und die simulierten Austrittstemperaturen als gestrichelte Linie dargestellt, wohingegen die Daten des längeren Wärmeübertragers B mit Vollsymbolen und Volllinien dargestellt sind. Der längere Wärmeübertrager B besitzt mehr Wärmeübertragungsfläche und auch eine größere Lauflänge, wodurch unter sonst gleichen Bedingungen mehr Wärme übertragen wird. Die Austrittstemperaturen liegen daher unterhalb der Austrittstemperaturen des kürzeren Wärmeübertragers A. Die simulierten Austrittstemperaturen stimmen gut mit den gemessenen Temperaturen überein. Im Experiment konnte die Kondensation des Produktgases nachgewiesen werden, die Kondensatmenge wurde über eine Taupunktmessung im Abgasstrom bestimmt. Die im Modell berechnete Taupunkttemperatur stimmt gut mit der gemessenen Taupunkttemperatur überein.

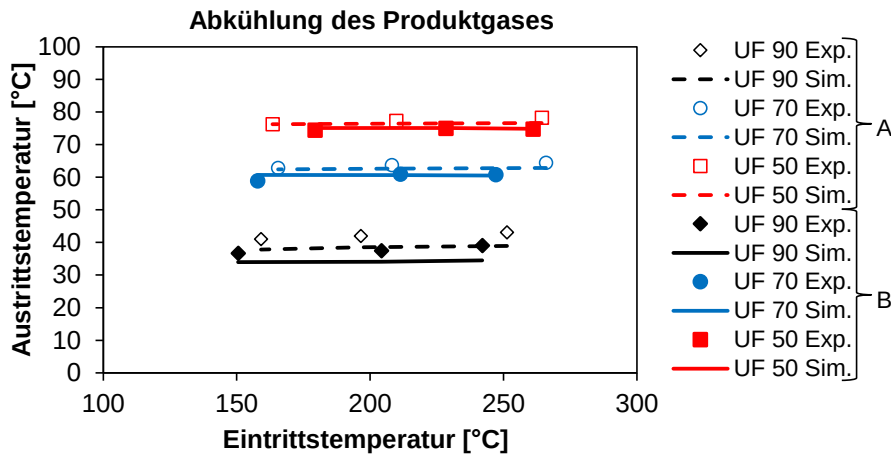


Abbildung 5.25: Validierung der simulierten Austrittstemperaturen der beiden Economiser A und B. Die Messergebnisse sind als Symbole und die Simulationsergebnisse als Linien dargestellt.

Auf der anderen Wärmeübertragerseite geht das flüssige Speisewasser in das Nassdampfgebiet über. Der in Abbildung 5.26 dargestellte Dampfgehalt wurde aus den gemessenen Volumenströmen und Temperaturen durch Aufstellung der Energiebilanz berechnet. Dieser aus den experimentellen Messdaten berechnete Dampfgehalt unterliegt einer maximalen Abweichung von 0,87 %. Bei niedriger Dampfnutzungsrate und hohen Produktgaseintrittstemperaturen konnte das Speisewasser auf einen Dampfgehalt von bis zu 8 % vorgewärmt werden. Der im erstellten Modell berechnete Dampfgehalt stimmt gut mit dem aus den experimentellen Messdaten berechneten Dampfgehalt überein.

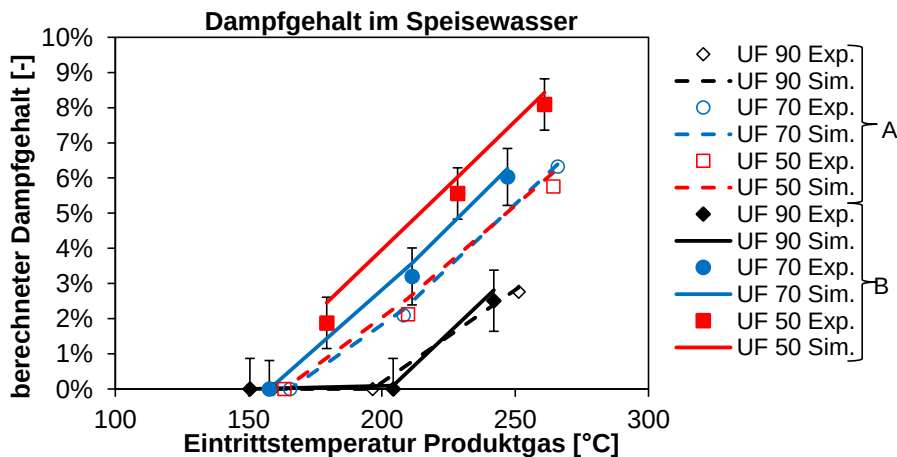


Abbildung 5.26: Validierung des simulierten Austrittsdampfgehalts der beiden Economiser. Die aus den Messdaten berechneten Dampfgehalte sind als Symbole und die Simulationsergebnisse als Linien dargestellt. Zusätzlich ist die Abweichung des berechneten Dampfgehalts für den großen Economiser B dargestellt. Die Abweichung des kleineren Economisers A liegt im gleichen Bereich.

Die Untersuchungen zeigten, dass der Wärmeübertrager B den Speisewasserstrom weiter vorwärmen kann als der kürzere Wärmeübertrager A. Dieser ist daher zu bevorzugen. Außerdem konnte das Economisermmodell mit den aufgezeichneten Untersuchungsergebnissen validiert werden.

5.5.2 Elektrischer Verdampfer

Das aus dem Economiser austretende Speisewasser befindet sich im Nassdampfgebiet. Der nachgeschaltete elektrische Verdampfer überführt das Speisewasser in die Gasphase. Zur Realisierung ist ein Ringspaltverdampfer ausgelegt und konstruiert worden. Der Aufbau ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Eine Heizpatrone befindet sich jeweils oben und unten zentriert im Innenzylinder. Die Heizpatronen werden über die beiden Stirnseiten eingebaut und können so gegebenenfalls mit geringem Arbeitsaufwand ausgetauscht werden. Der Ringspalt ist mit einem Nickelschaum gefüllt. Dadurch ist zum einen die Wärmeübertragung in radialer Richtung verbessert und zum anderen wird durch den Schaum eine größere Wärmeübertragungsfläche geschaffen. Zusätzlich fungieren die scharfkantigen Schaumstege als Blasenkeime. Insgesamt soll durch den Einsatz des Nickelschaums eine stabile Verdampfung und ein gutes dynamisches Verhalten realisiert werden.

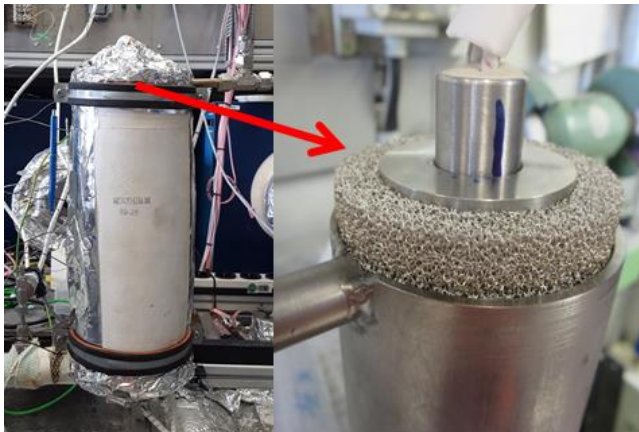


Abbildung 5.27: Konstruierter elektrischer Verdampfer auf dem Messprüfstand 27 (links dargestellt). Die Montage ist rechts dargestellt. Dort ist der innere Aufbau des Verdampfers erkennbar.

Der elektrische Verdampfer ist für eine maximale Wasserdampfmenge von 4 kg/h ausgelegt. Die weiteren Eckdaten des elektrischen Verdampfers sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Eckdaten des konstruierten elektrischen Verdampfers

Elektrischer Verdampfer	
Hersteller	Forschungszentrum Jülich GmbH
Heizpatronen	Durchmesser 20 mm, Länge 210 mm
Maximale Patronenleistung	3 kW
Nickelschaum	
Durchschnittlicher Porendurchmesser	0,9 mm
Innendurchmesser	45 mm
Spalt	10 mm

Im elektrischen Verdampfer ist nur ein Strömungsraum (Ringspalt) vorhanden. Um die realen Bedingungen im Modell abzubilden, wurde die in Kapitel 4.1 beschriebene Modellstruktur nach Abbildung 5.28 angepasst. In jeder Kaskadeneinheit befindet sich nur ein Rührkesselreaktor. Die über die Heizpatrone zugeführte Energiemenge wird dabei direkt an den Festkörper übertragen. Das Modell verwendet die in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Grundlagen und prüft in jeder Kaskade, ob sich das Wasser in der Flüssigphase, im Nassdampfgebiet oder in der Gasphase befindet. Im Betrieb bildet sich im Verdampfer eine Wasservorlage aus, die Einfluss auf das dynamische Verhalten des Verdampfers nimmt. Wird die Wasserszufuhr gestoppt, dann verdampft die vorhandene Wasservorlage in Abhängigkeit von der Restwärme nach. Das Modell ist in der Lage, dies nachzubilden.

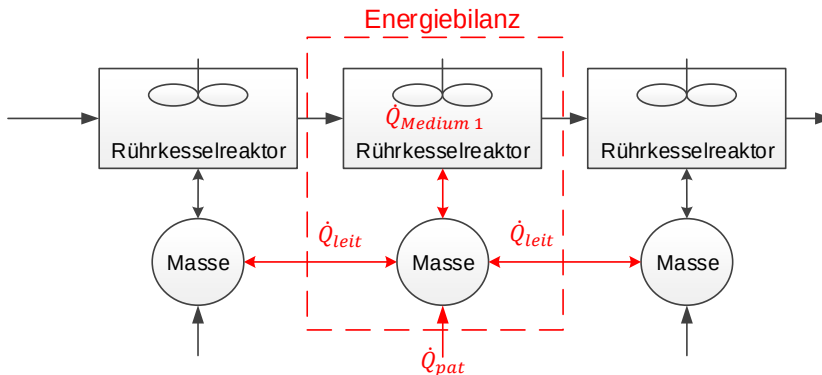


Abbildung 5.28: Verdampfermodellstruktur mit rot dargestellter Energiebilanz an der mittleren Kaskadeneinheit.

Validierung

Der entwickelte Verdampfer wurde im Labor experimentell untersucht. An den daraus gewonnenen Messergebnissen ist das Modell validiert worden. Der Verdampfer ist ausschließlich im Elektrolysebetrieb aktiv. Bei einem Übergang in diesen Betriebsmodus muss der Verdampfer in der Lage sein, die erforderliche Dampfmenge schnell und stabil bereitzustellen. Besonders kritisch ist hierbei die Unterschreitung des Sollwertes, die zu einer örtlichen Dampfverarmung an den Festoxidzellen führen kann. Daher wurde neben einer stabilen stationären Dampfmengeproduktion das dynamische Verhalten ebenfalls untersucht. Die zu untersuchten Betriebszustände sind in Abbildung 5.29 dargestellt.

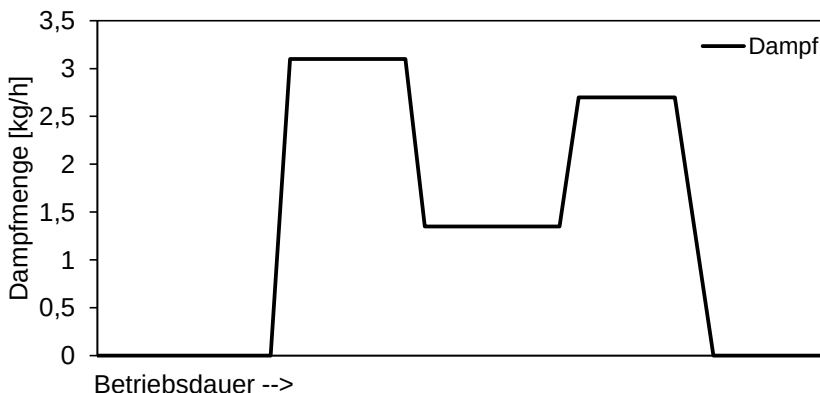


Abbildung 5.29: Geplante Betriebszustände (Dampfmenge) zur Eignungsprüfung

Zunächst erfolgt der Anfahrvorgang auf den Vollastpunkt. Anschließend erfolgen eine Leistungsreduzierung und eine Leistungserhöhung, den Abschluss stellt ein Abschaltvorgang dar. Bei letzterem ist zu prüfen, ob und wie lange der Verdampfer bei Deaktivierung der Heizpatronen nachverdampft.

In Abbildung 5.30 sind die aus dem Experiment aufgezeichneten Wasserein- und Wasseraustrittsmenge als Volllinien dargestellt. Die simulierte Dampfaustrittsmenge ist durch die gestrichelte Linie dargestellt. Im Anfahrvorgang setzt die produzierte Dampfmenge im Modell etwa 30 Sekunden zeitversetzt ein. Dies ist unbedenklich, da so sichergestellt werden kann, dass in der Realität die Dampfmenge zu diesem Zeitpunkt bereits vorhanden ist. Im stationären Betrieb bildet das Modell das reale Verhalten sowie auch die dynamischen Lastwechsel gut ab. Im Abkühlvorgang fällt die produzierte Dampfmenge in der Simulation schneller ab als im Experiment. Der Kurvenabfall im Experiment setzt nach etwa einer Minute zeitverzögert ein. Durch den Versatz kann sichergestellt werden, dass ausreichend Wasserdampf auch während des Umschaltvorgangs vorhanden ist. Die dadurch im Brennstoffzellenbetrieb kurzfristig vorhandene zusätzliche Wasserdampfmenge ist unbedenklich. Aus diesem Grund wurde das Modell nicht weiter angepasst. Das reale Verhalten ist mit dem entwickelten Modell gut abbildbar. Die Wasserdampfaustrittstemperatur lag im Versuch bei etwa 200 °C.

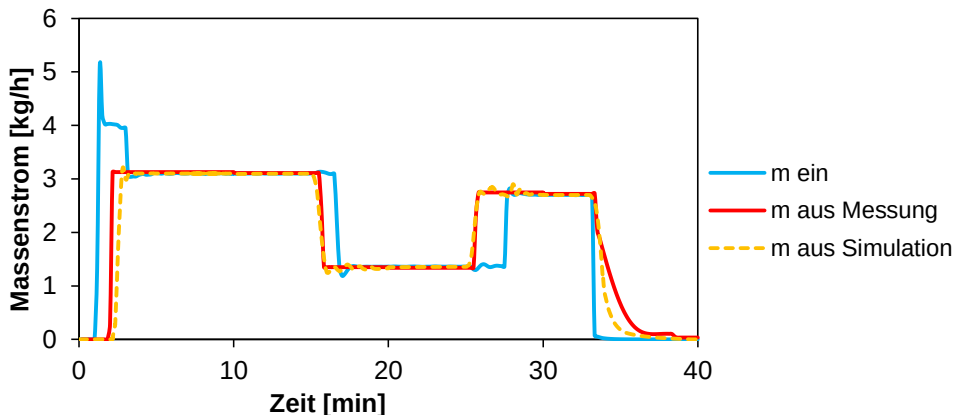


Abbildung 5.30: Gegenüberstellung der gemessenen (Volllinie) und der simulierten (gestrichelte Linie) Dampfaustrittsmenge aus dem Verdampfer

Um den konstruierten Verdampfer bei stationären und instationären Vorgängen stabil zu betreiben, wurden Betriebsstrategien aus den Experimenten abgeleitet. Zunächst mussten für unterschiedliche Wassermengen geeignete Heizpatronentemperaturen ermittelt werden, die eine stabile Verdampfung gewährleisten. Bei instationären Vorgängen war zusätzlich abzuleiten, wie die Heizpatronentemperaturen und die Wassermenge zeitabhängig anzupassen sind, um die neue Sollwasserdampfmenge schnell und ohne große Schwankungen bereitzustellen. Die für den Verdampfer abgeleiteten Betriebsstrategien sind im Anhang 10.5 ausführlich beschrieben.

5.6 Wasserstoffspeichereinheit

Die Speicherung des produzierten Wasserstoffs erfolgt im Druckspeichertank. Bevor das Wasserstoff-Wasserdampfgemisch komprimiert wird, durchläuft es einen Kondensationsprozess. Die Abscheidung des nicht umgesetzten Wasserdampfs findet über die Phasentrennung im Kondensator statt. Nach dem Kondensator folgt die mehrstufige Verdichtung mit Zwischenkühlung auf 40 °C. Die Verdichterstufenanzahl ist so gewählt, dass

eine maximale Gastemperatur von 120 °C nicht überschritten wird. Hierfür sind ausgehend von 1 bar Startdruck sieben Stufen erforderlich. In den Zwischenkühlungsstufen kann es zur Kondensation kommen, wenn der Wasserdampfpartialdruck über dem Sättigungsdampfdruck liegt, der mit der Temperatur abfällt. Nach Erreichen des Speicherdrucks von 70 bar wird der Wasserstoff in den Tank geführt. Die Prozesskette ist in Abbildung 5.31 schematisch aufgeführt.

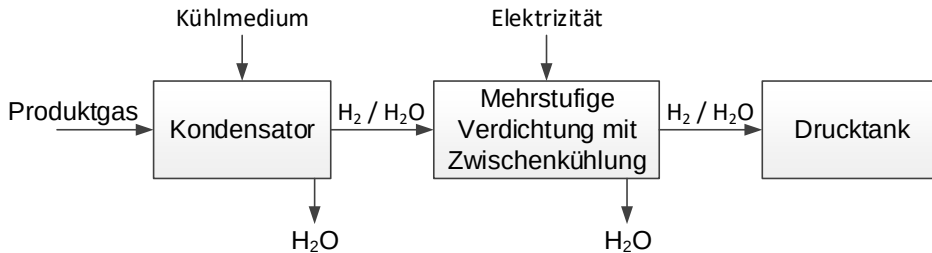


Abbildung 5.31: Prozesskette der Wasserstoffspeichereinheit

Modellierung

Die modelltechnische Umsetzung der drei Komponenten ist im folgenden Abschnitt beschrieben. Im Anschluss werden die einzelnen Komponentenmodelle hintereinandergeschaltet, um das Gesamtmodell für die Wasserstoffspeichereinheit zu erhalten.

Kondensator

Der Kondensator ist als Plattenwärmeübertrager ausgeführt. Das Kühlmedium kann dabei flüssig oder gasförmig sein. Die Modellierung der Kühlmedienseite erfolgt nach Kapitel 5.1 für einphasige Medien. Auf der Produktgasseite findet Kondensation statt. Die Kondensation wurde bereits im Economiser aus Kapitel 5.5.1 berücksichtigt. Die Kondensationsseite des Kondensators entspricht dem Aufbau der Kondensationsseite des Economisers.

Mehrstufiger Verdichter

Das Modell des mehrstufigen Verdichters teilt sich in zwei Bereiche auf: die Verdichtung und die Zwischenkühlung. Abbildung 5.32 zeigt die modelltechnische Umsetzung des mehrstufigen Verdichters. Die beiden Modellblöcke sind über eine Schleife miteinander verbunden und als Vektor-Matrix-Struktur umgesetzt. Letzteres ermöglicht eine einfache Anpassung der Verdichtungsstufenanzahl über eine einzelne Variable. Die Blöcke werden gemäß Kapitel 4.1.4 vektoriell durchlaufen. Die Verdichtung erfolgt isentrop, die Gleichungen aus Kapitel 4.2.6.2 finden dort Anwendung. Die entsprechende Druckerhöhung der einzelnen Stufe wird über die Druckstufengleichung bestimmt. Dadurch wird die Austrittstemperatur nach der Verdichtung für alle Stufen konstant gehalten. Die Zwischenkühlungsstufen sind als Energiebilanzmodelle ausgeführt und kühlen das Medium auf die gewünschte Solltemperatur ab. Dabei wird eine mögliche Kondensation des Wasserdampfs berücksichtigt.

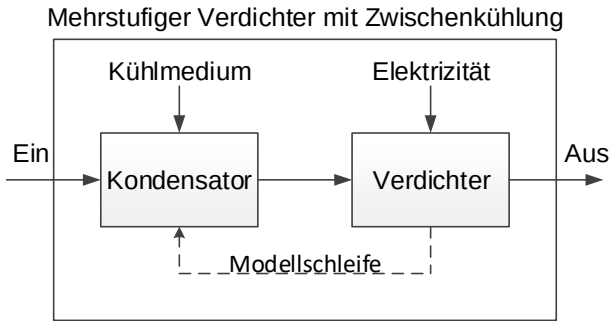


Abbildung 5.32: Modellierungsansatz des mehrstufigen Verdichters mit Zwischenkühlung. Die verwendete Struktur entspricht dem Vektor-Matrix-Ansatz.

Validierung

Die Funktionsweise des Kondensatormodells ist bereits am Economiser in Kapitel 5.5.1 gezeigt worden. Das Verdichtermodell nimmt eine isentrope Verdichtung an, die bereits bei dem Verdichter (Kapitel 5.4.1) und bei der Membranpumpe (Kapitel 5.4.2) validiert wurde.

5.7 Abgasnachbehandlung

Der Nachbrenner soll die thermische Verwertung des im Abgasstrom vorhandenen Wasserstoffs ermöglichen. Der dafür gewählte katalytische Brenner wurde experimentell untersucht, um nachzuweisen ob Wasserstoff auch in niedriger Konzentration und bei niedrigen Temperaturen umgesetzt werden kann (siehe Kapitel 3.4). Abbildung 5.33 zeigt den katalytischen Brenner vor der Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

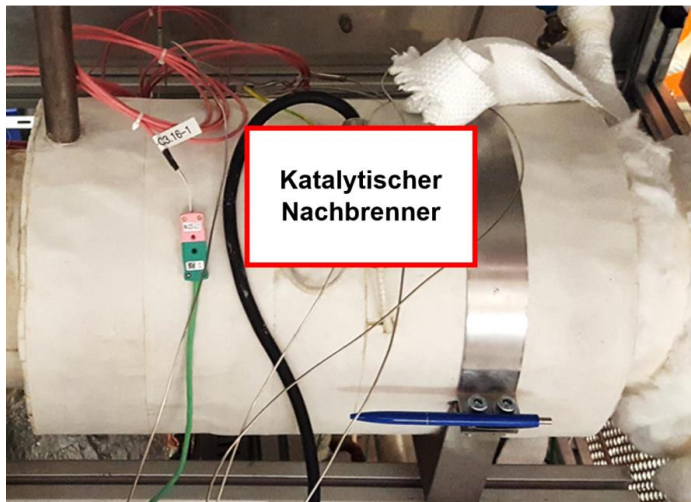


Abbildung 5.33: Katalytischer Nachbrenner vor der Versuchsdurchführung.

Der katalytische Nachbrenner wurde für einen nominellen 5 kW-Brennstoffzellenbetrieb ausgelegt. Die Eckdaten des untersuchten Brenners sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Tabelle 5.4: Eckdaten des katalytischen Brenners

Katalytischer Brenner	
Katalysator	Edelmetall (Monolith)
Abmaße (L x D)	780 mm x 350 mm
Auslegungstemperatur	900 °C
Nennvolumenstrom	~1.100 NI/min
Prozessgase	H_2, H_2O, N_2, O_2

Bevor das Abgas in den Nachbrenner eintritt, werden der wasserstoffhaltige Abgasstrom und der Luftabgasstrom miteinander vermischt. Am Katalysator reagiert der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, die frei werdende Reaktionswärme erhöht die Gas- und Festkörpertemperatur. Für den späteren Systemeinsatz sind die Austrittsgaszusammensetzung und die Gasaustrittstemperatur aus dem Brenner relevant. Das erstellte Modell ist in der Lage, beide Parameter zu berechnen und basiert auf der Struktur aus Kapitel 4.1. Allerdings verfügt der Brenner nur über einen Strömungsraum, das Modell wurde daher nach Abbildung 5.34 angepasst.

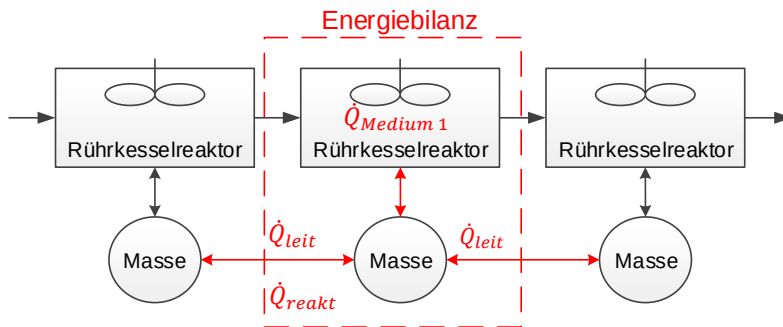


Abbildung 5.34: Modellstruktur des katalytischen Nachbrenners mit in Rot dargestellten Wärmeströmen, die in die Bilanzierung der mittleren Kaskadeneinheit einfließen.

Validierung

Der katalytische Nachbrenner wurde im Labor mit Wasserstoffkonzentrationen kleiner 5 vol.-% untersucht. In Abbildung 5.35 sind die gemessenen und die simulierten Austrittstemperaturen gegenübergestellt. Der Volumenstrom beträgt für alle Messpunkte 400 NI/min, bei höheren Wasserstoffgehalten wurde die Luftmenge entsprechend verringert. Das Modell stimmt ab einem Wasserstoffgehalt > 1 vol.-% sehr gut mit den Messergebnissen überein. Bei der Kleinstmenge von 0,5 vol.-% Wasserstoff liegt die gemessene Temperatur leicht unterhalb von der simulierten Austrittstemperatur. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass dort die Wärmeverluste aufgrund der kleinen produzierten Wärmemenge dominieren.

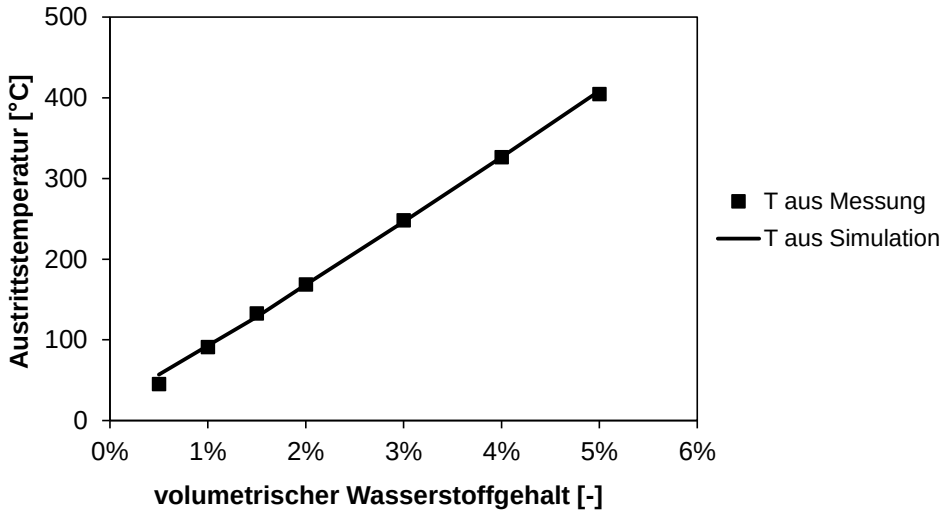


Abbildung 5.35: Validierung der simulierten Austrittstemperatur bei Wasserstoffkonzentrationen bis zu 5 vol.-%.

Das dynamische Verhalten des katalytischen Brenners ist für eine spontane Wasserstoffzugabe in Abbildung 5.36 dargestellt. Der Nachbrenner wurde zunächst mit 200 °C warmer Luft durchströmt. Nach fünf Minuten erfolgt die Zugabe von Wasserstoff, danach dauert es etwa zwei Minuten, bis die Austrittstemperatur ansteigt. Die Umsetzung erfolgt sofort, jedoch ist die Brennermasse so groß, dass diese zunächst die Reaktionswärme aufnimmt, bis ein Temperaturanstieg am Austritt verzeichnet werden kann. Es ist daher davon auszugehen, dass der gesamte Wasserstoff im vorderen Bereich umgesetzt wurde.

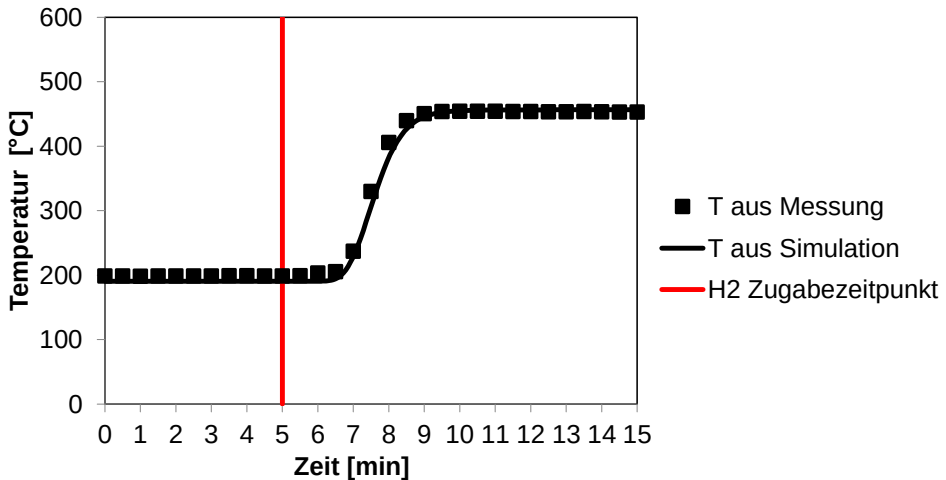


Abbildung 5.36: Einfluss einer spontanen Wasserstoffzugabe auf die Austrittstemperatur und die Validierung des dynamischen Modellverhaltens.

5.8 Zusammenfassung

Über die experimentellen Untersuchungen konnte eine grundsätzliche Eignung der einzelnen Komponenten für das zu erforschende rSOC-System festgestellt werden.

- Der reversible Festoxidzellstapel wurde erfolgreich in beiden Betriebsmodi getestet.
- Das überarbeitete Heizplattendesign zeigte im Langzeitbetrieb keine signifikanten Alterungserscheinungen. Ein Langzeit-Elektrolysebetrieb ist aus Sicht der Heizplatte somit möglich.
- Zur Förderung der Medien stehen drei verschiedene Förderarten zur Verfügung. Hierfür wurden Untersuchungen an verschiedenen Membranpumpen und Ejektoren durchgeführt. Die prinzipielle Eignung der einzelnen Fördereinheiten konnte gezeigt werden.
- Im Bereich der Dampferzeugung konnten zwei unterschiedliche Economiser erfolgreich getestet werden. Die gleichzeitige Realisierung von Verdampfung und Kondensation in einem Wärmeübertrager konnte gezeigt werden. Der dem Economiser nachgeschaltete elektrische Verdampfer zeigte eine stabile Wasserdampfbereitstellung im stationären Betrieb und ein adäquates dynamisches Verhalten bei einem Betriebspunktwechsel.
- Zur Abgasnachbehandlung wurde ein katalytischer Brenner untersucht. Der vollständige Umsatz von kleinen Wasserstoffmengen unterhalb von der Explosionsgrenze und von der Zündtemperatur wurde nachgewiesen.

Die experimentell untersuchten Komponenten wurden modelliert. Die allgemein gute Übereinstimmung der Mess- und Simulationsergebnisse verdeutlicht zum einen die Eignung der verwendeten Modellstruktur und zum anderen, dass alle für die jeweilige Komponente relevanten Effekte berücksichtigt wurden. Die gemittelte Abweichung zwischen den Mess- und den Simulationsergebnissen beträgt 3,85 % (für die Temperatur). Mit den erstellten Modellen ist es möglich, simulativ Untersuchungen am integrierten Modul (Kapitel 6) und am rSOC-System (Kapitel 7) durchzuführen.

6 Integriertes Modul für die reversible Anwendung

Vor dem Systemaufbau ist der Aufbau des Integrierten Moduls für die reversible Anwendung zu erarbeiten. Dabei sind die Betriebsrandbedingungen der Festoxidzellen so zu berücksichtigen, dass ein möglichst degradationsarmer Betrieb gewährleistet werden kann. Bei der Anordnung der Modulkomponenten wird der Einfluss auf die Temperaturverteilung simulativ berücksichtigt. Abschließend stehen Kostenreduktionspotentiale für eine spätere Kommerzialisierung im Vordergrund. Demnach behandelt dieses Kapitel die folgenden Schwerpunkte:

- Betriebsrandbedingungen der Festoxidzellen
- Untersuchung des Integrierten Moduls
 - Komponentenanordnung
 - Modulanströmung
 - Temperaturverteilung im Modul
- Kostenreduktion
 - Technischer Einfluss von Materialeinsparung
 - Verringerung der Betriebskosten

6.1 Betriebsrandbedingungen der Festoxidzellen

Bevor die Untersuchungen am Integrierten Modul durchgeführt werden können, ist zunächst der Betriebsbereich der Festoxidzellen zu definieren. Der derzeitige Stand der Forschung und Technik aus Kapitel 3 beschreibt bereits einige der erforderlichen Randbedingungen. Derzeitig findet der Betrieb von Jülicher Festoxidzellen bei einer mittleren Temperatur von 750 °C statt. Die maximale Festoxidzellentemperatur beträgt 830 °C, wodurch die Fügetemperatur nicht überschritten wird sowie die Temperaturanforderungen der Werkstoffe eingehalten werden. Um die thermomechanischen Spannungen in einem akzeptablen Bereich zu halten, soll ein Temperaturgradient von 200 K zwischen den ein- und den austretenden Gasen nicht überschritten werden. Außerdem können bei einem Umschaltvorgang thermomechanische Spannungen entstehen, weshalb die Stacktemperatur für beide Betriebsmodi auf einem konstanten Wert gehalten werden sollte. Die mittlere Stacktemperatur wird in dieser Arbeit nach Kapitel 3 auf 750 °C festgelegt. Im Brennstoffzellenbetrieb liegt die maximale Stromdichte bei 0,5 A/cm² und im Elektrolysebetrieb bei - 0,8 A/cm². Die maximale Stack-Brenngasnutzung und Stack-Dampfnutzung wurden nach Auswertung der Rechercheergebnisse auf maximal 85 % begrenzt.

Betriebszustände, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind, wie zum Beispiel der Betriebsmoduswechsel, sind durch eigene Untersuchungen zu erarbeiten. Dabei sind die für die Festoxidzellen kritischen Betriebsbereiche, die unter anderem eine Nickeloxidation oder eine Delamination verursachen können, zu meiden. Das Festoxidzellenmodell ist daher so aufgebaut, dass diese beiden Probleme detektiert und umgangen werden können. Der Autor hat zur Ermittlung der Betriebsbereiche eine Masterarbeit [43] betreut, deren Ergebnisse teilweise in dieses Unterkapitel eingeflossen sind.

Die Untersuchung einer örtlichen, thermodynamisch bedingten Nickeloxidation ist mit dem Festoxidzellenmodell möglich. Tabelle 6.1 zeigt die Stack-Brenngasnutzung in Abhängigkeit

von der Stromdichte, ab der eine thermodynamisch bedingte Nickeloxidation auftritt. Mit steigender Stromdichte sinkt die maximale Stack-Brenngasnutzung, da der Wasseranteil an der Drei-Phasen-Grenze mit dem Umsatz steigt. Kommt es dabei zu Stofftransportlimitierung durch die Elektrode, steigt der Wasserdampfpartialdruck an der Drei-Phasen-Grenze an. Durch große Wasserdampfanteile im Gaseintritt reduziert sich die maximale Stack-Brenngasnutzung zusätzlich.

Tabelle 6.1: Stack-Brenngasnutzungen, oberhalb derer aus thermodynamischer Sicht eine Nickeloxidation auftritt, in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Gaseintrittszusammensetzung (Festoxidzellentemperatur von 750 °C) nach [43].

		H ₂ /H ₂ O		
		10	5	1
j [A/cm ²]	$u_{F, Stack}$			
	0,5	99,2 %	98,7 %	94 %
	0,75	96,7 %	95,7 %	89,2 %
	1	93,7 %	92,7 %	84,2 %
	1,25	91,2 %	89,7 %	79,2 %
	1,5	88,2 %	86,7 %	74,2 %

Der stationäre Brennstoffzellenbetrieb ist ohne Wasserdampfzugabe am Eintritt und mit einer Stromdichte von 0,5 A/cm² geplant. Tabelle 6.1 zeigt eine maximale Stack-Brenngasnutzungsobergrenze von 99,2 % bei einer Wasserdampfzugabe am Eintritt von 9,1 vol.-%. Demnach wäre die nahezu vollständige Stack-Brenngasnutzung im geplanten Brennstoffzellenbetrieb theoretisch möglich. Wie bereits in Kapitel 3.1 diskutiert wurde, konnte unter ähnlichen Betriebsbedingungen bereits ab einer Stack-Brenngasnutzung von 90 % eine Nickeloxidation am Zellende (Brenngasaustritt) experimentell gezeigt werden. Im Bereich des Zellendes liegt die höchste Temperatur vor (siehe Abbildung 6.6). Aufgrund von Wärmeübertragung zur Umgebung fällt die Temperatur quer zur Strömung zu den Rändern hin ab. Entscheidend hierbei ist, dass der Wasserstoffumsatz mit der Temperatur ansteigt. Demnach wird mittig bei der höchsten Temperatur auch am meisten umgesetzt. Der über die Zelle ungleiche Wasserstoffumsatz kann zu einer örtlichen Brenngasverarmung führen. Um den inhomogenen Umsatz zu berücksichtigen, wird die berechnete Stack-Brenngasnutzungsobergrenze zusätzlich um 15 Prozentpunkte herabgesetzt.

Exemplarisch ist in Abbildung 6.1 der Sauerstoffpartialdruck an der Drei-Phasen-Grenze sowie der Gleichgewichtsdruck der Nickeloxidation aufgeführt. Am Zellende steigen der Wasserdampfanteil und somit auch der Sauerstoffpartialdruck stark an. Die thermodynamischen Bedingungen zur Nickeloxidbildung sind dort gegeben. Sofern Wasserdampf zum eintretenden Wasserstoff zugegeben wird, sinkt die maximal mögliche Stack-Brenngasnutzung ab. Im Brennstoffzellenbetrieb ist die Nickeloxidation daher durch eine Obergrenze der Stack-Brenngasnutzung kontrollierbar, die eine ausreichend hohe Wasserstoffkonzentration am Austritt sicherstellt. Das Modell ist somit in der Lage, auch in den dynamischen Vorgängen einen in Bezug auf die Nickeloxidation kritischen Betriebszustand zu detektieren.

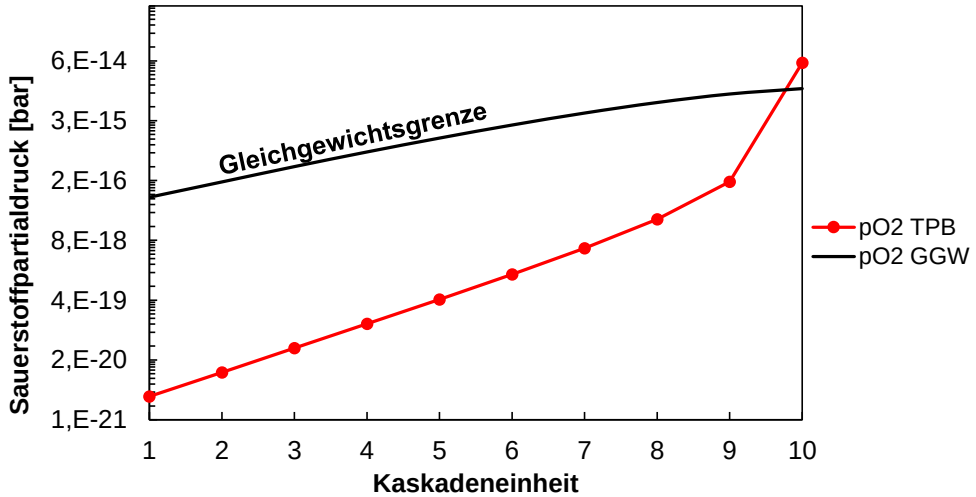


Abbildung 6.1: Gleichgewichts- und Sauerstoffpartialdruck an der Drei-Phasen-Grenze im SOFC-Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, $U_{F \text{ Stack}} = 95 \%$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ und $T = 750 \text{ °C}$ nach [43].

Im Elektrolysebetrieb findet die Produktion von Wasserstoff aus Wasserdampf statt, die am Zellanfang beginnt. Hohe Wasserdampfkonzentrationen treten daher nicht am Zellende, sondern am Zellanfang auf. Die Produktion von Wasserstoff findet an der Drei-Phasen-Grenze statt, daher ist im Gegensatz zum Brennstoffzellenbetrieb ein hoher Wasserdampfpartialdruck zunächst nicht an der Drei-Phasen-Grenze, sondern im Kanalbereich zu erwarten. Dementsprechend würde das Nickel im Kanalbereich zuerst oxidieren. Abbildung 6.2 zeigt den vorliegenden Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Simulation erfolgte bei einer mittleren Festoxidzellentemperatur von 750 °C , wobei die Gase mit 650 °C in den Zellstapel eingetreten sind. Dem Wasserdampf wurde kein Wasserstoff am Eintritt zugegeben. Die Temperatur stieg entlang der Zellen an, womit sich auch der temperaturabhängige Gleichgewichtspartialdruck der Nickeloxidation erhöht. Die Nickeloxidation ist vor allem bei kleinen Stromdichten im Anfangsbereich der Zellen möglich. Bei kleinen Stromdichten ist die produzierte Wasserstoffmenge klein und somit die im Kanalbereich am Zellanfang vorliegende Wasserdampfkonzentration besonders hoch. Hohe Stromdichten erreichen den Gleichgewichtspartialdruck hingegen nicht, da bereits am Zellanfang ausreichend viel Wasserstoff in der Kaskadeneinheit produziert wird. Bedingt durch den Rührkesselansatz nimmt das Modell an, dass in der gesamten Kaskadeneinheit die in der Einheit produzierte gesamte Wasserstoffmenge vorliegt. In der Realität erhöht sich jedoch die Wasserstoffkonzentration zum Ende der Kaskadeneinheit. Demnach existiert immer ein bestimmter Anfangsbereich, in dem zu wenig Wasserstoff vorhanden ist. Dieser Bereich fällt mit steigender Stromdichte immer kleiner aus. Um eine Nickeloxidation in diesem Bereich vorzubeugen, kann dem zugeführten Wasserdampf Wasserstoff zugegeben werden. Weitere Simulationen haben gezeigt, dass ein zehn volumenprozentiger Wasserstoffanteil hierfür ausreicht.

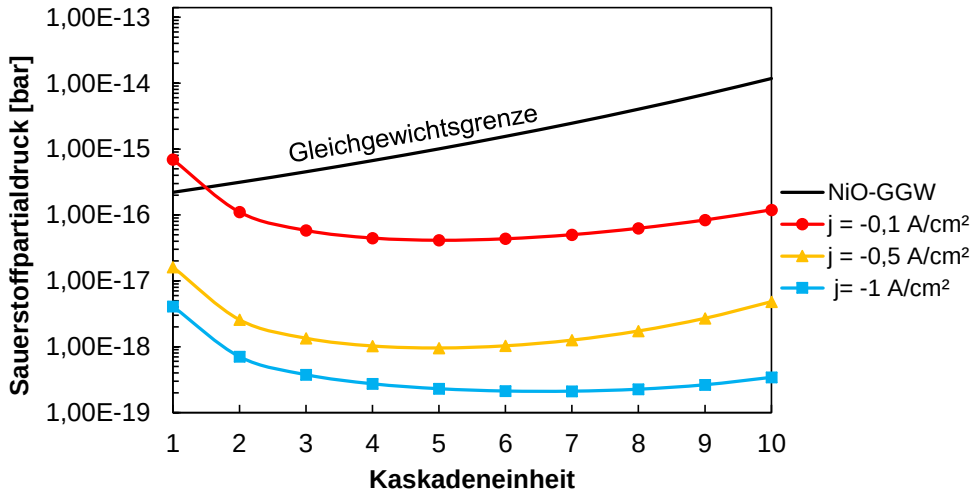


Abbildung 6.2 Gleichgewichtsdruck und vorliegender Sauerstoffpartialdruck auf der Brenngasseite mit variierender Stromdichte von -0,1 bis -1 A/cm² im SOE-Betrieb nach [43].

Außerdem kann im Elektrolysebetrieb die Luftelektrode vom Elektrolyten delaminieren. Diese Art der Degradation wurde bereits in Kapitel 2 beschrieben und ist dort mit einem lokalen Druckanstieg zwischen dem Elektrolyten und der Luftelektrode begründet. Im Elektrolysebetrieb findet in diesem Bereich eine lokale Sauerstoffansammlung statt, die einen hohen internen Sauerstoffpartialdruck verursacht und zur beschriebenen Delamination der Luftelektrode führen kann. Diese lokale Sauerstoffansammlung erfordert einen gleichgerichteten Elektronen- und Sauerstoffionenfluss durch die Zelle. Im Elektrolysebetrieb erfolgt die Gleichrichtung durch das Anlegen einer äußeren Spannungsquelle. Dabei muss die angelegte Spannung größer sein als die Nernstspannung, um zusätzlich die auftretenden Überspannungen auszugleichen. Aus Gleichung Gl. 2.1 geht hervor, dass bei gleicher Flussrichtung der interne Sauerstoffpartialdruck größer sein muss als der Sauerstoffpartialdruck im Kanalbereich. Wohingegen bei einer gegenläufigen Flussrichtung — die im Brennstoffzellenbetrieb vorliegt — der interne Sauerstoffpartialdruck maximal den Sauerstoffpartialdruck im Kanalbereich annehmen kann. Nach Gleichung Gl. 2.1 ist der Delaminationsdruck exponentiell abhängig von den Überspannungen auf der Luftseite und der Temperatur. Abbildung 6.3 zeigt den Einfluss der Überspannung auf den internen Sauerstoffpartialdruck für unterschiedliche Temperaturen. Exemplarisch ist dort ein Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar im Luftkanalbereich dargestellt. Wenn keine Überspannungen an der Luftelektrode vorliegen würden, entspricht der interne Sauerstoffpartialdruck dem im Luftkanal.

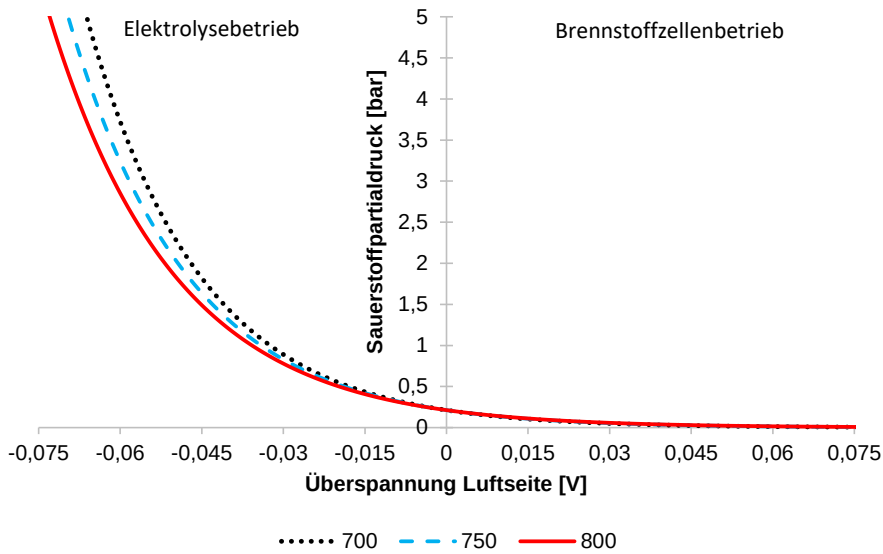


Abbildung 6.3: Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Überspannung an der Lufolektrode für unterschiedliche Temperaturen.

Das erarbeitete und an experimentellen Messdaten validierte Festoxidzellmodell berechnet die vorliegenden Überspannungen nach Kapitel 4.2.1, die dort beschriebenen Überspannungen sind unter anderem auch von der Temperatur abhängig. Zudem verwendet das Modell die beschriebene Gleichung Gl. 2.1 mit der das Modell den vorliegenden internen Sauerstoffpartialdruck berechnet. Dadurch ist das Modell in der Lage den Einfluss von unterschiedlichen Stromdichten und Temperaturen nachzubilden. Die Nachbildung der Aktivierungsüberspannungen erfolgt im Modell über den Butler-Volmer Ansatz nach Gl. 4.15. Die Berechnung der Konzentrationsüberspannungen erfolgt unter der Berücksichtigung von Knudsen- und molarer Diffusion nach Anhang 10.7.

Abbildung 6.4 zeigt den sich zwischen den Schichten aufbauenden simulierten Sauerstoffpartialdruck. Der mit der Stromdichte ansteigende Druck, ist auf einen höheren Sauerstoffionen- und Elektronenfluss zurückzuführen. Außerdem fällt der Druck mit steigender Temperatur ab. Hierbei dominiert die bei hoher Temperatur geringer ausfallende Aktivierungsüberspannung. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Gasviskosität mit der Temperatur ansteigt und damit auch die Konzentrationsüberspannung. In diesem Fall ist die Konzentrationsüberspannung gegenläufig zur Aktivierungsüberspannung. Bei der hier verwendeten Lufolektrode dominiert jedoch die geringer ausfallende Aktivierungsüberspannung. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass bei einer anderen Lufolektrode, die andere Elektrodenparameter aufweist, die Konzentrationsüberspannung dominieren könnte. Der in Abbildung 6.4 dargestellte interne Druck liegt ab einer Temperatur von 750 °C unterhalb von 55 bar. Nimmt der Druck eine Größe von mehreren tausend bar an, ist von einer Zellschädigung auszugehen. Daher sind niedrige Temperaturen im Elektrolysebetrieb zu meiden. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass vor allem die Temperaturerhöhung eine gute Maßnahme zur Verhinderung einer Delamination sein kann, wenn hohe Stromdichten erforderlich sind.

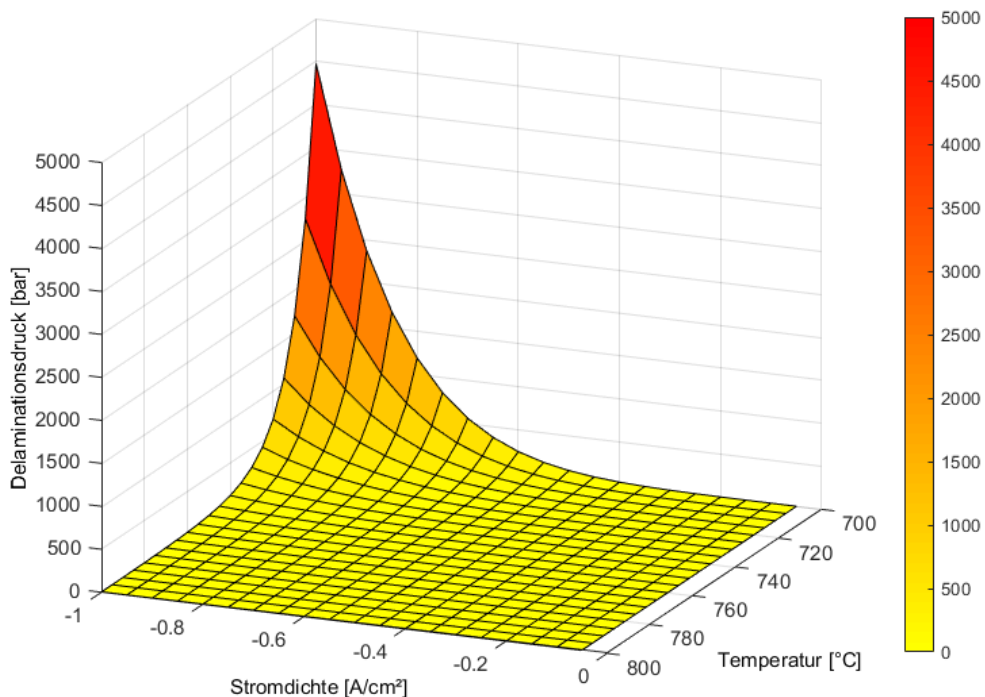


Abbildung 6.4: Darstellung des berechneten Delaminationsdrucks bei einem Stack-Dampfnutzungsgrad von 75 % und einer Eintrittskonzentration von $H_2/H_2O = 1/10$ nach [43].

Zusammenfassend sind aus den beschriebenen Untersuchungsergebnissen zur Nickeloxidation und zur Delamination Betriebsbereiche ableitbar, die in Bezug auf die hier beschriebenen Mechanismen eine geringe Degradation hervorrufen. Aufgrund einer möglichen Nickeloxidation sind Nutzungsraten größer als 85 % im Festoxidzellstapel zu vermeiden. Außerdem ist im Elektrolysebetrieb der Wasserdampf mit 10 vol.-% Wasserstoff anzureichern, um eine mögliche Nickeloxidation am Zellanfang im Kanalbereich zu vermeiden. Das Risiko einer möglichen Delamination ist reduzierbar, indem die Stromdichte bei $-0,8 \text{ A/cm}^2$ begrenzt wird und die Temperatur dabei mindestens 730 °C beträgt. Der Betriebsbereich der verwendeten Festoxidzellen ist in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Definierter Betriebsbereich der verwendeten Festoxidzellen

Parameter	SOE	SOFC	Einheit
$T_{\text{Stack avg}}$	750	750	°C
$T_{\text{Stack max}}$	830	830	°C
p_{Stack}	1	1	bar
j_{max}	- 0,8	0,5	A/cm^2
$H_{2\text{min}}$	10	-	vol.-%
$u_{f,s \text{ max}}$	85	85	%

6.2 Entwicklung eines Integrierten Moduls für die rSOC-System-Anwendung

Das Integrierte Modul besteht aus einzelnen Modulkomponenten. So kann die Bestückung des Integrierten Moduls dem Anwendungsfall entsprechend erfolgen. Dabei werden die einzelnen Komponenten aufeinandergestapelt und mit Flachdichtungen gegen die Umgebung abgedichtet. Durch diese Maßnahme bleibt das Modul demontierbar und eine Verrohrung zwischen den Komponenten findet nicht statt, was wesentliche Vorteile des Integrierten Moduls sind. Andernfalls müssen aufgrund der hohen Temperatur von bis zu 830 °C die einzelnen Rohre durch kostenintensive Hochtemperaturschrauben und Muttern verbunden werden. Zusätzlich findet durch die kompakte Bauart Wärmestrahlung zwischen den unmittelbar benachbarten Komponenten statt, wohingegen Wärmeverluste durch die geringe Moduloberfläche reduziert werden. Das für eine reversible Anwendung erarbeitete Integrierte Modul ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Das Modul besteht aus Gasvorwärmern, Umlenkplatten für die Strömungsführung, Heizplatten für die endotherme Elektrolyse sowie zwei Festoxidzellensubstacks bestehend aus je 20 Ebenen. Die Gasverteilung zwischen den Modulkomponenten findet in den Gasverteilbereichen statt, die sich an den Rändern der einzelnen Komponenten befinden. Durch eine mittige Anordnung der Zellstapel im Modul ist es möglich, die Festoxidzellen von beiden Seiten mit jeweils einem Gasstrom zu versorgen. Konkret erfolgt die Luftversorgung in Abbildung 6.5 von oben und die Brenngasversorgung von unten. Die Strömungsführung im Gasverteilbereich vereinfacht sich durch diese Maßnahme.

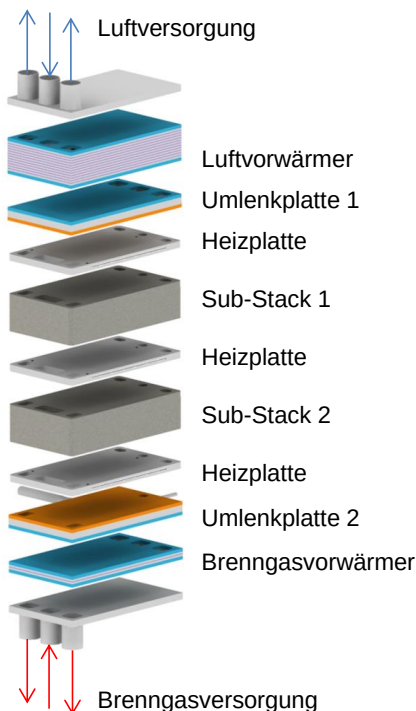


Abbildung 6.5: Aufbau des Integrierten Moduls für das geplante rSOC-System

Gasvorwärmer

Die Wärmeübertrager im Integrierten Modul wärmen die in den Stack eintretenden Gase vor. Das Stackabgas eignet sich aufgrund der hohen Temperatur ($\sim 800\text{ °C}$) zur Vorwärmung der in dem Stack eintretenden Gase. Der primäre Vorteil der Vorwärmung liegt in der Reduzierung des Temperaturgradienten im Anfangsbereich des Stacks. Sekundär wirkt sich die Gasvorwärmung positiv auf den Wirkungsgrad bei der Elektrolyse aus. Durch die Vorwärmung ist weniger elektrische Energie aufzuwenden, um den Stack auf Temperatur zu halten. Die Durchströmung der beiden Gasvorwärmer erfolgt im Gegenstrom, was bereits in Kapitel 5.1 begründet wurde.

Umlenkplatten

Die Gase durchströmen den Festoxidzellstapel im Gleichstrom und die Wärmeübertrager im Gegenstrom. Es ist daher notwendig, die Gase zwischen den Komponenten umzulenken. Die Umlenkplatte führt einen Gasstrom über die gesamte Strömungsfläche von einer Seite zur anderen. Die Umlenkung beeinflusst die Temperaturverteilung im Modul und ist daher in den Untersuchungen berücksichtigt. Es konnte gezeigt werden, dass die Umlenkplatte idealerweise zwischen dem Gasvorwärmer und der Heizplatte angeordnet werden sollte. Der in der Platte umgelenkte heiße Abgasstrom schirmt dann den Stack und die Heizplatten von den kälteren Gasvorwärmern etwas ab.

Heizplatten

Nach Abbildung 6.5 befinden sich Heizplatten oberhalb, unterhalb und mittig an den Sub-Stacks. Dadurch soll die Wärmezufuhr an die Festoxidzellen möglichst homogen erfolgen.

Festoxidzellstapel

Der verwendete Festoxidzellstapel besteht aus zwei Sub-Stacks, die sich mittig im Integrierten Modul befinden. Es ist zu untersuchen, ob im Hinblick auf die Temperaturverteilung die Festoxidzellen im Gleich- oder Gegenstrom zu betreiben sind. Abbildung 6.6 zeigt den Einfluss von Gleich- und Gegenstrom auf die Festoxidzelltemperatur für beide Betriebsmodi.

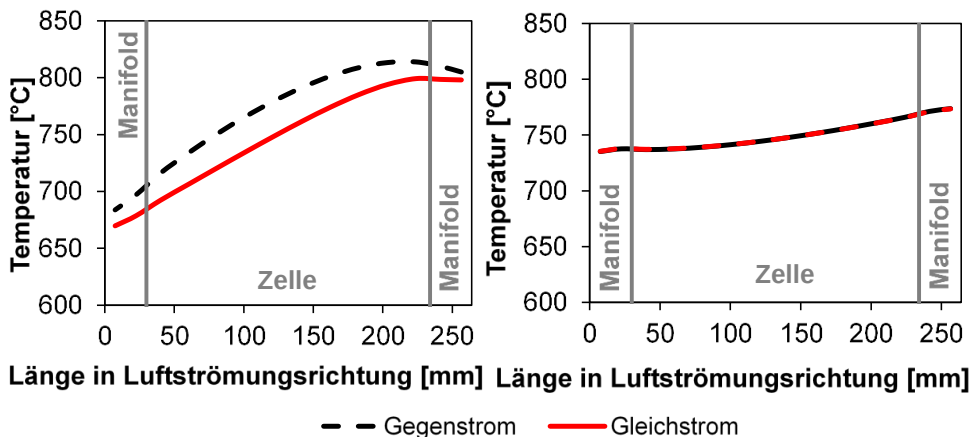


Abbildung 6.6: Einfluss von Gleich- und Gegenstrom auf den Temperaturverlauf im Festoxidzellstapel. Für den Gegenstrombetrieb wurde die Brenngasseite gedreht.

Die Konversionsrate beträgt 70 % in beiden Betriebsmodi und die Stromdichte beträgt $0,5 \text{ A/cm}^2$ respektive $-0,5 \text{ A/cm}^2$. Dabei treten die Gase mit einer Temperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Festoxidzellstapel ein. Außerdem befindet sich der Stack in einer Isolierung.

Der Brennstoffzellenbetrieb wird mit einer sechsfachen Luftüberschussmenge betrieben. Im Gleichstrombetrieb liegt die mittlere Festoxidzellentemperatur bei $747 \text{ }^\circ\text{C}$, wohingegen die mittlere Temperatur im Gegenstrom bei $769 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Im Gleichstrombetrieb steigt die Temperatur in Strömungsrichtung bis zum Zellende an und flacht danach ab, weil keine Wärme aus der Reaktion mehr im Manifoldbereich zugeführt wird. Der Gegenstrombetrieb führt zu einer geringfügigen Temperaturanhebung im Eintrittsbereich der Luft. Der nun gegenläufige Brenngasstrom wärmt die Zellen in diesem Bereich etwas auf. Dies führt auch zu einem Temperaturabfall am Luftaustritt, da das dort kalt eintretende Brenngas Wärme aufnimmt. Die Temperaturgradienten liegen für beide Stromführungen bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Festoxidzellentemperaturen bei sonst gleichen Bedingungen im Gleichstrombetrieb niedriger sind. Demnach ist im Gleichstrombetrieb eine etwas geringere Luftmenge zur Kühlung erforderlich, um eine ähnliche mittlere Festoxidzellentemperatur zu erreichen (Lambda sechs statt sieben). Außerdem treten die kalten Gase auf einer Seite ein, die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Gasseiten fällt somit geringer aus. Folglich müssten bei einer geringeren Temperaturdifferenz auch die thermomechanischen Spannungen geringer ausfallen.

Im Elektrolysebetrieb wird die mittlere Festoxidzellentemperatur über eine Heizplatte bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Da in diesem Betriebsmodus keine Luft gefördert wird, bleibt der Temperaturverlauf unverändert. Der Temperaturgradient ist im Vergleich zum Brennstoffzellenbetrieb mit $49 \text{ }^\circ\text{C}$ wesentlich kleiner.

6.3 Temperaturverteilung im Integrierten Modul

Die Temperaturverteilung des im vorherigen Kapitel beschriebenen Integrierten Moduls sind in Abbildung 6.7 durch Volllinien dargestellt. Die einzelnen Farben entsprechen jeweils einer Modulkomponente und sind rechts in der Abbildung aufgeschlüsselt. Dabei handelt es sich um die Festkörpertemperaturen in Strömungsrichtung. Zusätzlich sind die Temperaturverteilungen in den einzelnen Komponenten als Quadrate dargestellt, wenn kein Integriertes Modul verwendet werden würde. Die Wärmeübertragung mittels Wärmestrahlung zwischen den einzelnen Modulkomponenten findet in diesem Fall nicht statt.

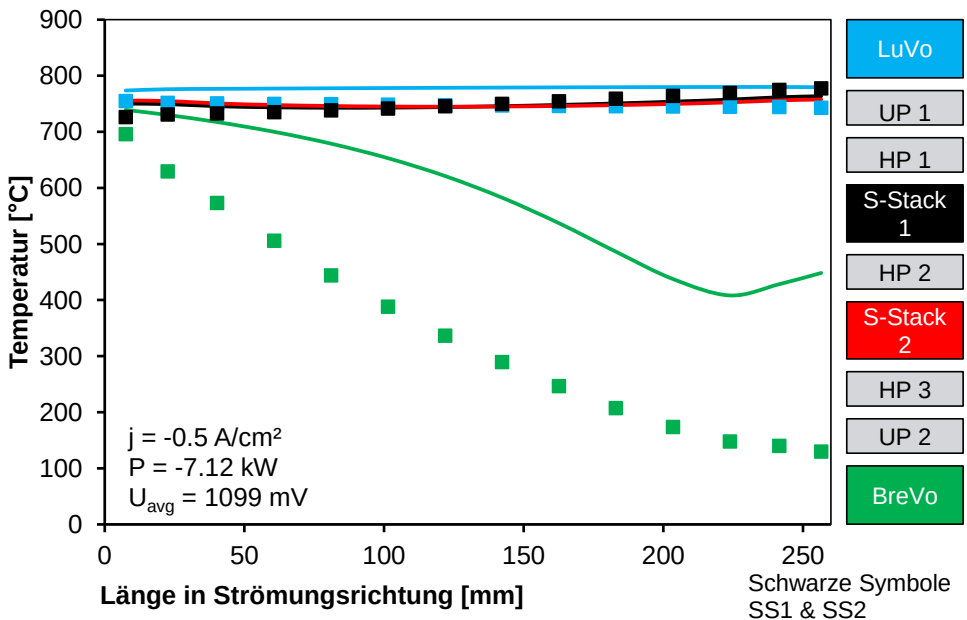
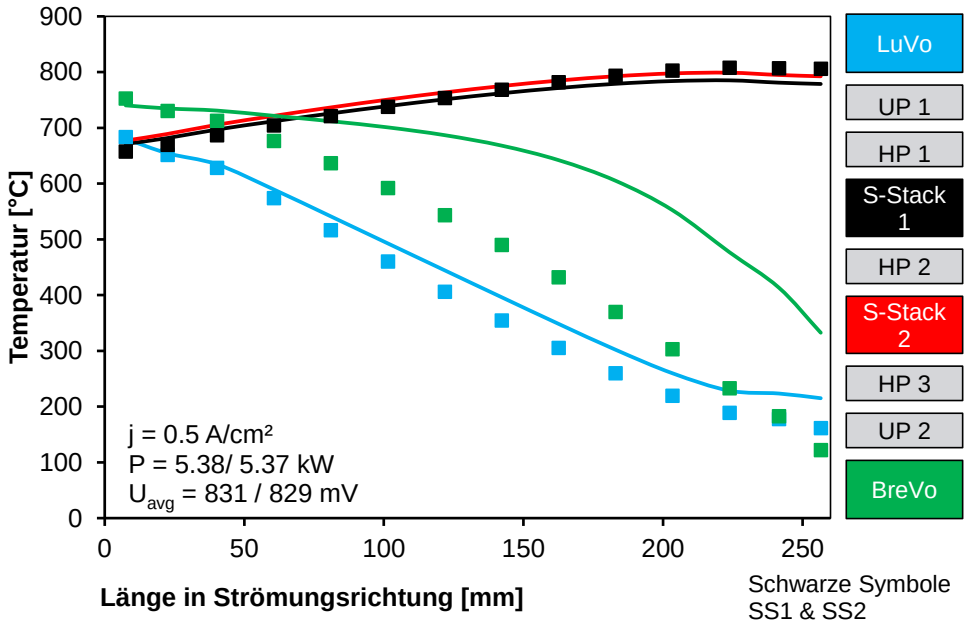


Abbildung 6.7: Einfluss des Integrierten Moduls auf die Temperaturverteilungen in den einzelnen Modulkomponenten (oben SOFC, unten SOE)

Der Brennstoffzellenbetrieb ist links dargestellt. Die Heizplatten sind im Brennstoffzellenbetrieb inaktiv, diese übertragen jedoch Wärme durch Wärmestrahlung zu den benachbarten Modulkomponenten und im Heizplatteninneren über Wärmeleitung. Sub-Stack 1, der an den Luftvorwärmer grenzt, ist im Mittel um 40 K kälter als Sub-Stack 2. Die im Vergleich zum

Brenngas wesentlich höhere Luftmenge kühlt den Luftvorwärmer und den Sub-Stack 1 stärker aus. Die Festoxidzellen sind die wärmsten Komponenten im Brennstoffzellenbetrieb und geben Wärme an die kälteren Komponenten ab. Dadurch steigen die Festkörpertemperaturen in den Gasvorwärmern an und die Gase treten wärmer in die Festoxidzellstapel ein. Die Wärmeübertragung zwischen den Komponenten trägt auch zur Verringerung des Temperaturgradienten in den Festoxidzellen bei. Der Einfluss der thermomechanischen Spannungen sinkt mit dem Temperaturgradienten und ist somit reduziert. Im Vergleich zu einem Aufbau ohne Integriertes Modul fallen die Temperaturgradienten leicht geringer aus. Außerdem ist dort kein Temperaturunterschied zwischen den beiden Sub-Stacks vorhanden, da die beiden Sub-Stacks nicht über Wärmestrahlung mit den anderen kälteren Komponenten interagieren können. Die Wärmeübertrager sind dadurch im Vergleich zum Integrierten Modul größer zu dimensionieren, da keine Wärme über Strahlung zugeführt wird. Ein kleinerer Wärmeübertrager führt zur Kostenreduktion an den Hochtemperaturkomponenten.

Der Elektrolysebetrieb ist rechts dargestellt. Die dort aktiven Heizplatten homogenisieren das Temperaturprofil der Festoxidzellen und heben auch die Festkörpertemperaturen in den Gasvorwärmern an. Das auf der Brenngasseite in die Sub-Stacks eintretende Gas ist deshalb wärmer, was den Temperaturgradienten zusätzlich verringert. Im Elektrolysebetrieb wird keine Luft gefördert, lediglich der produzierte Sauerstoff strömt durch den Luftvorwärmer. Durch die Wärmezufuhr von den Heizplatten an den Luftvorwärmer und den heißen Sauerstoffstrom ist der Luftvorwärmer im Elektrolysebetrieb daher am wärmsten.

Demnach wirkt sich das Integrierte Modul in Bezug auf die Temperaturverteilung in beiden Betriebsmodi positiv aus. Das erarbeitete Integrierte Modul wird im nachfolgenden Hauptkapitel 7 in das rSOC-Gesamtsystem integriert, dort findet die Untersuchung und Bewertung der rSOC-Gesamtsysteme statt. Das nachfolgende Kapitel 6.4 beschreibt die durchgeführte ökonomische Untersuchung auf der Modulebene. Darüber hinaus sind die gewonnen technischen und ökonomischen Erkenntnisse, über das Integrierte Modul, in Kapitel 6.5 zusammengefasst.

6.4 Kostenreduktion

Um das Integrierte Modul in der Zukunft zu kommerzialisieren, ist das Design im Hinblick auf eine Kostenreduktion zu analysieren. Hierbei ist zu überprüfen, ob Material eingespart werden kann und dadurch Kosten reduziert werden können, ohne dabei das Betriebsverhalten signifikant zu verändern. Außerdem ist der Druckverlust ein wichtiges Kriterium zur Betriebskostenreduktion. Ein weiteres Ziel war es daher, den Druckverlust zu verringern. Zusammengefasst stehen in diesem Kapitel zwei Kriterien im Fokus:

- **Verringerung der Betriebskosten durch Druckverlustreduktion**
- **Reduzierung der Anschaffungskosten durch Materialeinsparung**

Druckverlustreduktion durch ein neues Wärmeübertragerdesign

Mit steigendem Druckverlust benötigen die Fördereinheiten im System mehr Leistung, um die erforderliche Druckdifferenz aufzubringen. Der Wirkungsgrad des Systems sinkt dadurch ab, die Betriebskosten steigen somit an. Zur Druckverlustreduktion stehen hierbei die im Integrierten Modul vorhandenen Gasvorwärmer im Vordergrund, an denen ein Einsparpotential analysiert werden konnte. Die Grundlage der Untersuchung ist das bereits bestehende Design für die Brennstoffzellenanwendung. Strömungssimulationen an diesem Design haben gezeigt, dass der Druckverlust bei gleichbleibender übertragener Wärmemenge reduzierbar ist. Die Kanalgeometrie steht dabei in direkten Zusammenhang mit dem

Druckverlust. Für die Untersuchung wurde der bestehende geschliffene trapezförmige Kanalquerschnitt in einen rechteckigen Querschnitt umgewandelt. Die konstruktive Umsetzung des neuen Designs ist in Abbildung 5.1 dargestellt und besteht aus zwei unterschiedlichen Platten. Die Kanalplatte enthält durchgehende rechteckige Kanäle, die mittels Wasserstrahlschneiden, Laserschneiden oder Fräsen fertigbar sind. So können andere, teilweise kostengünstigere Fertigungsverfahren eingesetzt werden. Auf die Kanalplatte wird eine Deckplatte gesetzt, worauf wieder dieselbe Kanalplatte um 180° gedreht platziert wird. Der daraus entstehende Gegenstromwärmeübertrager besteht somit nur aus zwei unterschiedlichen Platten, die abwechselnd aufeinandergestapelt werden. Außerdem ist die Plattenanzahl dabei dem Anwendungsfall anpassbar.

Der Druckverlust in den Strömungskanälen und im Manifoldbereich berechnet sich nach Kapitel 4.2.6.1 gemäß Gleichung Gl. 4.54. Bei Analyse der Gleichung fällt auf, dass entweder die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit durch Vergrößerung des gesamten Strömungsquerschnittes, die Vergrößerung des hydraulischen Durchmessers oder die Verringerung der Kanallänge den Druckverlust reduziert. Letzteres ist bei der Untersuchung unverändert geblieben, da die Kanal- und Manifoldlänge im Integrierten Modul durch die Stack-Geometrie vorgegeben ist. Die Untersuchung erfolgte ausschließlich mit den Randbedingungen aus dem Brennstoffzellenbetrieb, da der Luftvorwärmer im Elektrolysebetrieb nicht aktiv ist. Die weiteren Auslegungsbedingungen lauten wie folgt:

- Stromdichte $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$
- 80 % Stack-Brenngasnutzung
- Keine Zugabe von Wasserdampf

Der Einfluss der Kanalbreite und der Kanalhöhe auf den Druckverlust ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Dabei besitzt das Parameterfeld geometrische Grenzen, die noch eine adäquate Plattengröße zulassen. Dafür variiert die Kanalbreite zwischen 1 und 5 mm und die Kanalhöhe zwischen 3 und 10 mm. Die Kanalanzahl der jeweiligen Konstellation ist jeweils so angepasst, dass am Festoxidzellstapel eine Temperaturdifferenz von 200 K vorliegt.

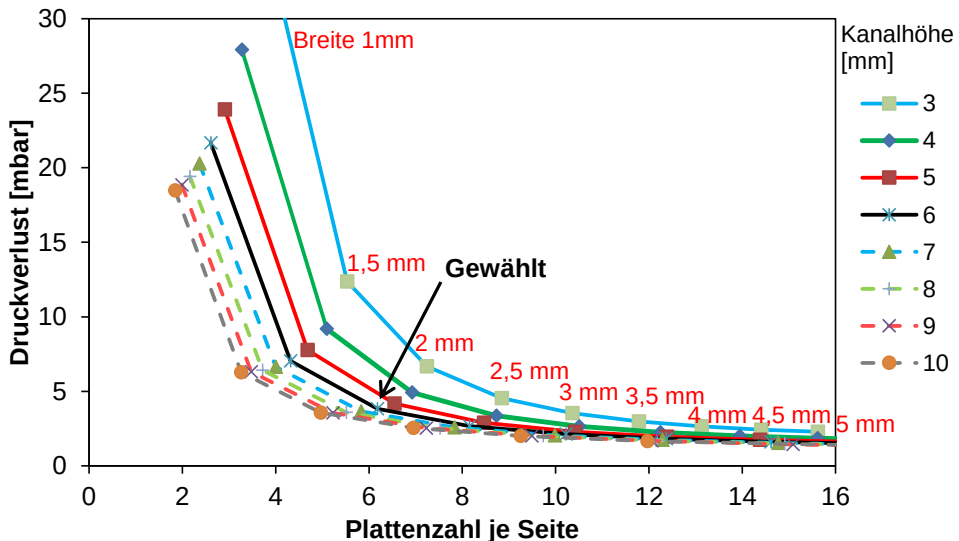


Abbildung 6.8: Einfluss der Kanalgeometrie auf den Druckverlust des Luftvorwärmers

Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass der Druckverlust mit steigender Kanalhöhe und steigender Kanalbreite sinkt. Vor allem bei letzterem steigt auch die erforderliche Plattenanzahl an, da die Übertragungsfläche pro Platte bei gleicher Kanalhöhe und ansteigender Kanalbreite geringer ausfällt, weil weniger Stege zwischen den Kanälen vorhanden sind. Somit werden mehr Platten benötigt, um die erforderliche Wärmeübertragungsfläche zur Verfügung zu stellen, wohingegen große Kanalhöhen große Plattendicken erfordern, die viel Bauraum beanspruchen.

Um einen geringen Druckverlust bei gleichzeitig geringer Bauhöhe zu realisieren, ist eine Kanalhöhe von 6 mm gewählt worden. Größere Kanalhöhen verändern den Druckverlust nicht mehr maßgeblich. Die gewählte Kanalbreite beträgt 2 mm. Damit resultieren sechs Platten pro Medienseite für den Luftvorwärmer. Geringere Kanalbreiten verringern die notwendige Plattenanzahl, erhöhen jedoch den Druckverlust. Mit der neuen Geometrie ist ein Druckverlust von 4 mbar pro Seite im Wärmeübertrager realisierbar. Damit konnte der Druckverlust im Vergleich zur ursprünglichen Kanalgeometrie um 75 % reduziert werden.

Im Brenngasvorwärmer sind die Wärmekapazitätsströme wesentlich kleiner als im Luftvorwärmer. Demnach ist dort eine geringere Wärmeübertragungsfläche notwendig. Um die Anzahl an verschiedenen Bauteilen im Integrierten Modul zu reduzieren, wurde untersucht, ob der gleiche Kanalquerschnitt auch für den Brenngasvorwärmer geeignet ist. Die der Berechnung zugrunde liegenden Annahmen sind:

- SOFC-Betrieb
- $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$
- 20 % Stack-Brenngasnutzung
- 100 % Rezyklierate

Das Ergebnis ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Der definierte maximale Temperaturgradient von 200 K ist bereits bei einer Platte je Seite unterschritten. Der Druckverlust beträgt etwa 7 mbar im gewählten Volllastpunkt für eine Strömungsseite.

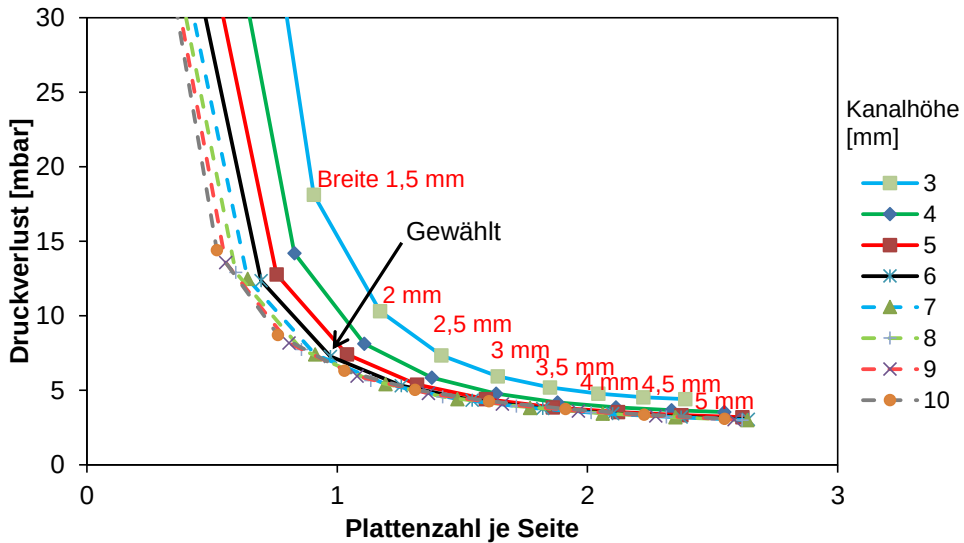


Abbildung 6.9: Einfluss der Kanalgeometrie auf den Druckverlust des Brenngasvorwärmers

Somit konnte das Ziel einer leicht zu fertigenden Bauteilgeometrie mit wenigen unterschiedlichen Komponenten und geringen Druckverlusten erreicht werden.

Anschaffungskostenreduktion durch Materialeinsparung

An dem Festoxidzellstapel wurde eine mögliche Kostenreduktion durch Materialeinsparung am Interkonnektor analysiert. Zusätzlich verbessert sich das dynamische Verhalten des Festoxidzellstapels bei geringerer thermischer Masse. Die in dieser Arbeit verwendeten Festoxidzellen sind im Y8-Design ausgeführt (siehe Abbildung 5.6). Um die Materialeinsparung zu realisieren, ist der Einfluss auf die Temperaturverteilung zu untersuchen. Während der Untersuchung bleiben die Strömungsquerschnitte unverändert. Dadurch ist der reine Einfluss eines geänderten Festkörperquerschnitts auf die Temperatur darstellbar. Die verwendete Interkonnektorplatte besitzt eine Dicke von 3,5 mm. Abzüglich der Kanalhöhe beträgt die Interkonnektordicke 2,5 mm unterhalb des Kanals. Im Rahmen der Untersuchung wurde diese Interkonnektordicke auf 1 mm reduziert. Die Querschnittsdickenreduzierung auf 1 mm liegt oberhalb der Plattendicke des Jülicher Kassettendesigns von 0,3 mm [156]. Daher ist davon auszugehen, dass diese Reduzierung der Interkonnektordicke grundsätzlich möglich ist.

Durch diese Maßnahme wird eine Materialeinsparung von 48,4 % bezogen auf den Kanalbereich der Interkonnektorplatte realisiert. Der Einfluss der Massenreduktion auf die Temperaturverteilungen ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

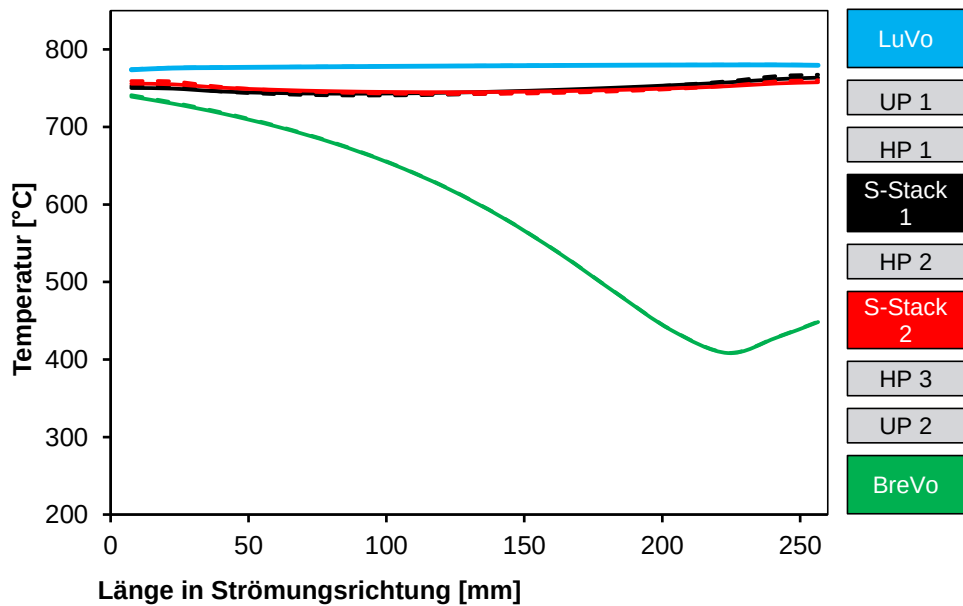
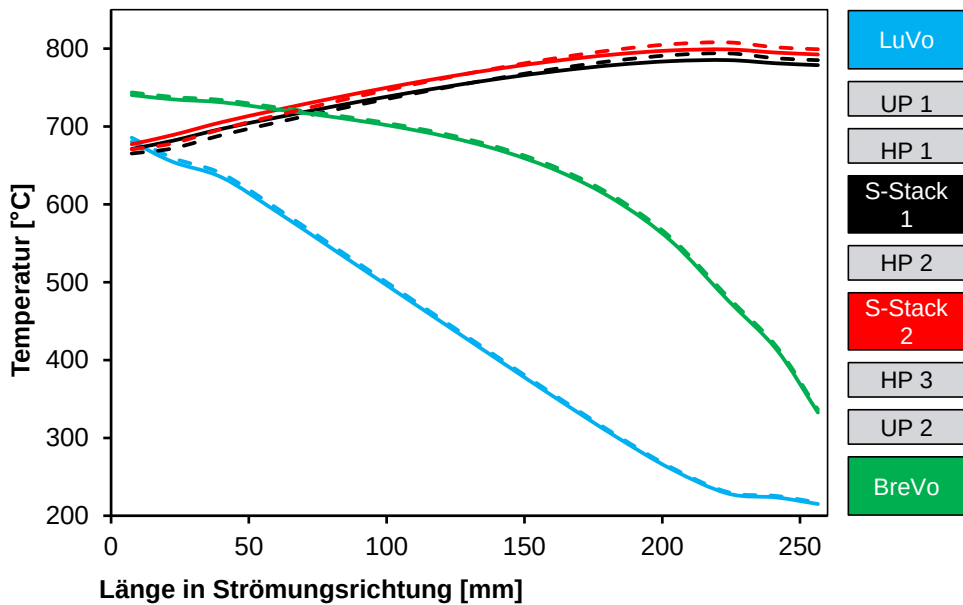


Abbildung 6.10: Einfluss einer Massenreduktion an der Interkonnektorplatte auf die Temperaturverteilung im Integrierten Modul. Gestrichelt dargestellt ist der Temperaturverlauf nach der Massenreduktion (links SOFC, rechts SOE).

Bei einer Verringerung der Interkonnektordicke steigen die Temperaturgradienten in den Festoxidzellen an. Bedingt durch den verringerten Festkörperquerschnitt findet weniger Wärmeleitung innerhalb des Interkonnektors statt, die zur Homogenisierung der Temperatur

beitragen kann. Dadurch ist der Temperaturgradient um 15 K im Brennstoffzellenbetrieb und um 5 K im Elektrolysebetrieb erhöht. Die im Elektrolysebetrieb aktiven Heizplatten lassen den Temperaturgradienten dort geringer ausfallen.

6.5 Zusammenfassung

Bei der Festlegung der Betriebsrandbedingungen der Festoxidzellen wurden eine mögliche Nickeloxidation und Delamination berücksichtigt. Die Nickeloxidation tritt im Brennstoffzellenbetrieb zunächst am Zellende auf, was über eine definierte Stack-Brenngasnutzungsobergrenze verhindert werden kann. Im Elektrolysebetrieb tritt diese Art der Nickeloxidation als erstes am Zellanfang auf und kann durch Zugabe von 10 vol.-% Wasserstoff unterbunden werden. Zudem konnte mit dem erstellten Delaminationsmodell für den Bereich zwischen Lufterlektrode und Elektrolyt ein temperatur- und stromdichteabhängiger Betriebsbereich identifiziert werden, in dem eine Delamination relativ wahrscheinlich ist. Durch Kenntnis des schädlichen Betriebsbereichs kann dieser aktiv vermieden werden. Aus diesem Grund wurde die Minimaltemperatur bei maximaler Stromdichte von $-0,8 \text{ A/cm}^2$ auf 725 °C begrenzt.

Der Aufbau des Integrierten Moduls wurde für die reversible Anwendung erarbeitet. Die Wärmeübertrager sind dabei im Gegenstrom und die Festoxidzellen im Gleichstrom zu betreiben. Die Anströmung des Integrierten Moduls erfolgt mit Luft von oben und mit Brenngas von unten. Durch die Aufteilung vereinfacht sich die interne Strömungsführung. Zur homogenen Wärmezufuhr sind die Heizplatten um und zwischen den Sub-Stacks zu positionieren. Zusätzlich schirmen die äußeren Heizplatten die Sub-Stacks während der Elektrolyse von den kälteren Gasvorwärmern ab.

Zudem konnte gezeigt werden, dass sich die Verwendung eines Integrierten Moduls positiv auf die Temperaturverteilung in den Einzelkomponenten auswirkt. Insgesamt fallen die Temperaturgradienten in den Modulkomponenten dadurch geringer aus.

Der Druckverlust konnte in den Gasvorwärmern durch eine neue Kanalgeometrie auf 4 mbar für eine Luftvorwärmerseite und auf 7 mbar für eine Brenngasvorwärmerseite reduziert werden. Durch das neue Design ist die Verwendung von kostengünstigeren alternativen Fertigungsverfahren möglich. Außerdem wurde die Dicke der Interkonnektorplatte reduziert, um Material an diesem kostenintensiven Spezialwerkstoff einzusparen. Der Festkörperquerschnitt der Interkonnektorplatte ist im Kanalbereich um 48,8 % reduziert worden. Die Temperaturgradienten im Stack werden durch die Querschnittsreduzierung um maximal 15 K vergrößert und liegen im akzeptablen Bereich.

7 Forschung im Bereich des rSOC-Systems

Die Erforschung eines technisch und ökonomisch effizienten rSOC-Systems erfolgt mit dem erarbeiteten Integrierten Modul aus Kapitel 6 und unter der Berücksichtigung der in Kapitel 3 beschriebenen Systemrecherche. Zunächst ist daraus ein grundlegendes rSOC-System entwickelt worden (Abbildung 7.1), das nur die Komponenten besitzt, die für den Betrieb unabdingbar sind. Daran angeschlossen folgen Untersuchungen, um die Systemeffizienz zu steigern. Eine interne Wärmeverschlaltung sowie die Reduktion des peripheren Verbrauchs stehen dabei im Vordergrund. Die dynamische Betriebsweise, die das System bei möglichst geringer Degradation betreibt, ist im Anschluss dargestellt. Abschließend erfolgt eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, bei der die untersuchten rSOC-Systemvarianten gegenübergestellt und ökonomisch bewertet werden.

7.1 Betriebsrandbedingungen des Systems

Zur Nachbildung des realen rSOC-Systems, sind die Betriebsrandbedingungen der einzelnen Systemkomponenten zu berücksichtigen. Die in Tabelle 7.1 aufgeführten Betriebsrandbedingungen resultieren aus dem derzeitigen Stand von Forschung und Technik (Kapitel 3) und aus den Untersuchungen der Komponenten (Kapiteln 5) sowie den des Integrierten Moduls (Kapitel 6).

Tabelle 7.1: Definierte Betriebsbedingungen des rSOC-Systems. Die Betriebsrandbedingungen des Festoxidzellstapels sind grau hinterlegt.

Parameter	SOE	SOFC	Einheit
p_{Tank}	70	70	bar
$\eta_{\text{Luftgebläse [78]}}$	30	30	%
$\eta_{\text{Fördereinheit Rezyklierung}}$	div.	div.	%
$\eta_{\text{H}_2\text{-Kompressor [109, S. 9]}}$	75	75	%
$\eta_{\text{Inverter [78, 157]}}$	99	94	%
Parasitärer Verbrauch	50	50	W
$T_{\text{aus min Kondensatoren}}$	40	40	°C
$T_{\text{Stack avg}}$	750	750	°C
$T_{\text{Stack max}}$	830	830	°C
p_{Stack}	1	1	bar
j_{max}	0,8	0,5	A/cm ²
$H_{2\text{min}}$	10	-	vol.-%
$u_{\text{f,s max}}$	85	85	%
λ_{min}	0	1,25	-

Mit ansteigender Speicherdichte steigen der Speicherdruck und damit auch der Verdichtungsaufwand an; letzteres führt zur Verringerung des Systemwirkungsgrads. Um eine angemessene Speicherdichte bei einem gleichzeitig akzeptablen Verdichtungsaufwand zu erhalten, wurde der Speicherdruck auf 70 bar festgelegt. Außerdem entspricht dieser Druck dem einer geplanten Wasserstoffpipeline [158, S. 3.2-14]. Somit ist es ebenfalls möglich, den Wirkungsgrad für ein rSOC-System mit Pipelineanbindung zu bewerten. Die Wirkungsgrade der Rezyklereinheiten (Seitenkanalverdichter, Membranpumpe, Ejektor) sind experimentell bestimmt worden (siehe Kapitel 5). Die restlichen Wirkungsgrade sind aus der Literatur entnommen. Zu den parasitären Verbräuchen der modellierten Peripheriekomponenten (Pumpen, Gebläse, Verdichter, Heizplatten, Verdampfer, Inverter) werden zusätzlich 50 W angenommen. Das Kühlmedium für die Kondensatoren hat eine Eintrittstemperatur von 40 °C.

Mit den hier aufgeführten Randbedingungen ist es nun möglich, den Systemwirkungsgrad zu berechnen.

7.2 Systemkonzeptanalyse

Der grundlegende rSOC-Systemaufbau ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Dieses System besitzt ausschließlich die für den Betrieb notwendigen Komponenten.

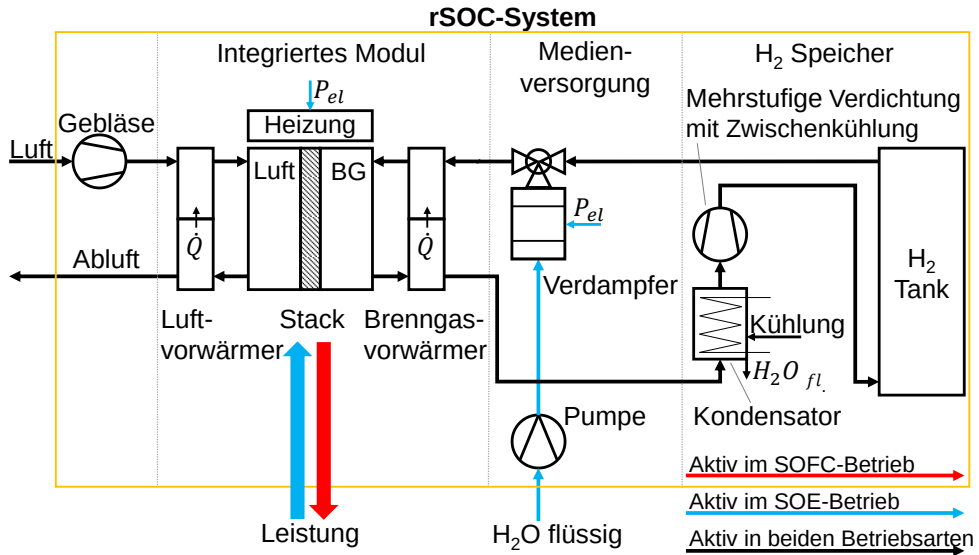


Abbildung 7.1: Grundlegender rSOC-Systemaufbau, der nur die Komponenten enthält, die für den Betrieb unabdingbar sind.

Dem System werden Wasser, Luft und elektrischer Strom aus dem erneuerbaren Energiesystem zugeführt.

Der Elektrolysebetrieb (SOE-Betrieb) läuft folgendermaßen ab: Im Bereich der Medienversorgung verdampft der elektrische Verdampfer das über die Pumpe zugeführte Speisewasser. Zum Schutz der Brenngaselektrode wird dem Wasserdampf vor dem Brenngasvorwärmer ein Anteil von 10 vol.-% Wasserstoff aus dem Speichertank zugegeben. Im Brenngasvorwärmer erfolgt eine Vorwärmung über die austretenden Brenngasabgase, bevor das Gas in den Stack strömt. Im Stack findet die Wasserstoffproduktion durch Aufspaltung des Wasserdampfs statt. Die Trennung des austretenden Brenngases, welches aus Wasserstoff und nicht umgesetztem Wasserdampf besteht, erfolgt im Kondensator entsprechend der vorliegenden Taupunkttemperatur. Die verbleibende Gasphase, die überwiegend aus Wasserstoff besteht, wird durch eine mehrstufige Verdichtung mit Zwischenkühlung auf einen Druck von 70 bar komprimiert und im Drucktank gespeichert. Bei der Elektrolyse ist kein Sauerstoff erforderlich, demnach findet auch keine Luftmengenförderung statt.

Der Brennstoffzellenbetrieb (SOFC-Betrieb) verwendet den im Tank zwischengespeicherten Wasserstoff. Der Brenngasvorwärmer wärmt den Wasserstoff vor und anschließend gelangt der Wasserstoff in den Stack. Im Stack findet die elektrochemische Reaktion statt, wobei sich Wasserdampf bildet. Die zuvor definierte Stack-Brenngasnutzungsobergrenze von 85 % ist dabei einzuhalten. Das brenngasseitige Abgas enthält deshalb ungenutzten Wasserstoff, der

nach Abkühlung im Kondensator dem Drucktank erneut zugeführt wird. Die elektrochemische Reaktion ist exotherm, die Stacktemperatur wird mit einer überstöchiometrisch zugeführten Umgebungsluftmenge ($\lambda \approx 6$) reguliert.

Das System in Abbildung 7.1 stellt die Ausführung mit dem geringsten verfahrenstechnischen Aufwand dar. Das rSOC-System besitzt im Auslegungspunkt des Brennstoffzellenmodus eine Leistung von 5,6 kW. Das grundlegende Systemdesign erreicht einen maximalen Brennstoffzellenwirkungsgrad von 61,3 % (nach Gl. 2.9), der erreicht werden kann, weil der nicht umgesetzte Wasserstoff dem Tank rückgeführt wird (was eine System-Brenngasnutzung von 100 % ergibt). Ohne Rückführung liegt der Brennstoffzellenwirkungsgrad bei 53,2 %. Im Elektrolysemodus erzeugt das System eine Wasserstoffmenge von 72,3 NI/min mit einem Elektrolysewirkungsgrad von 70,9 % (nach Gl. 2.19).

7.2.1 Interne AbwärmeverSchaltungung

Die Untersuchung von internen Verschaltungsvarianten erfolgt an dem erarbeiteten rSOC-System aus dem vorangestellten Kapitel 7.2. Im Elektrolysebetrieb besteht ein Kühlbedarf am Kondensator und ein Wärmebedarf am Verdampfer. Um das rSOC-System effizienter zu gestalten, wurden unterschiedliche Verschaltungsmöglichkeiten untersucht, die diesen Bedarf intern decken sollen (siehe Abbildung 7.2).

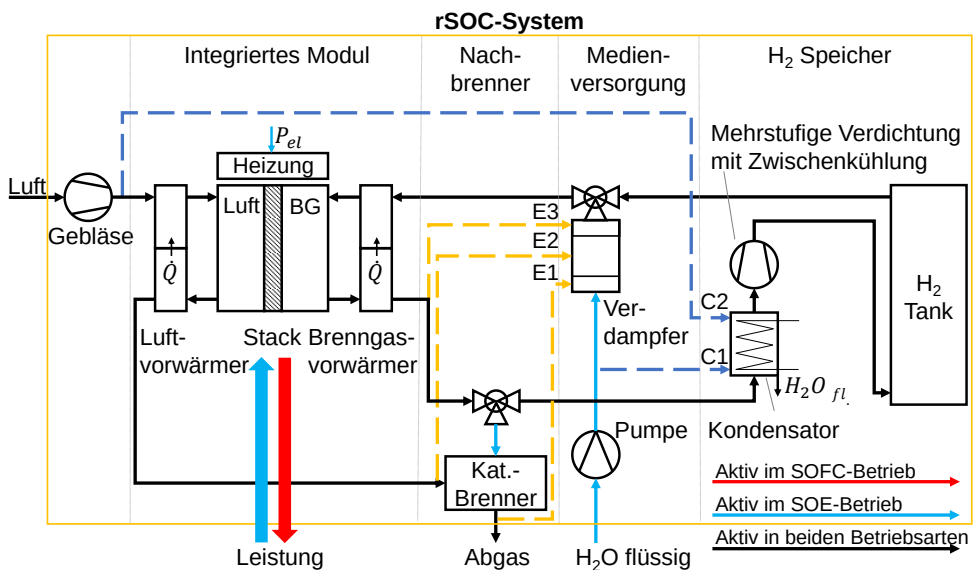


Abbildung 7.2: Identifikation von internen Wärmequellen und –senken, die sich auf geeigneten Temperaturniveaus befinden.

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, ist für die Elektrolyse keine Luft erforderlich. Im Rahmen der internen WärmeverSchaltungung soll jedoch dargelegt werden, ob die Förderung von Luft als Kühlmedium oder als Wärmequelle eine effizienzsteigernde Maßnahme darstellt. Aus diesem Grund wurde bei den in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen bei den Verschaltungen mit der Luftseite ein Luftvolumenstrom gefördert. Kühlmedien, die für den Kondensator auf einem geeigneten Temperaturniveau liegen, sind der eintretende Speisewasserstrom zum Verdampfer (C1) sowie der eintretende Luftstrom (C2). Interne Abwärme liegt auf einem für den Verdampfer geeigneten Temperaturniveau bei den Abgasen

des Luft- und Brenngasvorwärmers (E2 und E3) vor. Außerdem wurde der Nachbrenner (E1) als zusätzliche Wärmequelle in das System eingebunden.

Aus den Untersuchungsergebnissen, die in Abbildung 7.3 dargestellt sind, geht hervor, dass die internen Verschaltungsvarianten C1 und E3 den höchsten Wirkungsgrad ergeben. Dabei handelt es sich thermodynamisch gesehen um die gleiche Verschaltung, weshalb die Wirkungsgradkurven identisch sind ($C1=E3$). Der Unterschied dieser beiden Varianten ist die Betrachtungsrichtung, die jeweils vom anderen Medienstrom ausgeht. Kleinere Stack-Dampfnutzungsraten zeigen bei beiden Verschaltungsvarianten etwas höhere Wirkungsgradsteigerungen, da dabei mehr Wasserdampf im Produktgasstrom enthalten ist und folglich mehr Wärme zurückgeführt werden kann. Außerdem ist in Abbildung 7.3 auch der Wirkungsgrad bei einer vollständig externen Kühlung und einer externen Wärmezufuhr dargestellt. Insgesamt liegt der Elektrolysewirkungsgrad von C1/E3 oberhalb dessen einer vollständig externen Kühlung, weil bei jedem Dampfnutzungsgrad Wärme an den Speisewasserstrom übertragen werden kann (Abbildung 7.3 a).

Der Wirkungsgrad von Variante C2 liegt unterhalb von einer vollständig externen Kühlung, da bei einer Verschaltung mit der Luftseite ein Luftvolumenstrom zur Wärmeübertragung notwendig ist. Der notwendige Luftvolumenstrom transportiert Wärme aus dem Integrierten Modul ab, welche über die Heizplatten auszugleichen ist, um die Festoxidzellen auf Temperatur zu halten. Neben Variante C2 benötigen die Varianten E1 und E2 ebenfalls Luft, wobei die Wärme jedoch anteilig der Verdampfung zugeführt werden kann. Bei der Simulation wurde ein Luftvolumenstrom von 40 NI/min gefördert. Auch mit geringeren Luftvolumenströmen konnte mit den luftbenötigenden Verschaltungsvarianten der Wirkungsgrad von Variante C1/E3 nicht übertroffen werden.

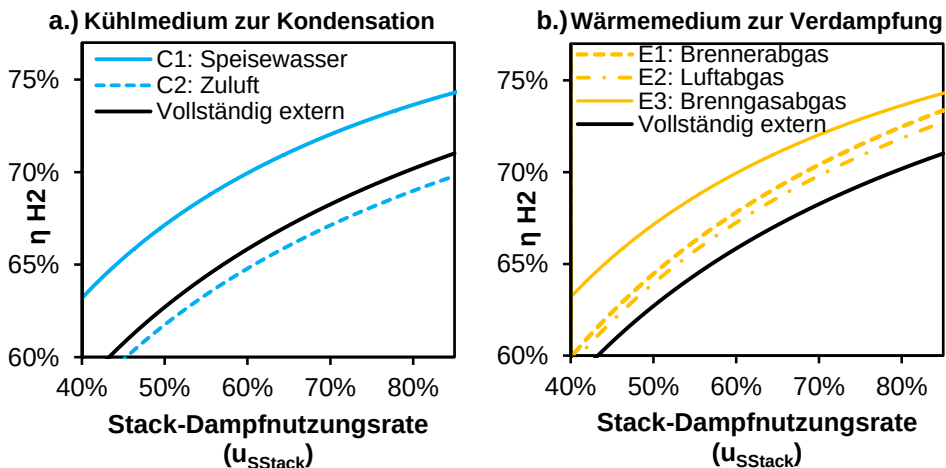


Abbildung 7.3: Elektrolysewirkungsgrade der unterschiedlichen Verschaltungsmöglichkeiten nach Abbildung 7.2. Untersuchungsergebnisse a.) Elektrolysewirkungsgrade mit den verschiedenen internen Kühlmöglichkeiten des Kondensators. b.) Elektrolysewirkungsgrade mit internen Wärmezufuhrmöglichkeiten an den Verdampfer

Die gewählte Verschaltung C1/E3 ist im Folgenden genauer beschrieben und in Abbildung 7.4 dargestellt, die restlichen Verschaltungsvarianten werden im Anhang 10.4 diskutiert. Der Speisewasserstrom (C1) dient als Kühlmedium für den Kondensator. Im Kondensator wird entsprechend der Kondensationskurve der nicht umgesetzte Wasserdampf im Produktgas anteilig abgetrennt und so für die Speicherung vorbereitet. Auf der anderen Seite des

Kondensators wärmt sich der Speisewasserstrom auf, der anschließend dem Verdampfer zugeführt wird. Dementsprechend wird der Kondensator, der als Speisewasservorwärmer fungiert, auch als Economiser bezeichnet. Die Berechnungen zeigen jedoch, dass die mögliche übertragbare Energiemenge nicht ausreicht, um den Produktstrom auf 40 °C abzukühlen und das Speisewasser vollständig zu verdampfen. Mit Hilfe experimenteller Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Speisewasserstrom maximal in das Nassdampfgebiet übergeht (Kapitel 5.5.1). Die restliche notwendige Energiemenge muss daher über den nachgeschalteten elektrischen Verdampfer zugeführt werden. Auf der anderen Medienseite des Economisers muss der Produktgasstrom über einen nachgeschalteten Kondensator weiter abgekühlt werden, um die zuvor definierte Austrittstemperatur von 40 °C zu erreichen. Der maximale Wirkungsgrad im Elektrolysebetrieb steigert sich durch die interne Wärmeverschaltung von 70,9 % auf 74,3 %.

Im SOFC-Betrieb müssen die Gase nicht zusätzlich beheizt oder gekühlt werden. Der Brennstoffzellenwirkungsgrad bleibt im Vergleich zum Basissystem unverändert bei 61,3 %. Im SOFC-Betrieb wird der Economiser nur auf der Produktgasseite durchströmt, da kein Wasserdampf erforderlich ist. Folglich nimmt das aus dem SOE-Betrieb noch im Economiser stehende Speisewasser Wärme vom Produktgas auf und kann in die Gasphase übergehen. Aus diesem Grund wurde für den Brennstoffzellenbetrieb ein Bypass in das erweiterte System implementiert (siehe Abbildung 7.4). Dadurch sind die Komponenten so verschaltet, dass die Komponentenauslegung nur von einem Betriebsmodus beeinflusst wird.

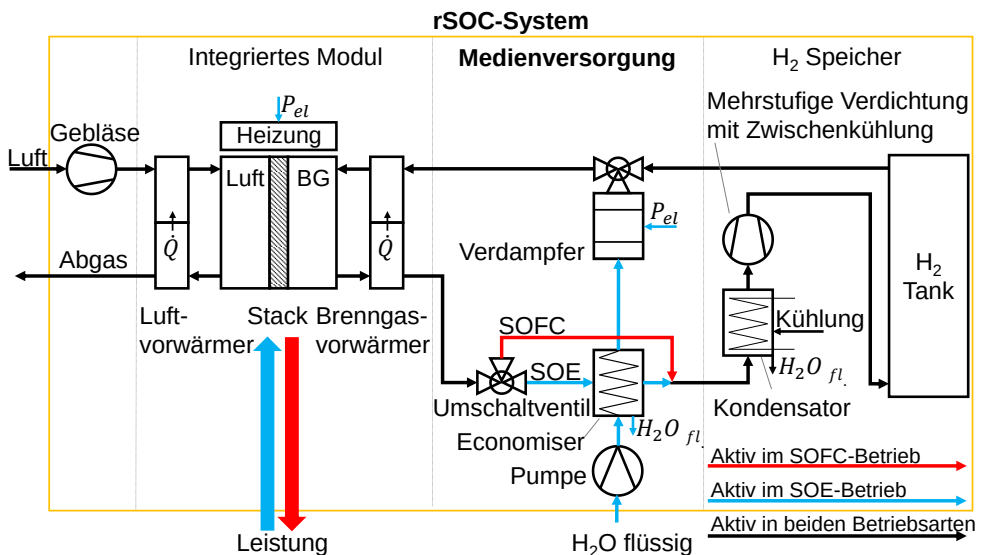


Abbildung 7.4: Einbindung der gewählten Verschaltungsvariante in das rSOC-System

7.2.2 Brenngasseitige Rezyklerschleife

Im Brennstoffzellenbetrieb enthält das Brenngasabgas, aufgrund der Stack-Brenngasnutzungsobergrenze, nicht umgesetzten Wasserstoff. Der Wasserstoff bleibt dem System zwar erhalten, da dieser nach der Wasserdampfabtrennung zum Speichertank zurückgeführt wird. Allerdings muss Verdichtungsarbeit geleistet werden, um den Wasserstoff auf den Speicherdruck zu bringen (Druckverhältnis 70:1). Die Verdichtung ist energetisch

aufwändig und führt zur Reduktion des elektrischen Wirkungsgrads. Die Idee ist es, die Wasserstoffrückführung bei einem wesentlich niedrigeren Druckverhältnis durchzuführen. Hierfür bietet sich die brenngasseitige Abgasrezyklierung an, die eine Rückführung des nicht umgesetzten Wasserstoffs bei geringer Druckdifferenz erlaubt (Druckverhältnis 1,1:1). Außerdem verringert sich die aus dem Tank zu entnehmende Wasserstoffmenge um die rückgeführte Wasserstoffmenge. Zusätzlich reduziert sich mit steigender Rezyklierrate die Verdichterleistung der Tankkompressoren. Folglich ist eine sehr niedrige Stack-Brenngasnutzung bei einem gleichzeitig geringen Verdichtungsaufwand möglich. Eine niedrige Stack-Brenngasnutzung ist aus elektrochemischer Sicht wünschenswert, um einen hohen Wasserstoffpartialdruck im Stack und damit eine hohe Zellspannung zu erzeugen. Im Brennstoffzellenbetrieb sollte die Rezyklierung möglichst nur den Wasserstoff zurückführen, da hohe Wasserdampfanteile die Zellspannungen absenken und bei sehr hohen Anteilen die Zelle irreversibel schädigen können. Die Rezyklierung besitzt daher einen Kondensator, mit dem der produzierte Wasserdampf abgetrennt werden kann (siehe Abbildung 7.5). Um möglichst viel vom produzierten Wasserdampf abzuscheiden, beträgt die angenommene Gasaustrittstemperatur aus dem Kondensator im Brennstoffzellenbetrieb 40 °C.

Die Rezyklierung stellt im Elektrolysebetrieb die notwendige Wasserstoffmenge von 10 vol.-% zum Schutz der Brenngaselektroden bereit. Eine Wasserstoffentnahme aus dem Tank wird dadurch überflüssig. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, nicht umgesetzten Wasserdampf rückzuführen, wofür die Austrittstemperatur aus dem Kondensator bis an die Temperaturobergrenze der nachfolgenden Fördereinheit anzuheben ist, um möglichst viel ungenutzten Wasserdampf zurückzuführen. Bei einer Wasserdampfrückführung muss der Verdampfer weniger Wasserdampf erzeugen, der Leistungsbedarf am Verdampfer nimmt dadurch ab und der Elektrolysewirkungsgrad steigt an. Als Fördereinheit eignen sich die in Kapitel 5.4 vorab untersuchten Komponenten: Seitenkanalverdichter, Membranpumpe oder Ejektor.

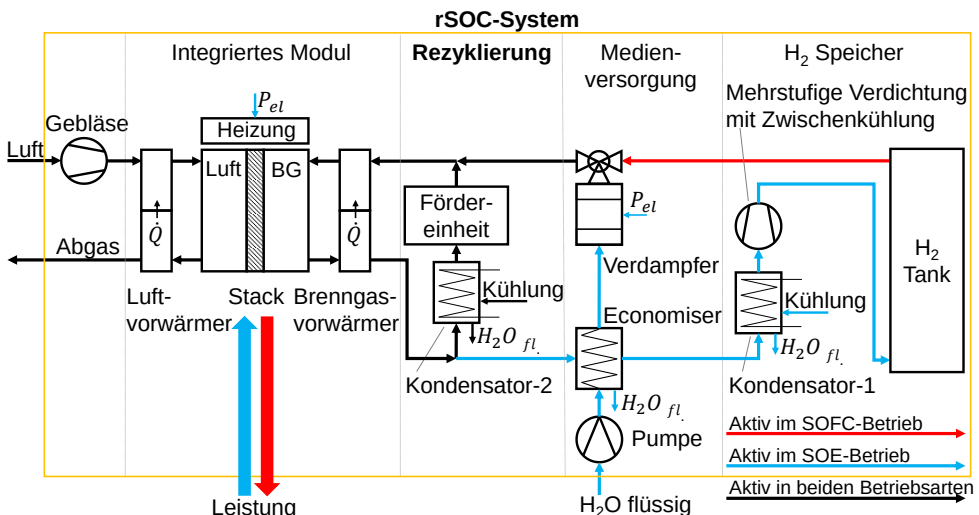


Abbildung 7.5: Einbindung der brenngasseitigen Rezyklierschleife in das rSOC-System

Die folgenden Unterkapitel beinhalten die Untersuchungsergebnisse dieses rSOC-Systems in Abhängigkeit der Fördereinheit.

7.2.2.1 Rezyklierung mit Seitenkanalverdichter oder Membranpumpe

Das Betriebsverhalten eines Seitenkanalverdichters ist aus systemtechnischer Sicht ähnlich dem Betriebsverhalten einer Membranpumpe. Aufgrund des Wasserstoffbetriebs muss der Gasraum der Fördereinheit aus Sicherheitsgründen gegenüber der Umgebung abgedichtet sein. Der Seitenkanalverdichter ist über die vorhandene Magnetkupplung semi-hermetisch ausgeführt und dadurch zur Verwendung mit brennbaren Gasen geeignet. Die in Kapitel 5.4.2 gewählte vierköpfige Membranpumpe ist bauartbedingt über ihre Membran hermetisch geschlossen. Bei einem Stillstand der Fördereinheit ist es erforderlich, die Rezyklierleitung gegen Rückströmung zu sichern. Andernfalls würde der Wasserstoff nicht dem Festoxidzellstapel, sondern dem Tank über die Rezyklierung zuströmen. Die internen Ventile der Membranpumpe verschließen den Pfad eigenständig, eine gesonderte Rücksperreinrichtung ist daher nicht erforderlich. Der Seitenkanalverdichter hingegen ist offen und benötigt eine zusätzliche Absperreinrichtung.

Während des Betriebs muss die Rezykliermenge bekannt sein, um den gewünschten Betriebspunkt der Festoxidzellen einzustellen. Beim Seitenkanalverdichter ist das Fördervolumen üblicherweise stark vom Druckverhältnis abhängig. Zur Mengenerfassung ist eine zusätzliche Durchflussmesstechnik erforderlich. Bei der Membranpumpe hingegen korreliert der Förderstrom mit der Drehzahl, weshalb auf eine Durchflussmesstechnik verzichtet werden kann. Im Hinblick auf eine spätere Kommerzialisierung ist dies ein wesentlicher ökonomischer Vorteil im Vergleich zum Seitenkanalverdichter, wobei das Verdrängungsprinzip der Membranpumpe auch einen negativen Aspekt aufweist, da ein solcher Verdränger konstruktionsbedingt Druckpulsationen erzeugt (siehe Kapitel 5.4.2). Die Simulationen haben gezeigt, dass dadurch die Zellspannung um maximal 50 μV mit der gewählten vierköpfigen Membranpumpe schwankt.

Brennstoffzellenbetrieb

In Abbildung 7.6 sind die Brennstoffzellenwirkungsgrade in Abhängigkeit von der Rezyklierrate aufgeführt. Die Volllinien zeigen den Brennstoffzellenwirkungsgrad mit Seitenkanalverdichter und die gestrichelten Linien den mit der Membranpumpe. Ohne Rezyklierung liegen die Wirkungsgrade auf dem gleichen Niveau, da die Rezyklierung dort keinen Einfluss hat (Ordinatschnittpunkt). Mit steigender Rezyklierrate steigen die Wirkungsgrade an, weil sich der Verdichtungsaufwand am Tank verringert. Insgesamt liegen die Wirkungsgrade mit Membranpumpe leicht oberhalb derer mit Seitenkanalverdichter. Bei Rezyklierraten größer 70 % schneiden sich die Kurven mit unterschiedlichen Stack-Brenngasnutzungen. Dort kommt der Einfluss einer niedrigen Stack-Brenngasnutzung durch den hohen Wasserstoffanteil an den Festoxidzellen zum Tragen. Dies führt neben der hohen Zellspannung auch zu einem Kühleffekt, da der vorliegende höhere Gasstrom im Kondensator-2 abgekühlt wird. Demzufolge ist eine geringere Luftmenge zur Kühlung der Festoxidzellen notwendig, wodurch sich die Leistung am Luftgebläse reduziert und der Wirkungsgrad ansteigt. Eine Stack-Brenngasnutzung von 20 % erzeugt in Verbindung mit einer hohen Rezyklierrate hohe Druckverluste auf der Brenngasseite, der Brennstoffzellenwirkungsgrad steigt daher nicht weiter an. Eine weitere Absenkung der Stack-Brenngasnutzung würde zu einem noch höheren Druckverlust und somit zu einem niedrigeren Wirkungsgrad führen.

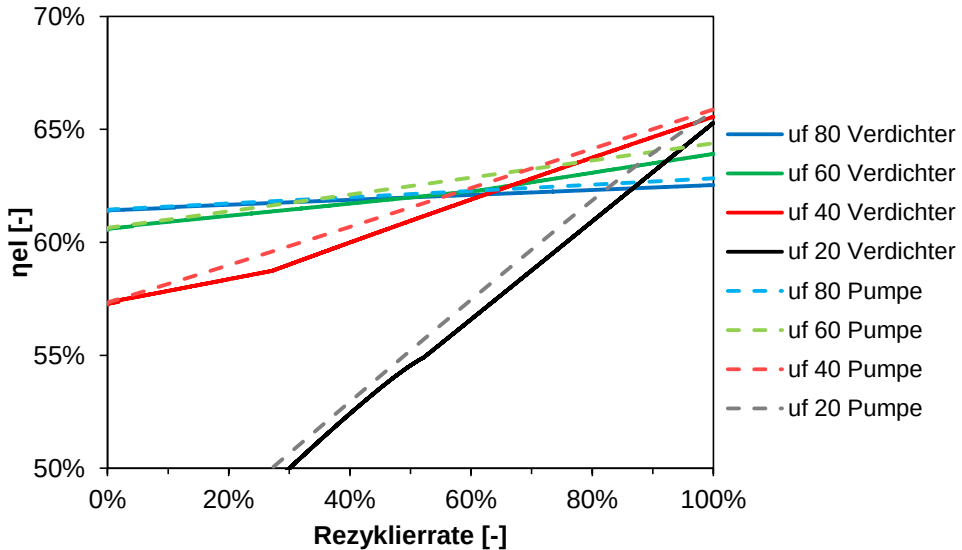


Abbildung 7.6: Einfluss der Rezyklierate auf den Wirkungsgrad mit Seitenkanalverdichter (Volllinie) und mit Membranpumpe (gestrichelte Linie) für unterschiedliche Stack-Brenngasnutzungsraten

Die für den Brennstoffzellenwirkungsgrad relevanten Parameter sind für eine vollständige Rezyklierung mit Membranpumpe in Abbildung 7.7 dargestellt.

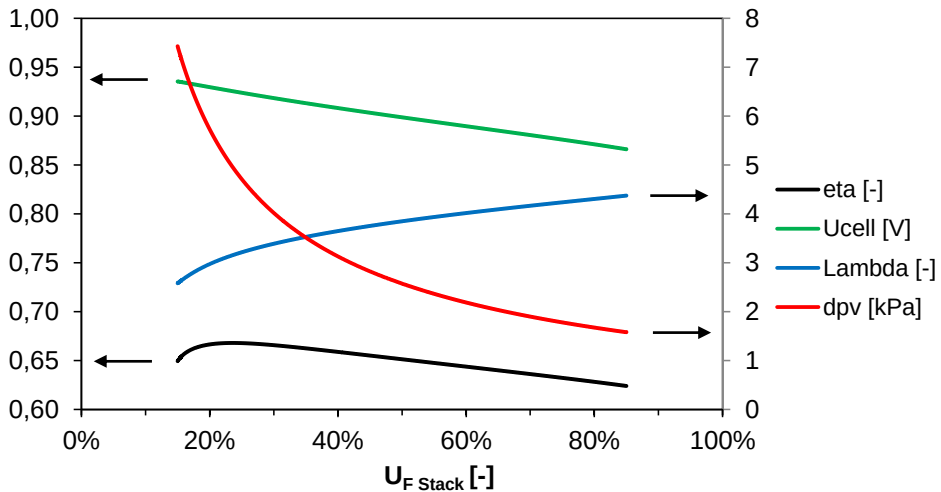


Abbildung 7.7: Systemcharakteristiken bei einer Rezyklierate von 100 % im SOFC-Betrieb mit einer Membranpumpe als Fördereinheit

Die zuvor beschriebene Charakteristik ist dort dargestellt. Mit sinkender Stack-Brenngasnutzung steigt die Zellspannung und der brenngasseitige Druckverlust an. Der erforderliche Luftmengenüberschuss sinkt aufgrund der Kühlwirkung des Brenngasstroms ab. Das Wirkungsgradmaximum von 66,9 % liegt bei einer Stack-Brenngasnutzung von ca. 26 %. Durch die implementierte Rezyklierschleife erhöht sich der Brennstoffzellenwirkungsgrad von 61,3 % auf 66,9 %.

Der Wirkungsgrad bei Teillast ist für unterschiedliche Stack-Brenngasnutzungen in Abbildung 7.8 dargestellt. Vom Volllastpunkt ($j = 0,5 \text{ A/cm}^2$) ausgehend steigt der Wirkungsgrad zunächst mit kleiner werdender Stromdichte an. Aufgrund der kleineren Gasmengen fällt der Druckverlust geringer aus. Die auftretenden Spannungsverluste fallen bei kleineren Stromdichten ebenfalls geringer aus, die Zellspannung ist somit größer (siehe Abbildung 2.7). Bei kleineren Stromdichten ist auch die produzierte Wärmemenge kleiner, weshalb das rSOC-System eine geringere Luftmenge benötigt, um die Festoxidzellen auf 750°C zu halten. Bei Erreichen der Luftüberschussuntergrenze von $\lambda = 1,25$ werden die Heizplatten aktiviert. Der zusätzliche Energieaufwand an den Heizplatten führt zu einem starken Wirkungsgradabfall. Das Abknicken tritt bei kleineren Stack-Brenngasnutzungen bereits bei höheren Stromdichten auf, da der größere Gasmengenanteil auf der Brenngasseite zu einem stärkeren Kühleffekt führt.

Der Wirkungsgradunterschied zwischen Seitenkanalverdichter und Membranpumpe nimmt mit sinkender Stack-Brenngasnutzung zu. Geringere Stack-Brenngasnutzungen bedeuten einen höheren Rezyklirmengenstrom und damit größere aufzubringende Druckdifferenzen. Dabei ist die Membranpumpe in der Lage, die erforderliche Druckdifferenz mit geringerem energetischen Aufwand bereitzustellen.

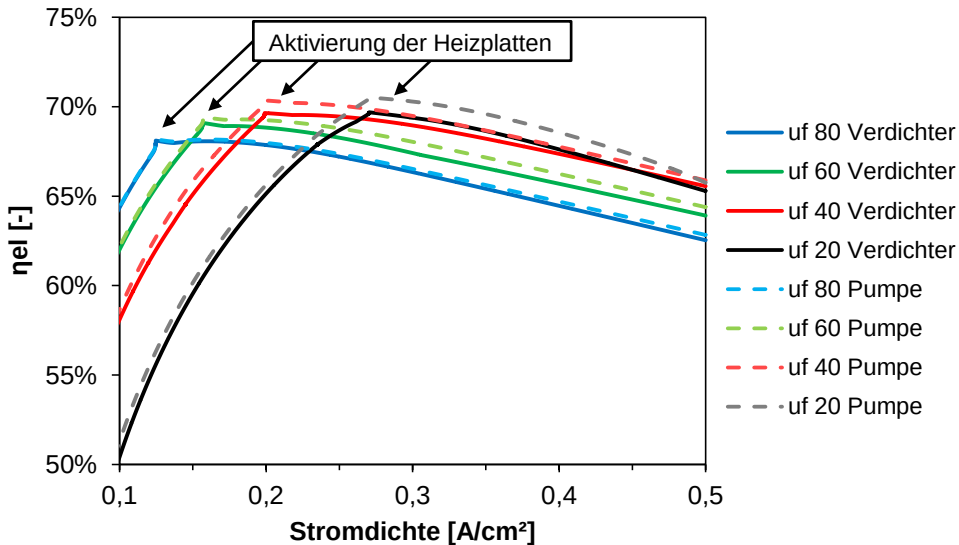


Abbildung 7.8: Teillastverhalten bei einer Rezyklierung mit Gebläse (Volllinien) oder Membranpumpe (gestrichelte Linien) für unterschiedliche Stack-Brenngasnutzungen

Elektrolyse

Die Temperaturobergrenze liegt bei 170°C für den Seitenkanalverdichter und bei 45°C für die Membranpumpe. Demnach ist es mit dem Seitenkanalverdichter möglich, den Wasserdampf ohne Kondensation zurückzuführen, wohingegen beim Einsatz einer Membranpumpe, bedingt durch die niedrige Temperatur, Kondensation stattfindet und daher nur geringe Wasserdampfanteile rückgeführt werden können. Durch die unterschiedlichen Temperaturobergrenzen der beiden Fördereinheiten ist dadurch auch der Einfluss einer Rezyklierung mit und ohne Kondensation darstellbar. Abbildung 7.9 zeigt den Elektrolysewirkungsgrad für unterschiedliche Stack-Dampfnutzungsraten. Auch in diesem

Diagramm repräsentieren die Volllinien das rSOC-System mit Seitenkanalverdichter (ohne Kondensation) und die gestrichelten Linien das rSOC-System mit Membranpumpe (mit Kondensation).

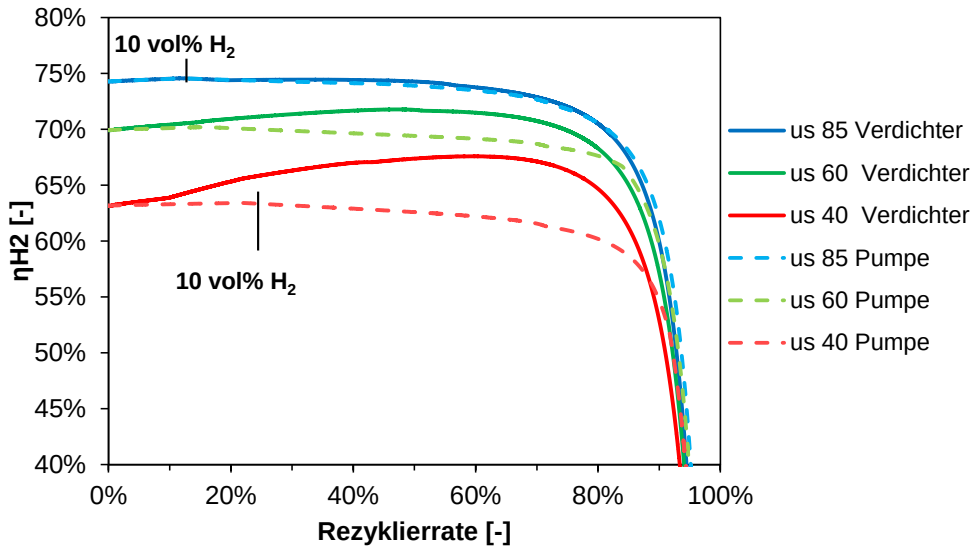


Abbildung 7.9: Elektrolysewirkungsgrad in Abhängigkeit von der Rezyklierate für unterschiedliche Stack-Dampfnutzungsraten. Der Seitenkanalverdichter ist über die Volllinien und die Membranpumpe über die gestrichelten Linien dargestellt.

Grundsätzlich steigt der Elektrolysewirkungsgrad mit steigender Stack-Dampfnutzungsrate an. Bei hohen Stack-Dampfnutzungsraten ist weniger Wasserdampf erforderlich, somit ist auch die am Verdichter aufzubringende Energiemenge kleiner (Ordinatsenschnittpunkt). Mit steigender Rezyklierate wird dem Tank weniger Wasserstoff zugeführt, wodurch sich die Verdichterleistung am Tank reduziert. Dadurch steigen alle Wirkungsgradkurven mit steigender Rezyklierate zunächst an, bis die vorgegebenen 10 vol.-% Wasserstoff über die Rezyklierung bereitgestellt werden. Bei hohen Stack-Dampfnutzungsraten (85 %) tritt dies bereits bei geringeren Rezyklieraten auf, da dort das Verhältnis von 10 vol.-% Wasserstoff früher erreicht wird.

Im direkten Vergleich zwischen dem rSOC-System mit Seitenkanalverdichter und dem rSOC-System mit Membranpumpe wird der Einfluss einer Kondensation in der Rezyklierschleife deutlich. Bei einem rSOC-System ohne Kondensation (Seitenkanalverdichter) steigt der Wirkungsgrad bei ansteigender Rezyklierate auch nach dem Erreichen der 10 vol.-% Wasserstoff zunächst noch weiter an. In diesem Fall wird mehr Wasserdampf rückgeführt und somit muss weniger neuer Wasserdampf produziert werden. Dieser Einfluss nimmt jedoch mit steigender Stack-Dampfnutzungsrate immer weiter ab. Bei einer Stack-Dampfnutzungsrate von 85 % beträgt der maximal mögliche rückführbare Wasserdampfanteil nur noch 15 %. Außerdem steigt mit steigender Rezyklierate auch die rückgeführte Wasserstoffmenge an, da der Wasserstoff nicht einfach abgetrennt werden kann, wie es im Brennstoffzellenbetrieb durch Kondensation der Fall ist. Nimmt man eine Rezyklierate von 99,9 % an, lässt sich der Wasserdampf zwar annähernd vollständig zurückführen, jedoch beträgt der Wasserstoffanteil im Stack dann 99,6 %. Hohe Rezyklieraten sind aufgrund des ansteigenden Wasserstoffanteils nicht sinnvoll, da der hohe

Wasserstoffanteil die Nernstspannung und damit auch die Zellspannung anhebt. Bei dem rSOC-System mit Membranpumpe kommt dies besonders zum Tragen, da hauptsächlich Wasserstoff zurückgeführt werden kann (Abkühlung auf 45 °C). Dort fallen die Wirkungsgradkurven nach Erreichen der 10 vol.-% Wasserstoffmarke zunächst leicht ab, weil zum einen der Wasserstoff- und nicht der Wasserdampfanteil an den Festoxidzellen signifikant ansteigt. Zum anderen führt die ansteigende Gasmenge zu einem Kühleffekt auf der Brenngasseite, der über eine zusätzliche Wärmezufuhr auszugleichen ist. Erhöht man die Rezyklierrate weiter, erzeugt dies große Druckverluste, was aufgrund der erhöhten Verdichterleistung zu einem deutlichen Wirkungsgradabfall führt. Letzteres tritt auch bei dem rSOC-System mit Seitenkanalverdichter ein.

Folglich muss, um einen hohen Elektrolysewirkungsgrad zu erreichen, die maximal mögliche Stack-Dampfnutzungsrate gewählt werden. Die Rezyklierrate sollte so groß sein, dass lediglich die notwendige Wasserstoffmenge bereitgestellt wird ($RR \approx 11\%$ bei $U_s = 85\%$). Auf Basis dieser Rezyklierung und der implementierten Abwärmerückführung konnte ein maximaler Elektrolysewirkungsgrad von 74,6 % bei einer Stack-Dampfnutzungsrate von 85 % und einer Rezyklierrate von 11 % erreicht werden.

Das im Elektrolysebetrieb vorliegende Teillastverhalten ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Die Rezyklierrate ist so ausgewählt, dass die Rezyklierung die notwendigen 10 vol.-% Wasserstoff am Eintritt bereitstellt.

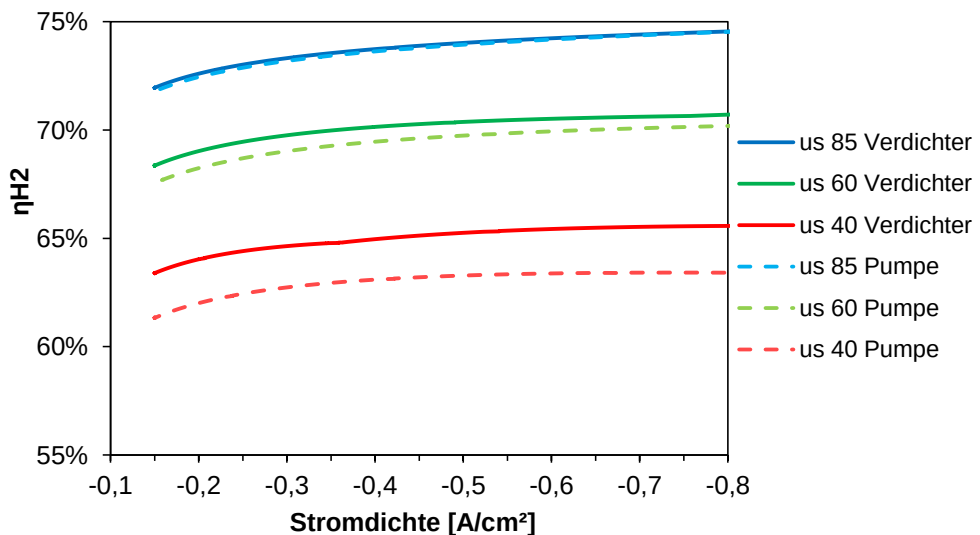


Abbildung 7.10: Elektrolysewirkungsgrad mit Seitenkanalverdichter (Volllinie) und mit Membranpumpe (gestrichelte Linie) stromdichteabhängig für unterschiedliche Stack-Dampfnutzungsraten

Die Wirkungsgradkurven ordnen sich in Abhängigkeit von der Stack-Dampfnutzungsrate aufsteigend im Diagramm an. Der Wirkungsgrad bei Teillast sinkt jedoch ab und ist auf den notwendigen Wärmeverlustrausgleich zurückzuführen, dessen Größe sich bei Teillast nicht verringert. Außerdem sind bei kleinerer Stromdichte die Spannungsverluste geringer und damit ist die Zellspannung kleiner, weshalb dementsprechend viel Wärme zugeführt werden muss, um die gemittelte Festoxidzellentemperatur von 750 °C einzuhalten.

7.2.2.2 Rezyklierung mit Ejektor

Der Ejektor ist kostengünstig, robust, bauartbedingt dicht und dadurch für den geplanten Wasserstoffbetrieb geeignet. Ejektoren sind in der Regel auf einen speziellen Anwendungsfall und dabei auf einen einzigen Betriebspunkt ausgelegt. In diesem Fall soll der Ejektor im rSOC-System als brenngasseitige Rezyklierung eingesetzt werden. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass der wesentliche Wirkungsgradvorteil einer brenngasseitigen Rezyklierung im Brennstoffzellenbetrieb liegt. Die Ejektorauslegung erfolgte daher für diesen Betriebsmodus. Nach Kapitel 4.2.6.1 benötigen Ejektoren für einen stabilen Betrieb einen bestimmten Primärdruck. Der hier ausgelegte Ejektor benötigt einen Druck von mindestens 4 bar. Der erforderliche Druck kann im rSOC-System durch den höheren Wasserstoffspeicherdruck bereitgestellt werden. Der wesentliche Vorteil ist, dass der energetische Aufwand bereits im Elektrolysebetrieb für die Einspeicherung (Verdichtung) aufgebracht wurde. Eine gesonderte Druckerhöhung ist somit nicht erforderlich. Dadurch benötigt der Ejektor keine Elektrizität, dies ist im Vergleich zur Membranpumpe und dem Seitenkanalverdichter ein weiterer Vorteil. Abbildung 7.11 zeigt wie der Ejektor in das rSOC-System integriert ist. Der Rezyklierpfad ist zusätzlich mit einem Absperrventil ausgestattet, um den Pfad bei einer Störung vollständig zu schließen. Zusätzlich sind im unteren Diagramm der geförderte Tankstrom (Primärstrom) und der Rezyklierstrom (Sekundärstrom) in Abhängigkeit des Tankstromdrucks (Primärdruck) durch den Ejektor dargestellt.

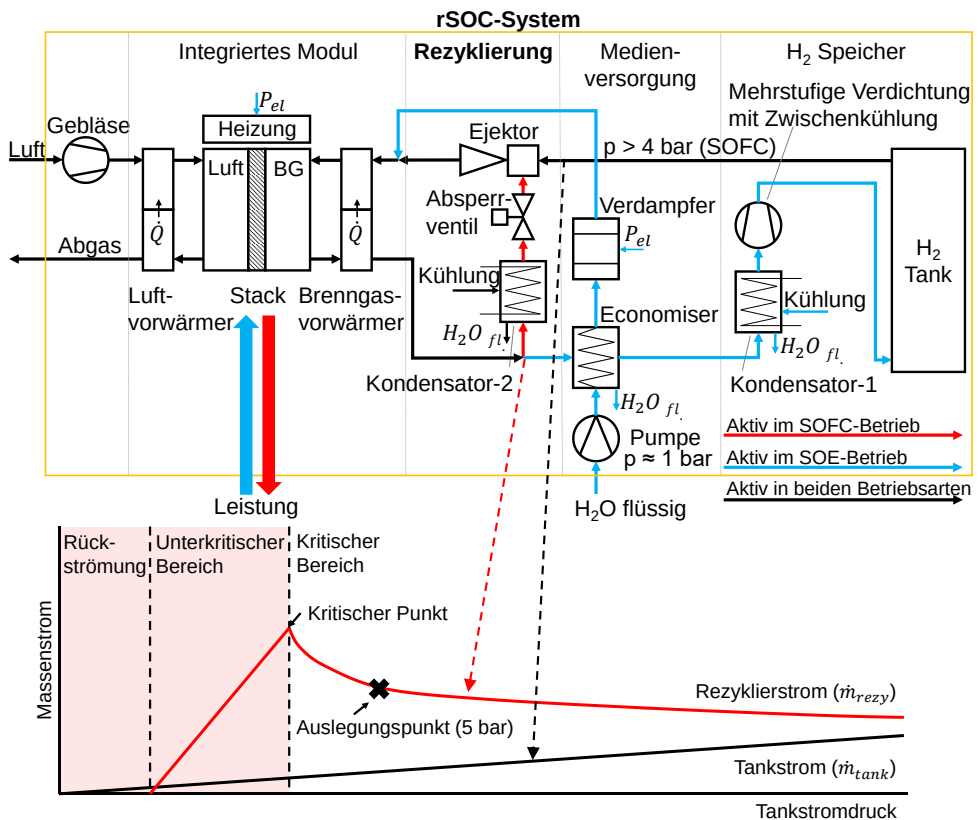


Abbildung 7.11: Oben dargestellt ist die Implementierung der ejektorbasierten Rezyklierschleife in das rSOC-System. Darunter dargestellt sind die durch den Ejektor geförderten Massenströme in Abhängigkeit des vorliegenden Drucks.

Brennstoffzellenbetrieb

Der Ejektor wurde auf den Vollastpunkt im Brennstoffzellenbetrieb ausgelegt, der bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ und einer Stack-Brenngasnutzung von 20 % liegt. Der Ejektor wurde so ausgelegt, dass der Betriebspunkt im kritischen Bereich bei 5 bar liegt. Da die geförderten Massenströme vom anliegenden Tankstromdruck abhängen, variiert die Rezyklierrate und der Tankstrom mit den Betriebsparametern, die eine Druckänderung bewirken. Im Wesentlichen sind dies die Gasnutzungsrate und die Stromdichte, deren Einflüsse nachfolgend untersucht wurden. Bei Unterschreitung des kritischen Punkts befindet sich der Ejektor in einem instabilen Betriebsbereich, in dem eine Rückströmung über den Rezyklierpfad nicht ausgeschlossen werden kann. Demnach ist der kritische Druck als minimal möglicher Tankstromdruck anzusehen, der nicht unterschritten werden darf und stromdichteunabhängig ist.

Abbildung 7.12 zeigt den Stromdichteinfluss auf den Brennstoffzellenwirkungsgrad. Zur Untersuchung wurde für jede Stromdichte der Primärdruck ausgehend vom kritischen Punkt erhöht. Bei Vollast ($0,5 \text{ A/cm}^2$) erzeugt der ausgelegte Ejektor eine Stack-Brenngasnutzung zwischen 10 und 25 %. Für die gleiche Stack-Brenngasnutzung benötigt der Teillastbetrieb ($< 0,5 \text{ A/cm}^2$) eine geringere Wasserstoffmenge. Der minimal notwendige Tankdruck führt dazu, dass die Fördermenge nicht beliebig weit reduziert werden kann. Dadurch sinken die Stack-Brenngasnutzungen bei kleinerer Stromdichte ab. Die resultierenden Stack-Brenngasnutzungen fallen im dargestellten Verlauf auf bis zu 9 % ab (Abbildung 7.12).

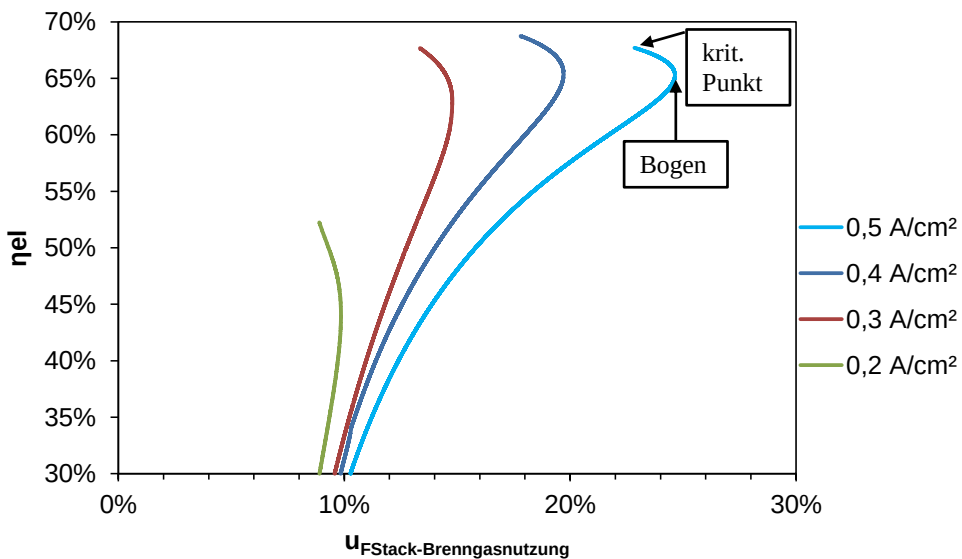


Abbildung 7.12: Einfluss von der ejektorbasierten Rezyklierschleife auf den Brennstoffzellenwirkungsgrad bei verschiedenen Stromdichten

Von der Kurvenspitze ausgehend, die einen Tankstromdruck von 4 bar entspricht, steigt in Abbildung 7.12 der Tankstromdruck nach unten hin an. Damit steigt nach Abbildung 7.11 auch der geförderte Tankstrom und der Rezyklierstrom sinkt ab. Mit sinkendem Rezyklierstrom nimmt auch der Wirkungsgrad ab. Zusätzlich prägt sich mit ansteigender Stromdichte der obere Bogen in der Wirkungsgradkurve immer stärker aus. Bedingt durch das nichtlineare Verhalten fördert der Ejektor nahe dem kritischen Punkt zweimal die gleiche Wasserstoffmenge, die sich durch unterschiedliche Tankstrom- und Rezyklierstromanteile

voneinander unterscheiden. Durch die in den Stack eintretende identische Wasserstoffmenge ergibt sich bei gleicher Stromdichte zweimal die gleiche Stack-Brenngasnutzung. Wobei der Rezyklieranteil bei dem Betriebspunkt im oberen Bogenbereich größer ist als beim Betriebspunkt im unteren Bogenbereich. Folglich ist aufgrund der höheren Rezyklierrate im oberen Betriebspunkt auch dort der Brennstoffzellenwirkungsgrad höher.

Insgesamt konnte bei Volllast ($0,5 \text{ A/cm}^2$) ein maximaler Brennstoffzellenwirkungsgrad von 67,7 % realisiert werden. Im Vergleich dazu konnte bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ ein leicht höherer Wirkungsgrad (von 68,5 %) erzielt werden, der zu kleineren Stromdichten wieder abfällt. Zwar ist bei kleinerer Stromdichte und geringerer Stack-Brenngasnutzung die Zellspannung höher, jedoch fällt die mögliche Rezyklierrate bei kleineren Stromdichten immer geringer aus. Dieses Verhalten geht aus Abbildung 7.13 hervor, in der die resultierenden Rezyklierraten stromdichteabhängig dargestellt sind.

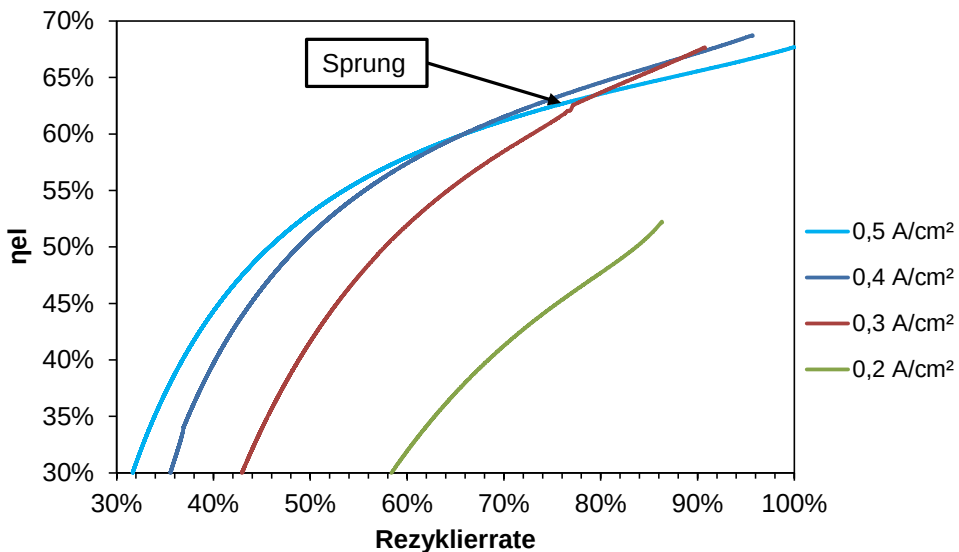


Abbildung 7.13: Einfluss von Rezyklierrate und Stromdichte auf den Brennstoffzellenwirkungsgrad, bei Verwendung einer Rezyklierschleife mit Ejektor.

Bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ ist eine vollständige Rezyklierung möglich, wohingegen mit kleiner werdender Stromdichte die maximal mögliche Rezyklierrate immer kleiner ausfällt (Abbildung 7.13). Der Gasanteil, der wieder verdichtet und dem Tank zugeführt wird, ist dort entsprechend höher und hat eine Wirkungsgradverringerung zur Folge. Darüber hinaus ist bei einer Stromdichte von $0,3 \text{ A/cm}^2$ ein Sprung im Kurvenverlauf vorhanden. Das rSOC-System deaktiviert ab dieser Stromdichte und oberhalb einer Rezyklierrate von 77 % die Heizplatten, um den Temperaturabfall durch den Gasstrom zu kompensieren. Mit einer Rezyklierrate von etwa 95,5 % kann bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ der höchste Wirkungsgrad von 68,5 % erreicht werden. Dieser Betriebspunkt stellt den besten Kompromiss aus Stack-Brenngasnutzung, Stromdichte und Rezyklierrate dar. Die im Vergleich zum Volllastpunkt leicht niedrigere Stack-Brenngasnutzung und die geringere Stromdichte führen zu einer höheren Zellspannung, die den negativen Einfluss einer leicht geringeren Rezyklierrate überwiegen. Zusammenfassend weist der Volllastpunkt ($0,5 \text{ A/cm}^2$) bei einer Stack-Brenngasnutzung von 22,8 % und einer Rezyklierrate von 100 % einen maximalen Brennstoffzellenwirkungsgrad von 67,7 % auf.

Elektrolyse

Außerdem ist der Ejektor auch bei Temperaturen oberhalb von 100 °C einsetzbar, was die Rückführung von hohen Wasserdampfmengen erlaubt. Soll der Ejektor auch im Elektrolysebetrieb eingesetzt werden, ist der notwendige Primärdruck über den Speisewasserstrom aufzubringen. Dabei ist zu beachten, dass für den stabilen Ejektorbetrieb Primärdrücke von mehr als 5 bar notwendig sind. Bei einem Druck von 5 bar beträgt die Verdampfungstemperatur bereits 151,68 °C [144, Dba 3], die in Abhängigkeit des vorliegenden Drucks variiert. Wie bereits in Kapitel 7.2.2.1 gezeigt ist, muss zur Wirkungsgradmaximierung die maximal mögliche Stack-Dampfnutzungsrate (85 %) verwendet werden. Der rückführbare Wasserdampfanteil liegt dort bei maximal 15 %. In diesem Kontext durchgeführte Simulationen zeigen, dass dabei eine maximale Effizienzsteigerung von 0,9 Prozentpunkten im Elektrolysebetrieb erreicht werden kann, wenn die Rezyklierung im Idealfall keinen energetischen Mehraufwand erfordert. Diese geringe Effizienzsteigerung rechtfertigt die zusätzliche Anlagenkomplexität bei gleichzeitig zunehmender un stetiger Verdampfung nicht. Der Elektrolysewirkungsgrad entspricht dadurch dem Wirkungsgrad des Basissystems mit Wärmeverschaltung von 74,3 %. Demnach wurde der Ejektor so in das rSOC-System integriert, dass dieser im Brennstoffzellenbetrieb verwendet werden kann (Abbildung 7.11).

7.2.3 Vergleich und Beurteilung der Systemkonzepte

Das Kapitel beinhaltet die technische Gegenüberstellung der untersuchten rSOC-Systemkonzepte. Zunächst sind der Brennstoffzellen- und der Elektrolysemodus dargestellt. Abschließend steht der erzielte Systemwirkungsgrad der rSOC-Systemvarianten im Vordergrund.

SOFC-Betrieb

Die Brennstoffzellenwirkungsgrade der untersuchten rSOC-Systeme sind in Abbildung 7.14 gegenübergestellt. Dabei handelt es sich um die maximal erzielten Wirkungsgrade. Im Volllastpunkt erzielt das rSOC-System mit Ejektor den höchsten Wirkungsgrad von 67,7 %, gefolgt vom System mit Membranpumpe (66,9 %) und dem System mit Seitenkanalverdichter (66,0 %). Der Vorteil des Ejektors, dass dieser den Speicherdruck des Wasserstofftanks als Antrieb verwenden kann, kommt hier zum Tragen. Wohingegen die anderen elektromotorbetriebenen Fördereinheiten zusätzliche elektrische Energie erfordern. Die Membranpumpe besitzt im Vergleich zum Seitenkanalverdichter einen geringfügig besseren Wirkungsgrad und zeigt somit einen leicht höheren Brennstoffzellenwirkungsgrad. Aufgrund des notwendigen elektrischen Energiebedarfs können diese Fördereinheiten den Wirkungsgrad des Ejektors in seinem speziellen Auslegungspunkt nicht übertreffen.

Bei Teillast steigen alle Brennstoffzellenwirkungsgrade bis auf dem des rSOC-System mit Ejektor an. Das Teillastverhalten des Ejektors führt zunächst zu einem leichten und ab einer Stromdichte von etwa 0,3 A/cm² zu einem starken Wirkungsgradabfall. Dieses System unterschreitet dann sogar den Wirkungsgrad des Systems ohne Rezyklierschleife, da die Stack-Brenngasnutzung bei Teillast stark abfällt und die Heizplatten den verursachten Kühleffekt kompensieren müssen. Bei Erwägung einer ejektorbasierten Rezyklierschleife wäre es daher sinnvoll, die Rezyklierschleife unter einer Stromdichte von 0,28 A/cm² über ein Ventil zu schließen. Membranpumpe und Seitenkanalverdichter zeigen insgesamt ein ähnliches Wirkungsgradverhalten im Teillastbereich. Neben dem leicht höheren Brennstoffzellenwirkungsgrad bietet die Membranpumpe weitere technische Vorteile. Sie ist bauartbedingt gasdicht und benötigt keine Magnetkupplung. Außerdem kann die

Rezykliermenge über die Motordrehzahl eingestellt werden. Dies reduziert den verfahrenstechnischen Aufwand und bietet zusätzlich einen ökonomischen Vorteil. Für den Brennstoffzellenbetrieb stellt die Temperaturobergrenze der Membranpumpe von 45 °C keinen Nachteil dar. Der Rezykliermengenstrom ist weitestgehend abzukühlen, um möglichst viel Wasserdampf abzutrennen.

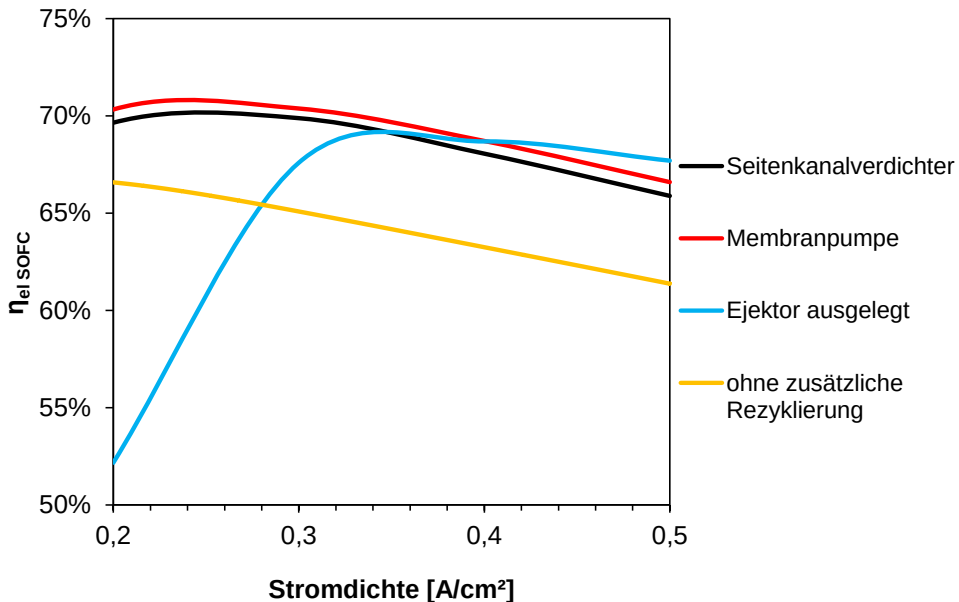


Abbildung 7.14: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Rezyklereinheiten im SOFC-Betrieb

Zusammenfassend sollte aus technischer Sicht eine Rezyklierung mit einer Membranpumpe implementiert werden. Neben den zuvor aufgeführten Vorteilen zeigt die Membranpumpe bei Teillast den höchsten Wirkungsgrad.

SOE-Betrieb

Die Elektrolysewirkungsgrade der unterschiedlichen rSOC-Systemvarianten sind in Abbildung 7.15 stromdichteabhängig dargestellt. Alle dort aufgeführten Systeme besitzen die Speisewasservorwärmung aus Kapitel 7.2.1. Die Rezyklierrate ist bei beiden Systemvarianten so ausgeführt, dass lediglich der Wasserstoffanteil von 10 vol.-% bereitgestellt wird. Der Seitenkanalverdichter besitzt bei geringeren Gasmengen einen etwas besseren Wirkungsgrad als die Membranpumpe, die sich bei Teillast maximal um 0,2 Prozentpunkte unterscheiden.

Bei dem System ohne Rezyklierung ist die erforderliche Wasserstoffmenge aus dem Tank zu entnehmen und anschließend wieder im Tank zu lagern. Der zusätzliche Verdichtungsaufwand führt zu einem um etwa 0,3 Prozentpunkte geringeren Wirkungsgrad. Aufgrund der verfahrenstechnischen Vorteile der Membranpumpe und der im Vergleich zum Seitenkanalverdichter bei Teillast nur geringfügig schlechtere Elektrolysewirkungsgrad ist auch im Elektrolysebetrieb die Membranpumpe zu bevorzugen.

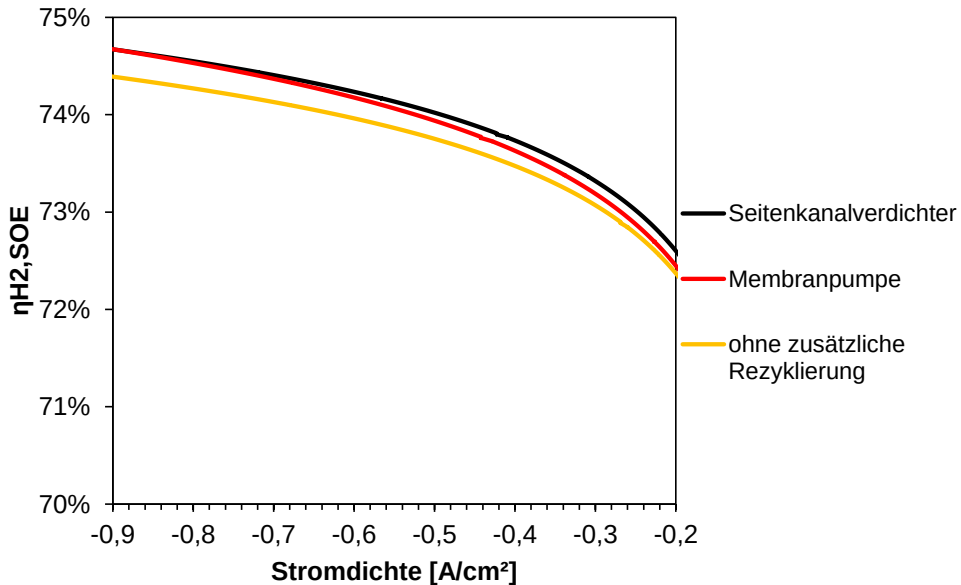


Abbildung 7.15: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Rezyklereinheiten im SOE-Betrieb

Gesamtwirkungsgrad

Der Systemaufbau ohne Rezyklierung (Abbildung 7.1) erreicht einen maximalen Wirkungsgrad von 61,3 % im SOFC-Betrieb (nach Gl. 2.9) und einen Wirkungsgrad von 70,9 % im SOE-Betrieb (nach Gl. 2.19). Daraus resultiert ein Gesamtwirkungsgrad von 43,4 % (nach Gl. 2.20).

Mit der in Kapitel 7.2.1 eingeführten internen Speisewasservorwärmung, steigert sich der Elektrolysewirkungsgrad von 70,9 % auf 74,3 %. Der Brennstoffzellenwirkungsgrad bleibt durch diese Maßnahme unbeeinflusst bei 61,3 %. Insgesamt erreicht der Gesamtwirkungsgrad dadurch einen Wert von 45,5 %.

Die im Kapitel 7.2.2 eingeführte brenngasseitige Rezyklierschleife beeinflusst den Brennstoffzellenwirkungsgrad maßgeblich. Die gewählte Rezyklierung mit Membranpumpe steigert den Wirkungsgrad um 5,6 Prozentpunkte von 61,3 % auf 66,9 %. Zusätzlich beeinflusst die Rezyklierung den Elektrolysewirkungsgrad. Im Elektrolysebetrieb steigt der Wirkungsgrad von 74,3 % auf 74,6 % an. Im Rahmen der definierten Betriebsbedingungen und unter der Berücksichtigung der beschriebenen effizienzsteigernden Maßnahmen kann ein Gesamtwirkungsgrad von 49,9 % erzielt werden. Tabelle 7.2 zeigt die einzelnen Wirkungsgrade der unterschiedlichen Systemvarianten.

Tabelle 7.2: Wirkungsgrade der unterschiedlichen rSOC-Systemvarianten mit Economiser

Systemvariante	$\eta_{el,SOFC}$	$\eta_{H_2,SOE}$	η_{rSOC}
Ohne Rezyklierung	61,3 %	74,3 %	45,5 %
Seitenkanalverdichter	66,0 %	74,6 %	49,2 %
Membranpumpe	66,9 %	74,6 %	49,9 %
Ejektor	67,7 %	74,3 %	50,3 %

Um den berechneten Wirkungsgrad des finalen rSOC-Systems aus Abbildung 7.5 einordnen zu können, wird der thermodynamische Wirkungsgrad nach Gl. 7.1 als Referenzwirkungsgrad verwendet.

$$\eta_{ideal,rt} = \eta_{ideal,SOFc} \cdot \eta_{ideal,SOE} = \frac{\Delta G(T)}{H_i} \cdot \frac{H_i}{(H_i + \Delta h_v)}$$

$$= \frac{191 \frac{kJ}{mol}}{242 \frac{kJ}{mol}} \cdot \frac{242 \frac{kJ}{mol}}{(242 + 44) \frac{kJ}{mol}} = 78.9\% \cdot 84.6\% = 66.7\% \quad \text{Gl. 7.1}$$

Dabei entspricht $\eta_{ideal,SOFc}$ dem idealen elektrischen Wirkungsgrad im Brennstoffzellenbetrieb. Die maximal mögliche elektrische Energiemenge (Änderung in der Gibbs-Energie) ist auf den Heizwert H_i bezogen [159]. Daraus resultiert ein Wirkungsgrad von 78,9 % bei einer Temperatur von 750 °C. Der berechnete elektrische Wirkungsgrad des erarbeiteten rSOC-System liegt bei 66,9 % und damit 12 Prozentpunkte unterhalb des idealen Wirkungsgrads. Die Differenz wird im Wesentlichen durch ohmsche Verluste, Diffusionsverluste, Konzentrationsunterschiede im Stack sowie durch den Stromverbrauch der peripheren Systemkomponenten verursacht.

Für den Elektrolysewirkungsgrad ist der produzierte Wasserstoffstrom im Verhältnis zur aufgewendeten elektrischen Leistung maßgeblich. Wird die Elektrolyse bei der thermoneutralen Spannung betrieben, dann wandelt sich die zugeführte elektrische Leistung komplett in den Heizwert des produzierten Wasserstoffstroms um [100]. Um den notwendigen Energieaufwand für die Verdampfung zu berücksichtigen, wird die Verdampfungsenthalpie in die Bilanzierung einbezogen. Daraus resultiert ein idealer Elektrolysewirkungsgrad von 84,6 %, bei einem Betrieb auf der thermoneutralen Spannung. Der aus dem erarbeiteten rSOC-System maximal resultierende Elektrolysewirkungsgrad liegt bei 74,6 % und weicht demnach um 10 Prozentpunkte vom idealen Elektrolysewirkungsgrad ab. Die Abweichung ist im Wesentlichen dem Verdichtungsaufwand am Speichertank und der begrenzten Stack-Dampfnutzungsrate geschuldet.

Der ideale Gesamtwirkungsgrad von 66,7 % liegt somit 16,8 Prozentpunkte oberhalb des Gesamtwirkungsgrads des erarbeiteten rSOC-Systems von 49,9 %.

7.3 Betriebsstrategie und dynamisches Betriebsverhalten des rSOC-Systems

Um im späteren Betrieb schnell auf Lastwechsel und Betriebsmodusänderungen reagieren zu können, ist eine hohe Systemdynamik erforderlich. Das dynamische Betriebsverhalten wird an dem finalen rSOC-System mit Economiser und mit einer Rezyklereinheit bestehend aus einem Kondensator und einer Membranpumpe untersucht (siehe Abbildung 7.5). Die erstellten Modelle ermöglichen die Untersuchung des Betriebsverhaltens und daraus die Ableitung von Betriebsstrategien. Die für den Betrieb relevanten dynamischen Zustände sind in Abbildung 7.16 grafisch aufgeführt.

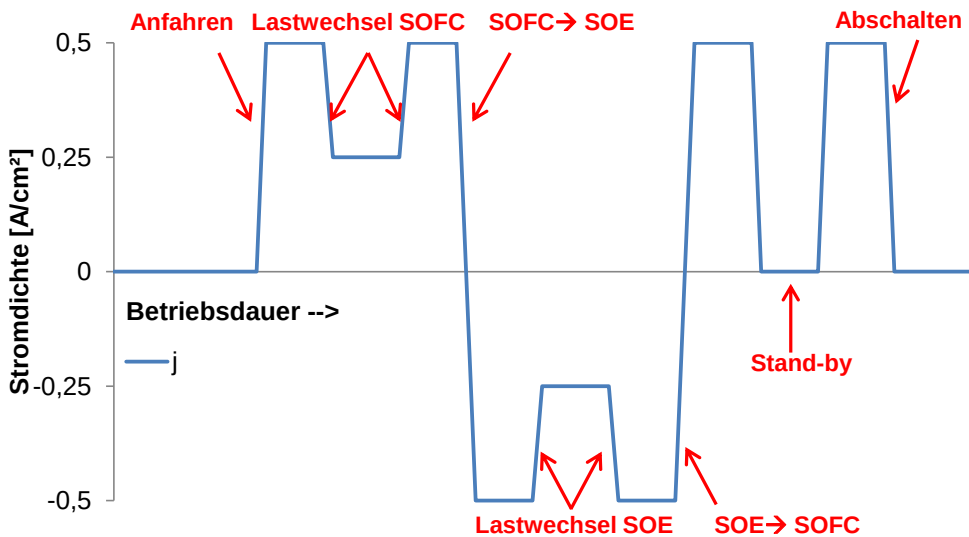


Abbildung 7.16: Zu untersuchende dynamische Vorgänge im rSOC-System

Der Anfahrvorgang, bei dem das System aufgeheizt wird, ist der erste dynamische Zustand, in dem das rSOC-System versetzt wird. Außerdem muss die Systemleistung in beiden Betriebsmodi anpassbar sein. Daher sind Lastwechsel ebenfalls Bestandteil der Untersuchung. Ferner muss das rSOC-System in der Lage sein, den Betriebsmodus (SOFC/SOE) wechseln zu können. Wenn temporär weder ein Strombedarf noch ein Stromüberschuss besteht, soll das System in einen Bereitschaftsbetrieb (Stand-by) übergehen. Zudem eignet sich der Bereitschaftsbetrieb als sicherer Betriebspunkt bei einer Störung. Abschließend ist eine Betriebsstrategie für den Abschaltvorgang dargestellt, bei dem das System abgekühlt wird.

7.3.1 Anfahrvorgang

Im Allgemeinen werden Brennstoffzellensysteme, sofern kein Wasserstoff zur Verfügung steht, unter Schutzgasatmosphäre angefahren. Das erarbeitete rSOC-System (siehe Abbildung 7.5) verfügt über einen Wasserstoffspeicher, dessen Wasserstoff für den Anfahrvorgang verwendbar ist. Während des Anfahrvorgangs muss eine Wasserstoffmenge von ca. 1 Nl/min pro Zelle kontinuierlich zugeführt werden, um eine Zellschädigung zu vermeiden. Besonders sinnvoll ist hierbei die Verwendung der brenngasseitigen Rezyklierschleife. Diese kann den aus dem Integrierten Modul austretenden Wasserstoff wieder zurück an den Eintritt des Moduls führen. Der Wasserstoff wird dadurch über die

Rezyklierschleife im Kreis gefahren. Demnach erfolgt die Rezyklierung nicht über dem Wasserstofftank, sondern über die Rezyklierschleife und so bei einer geringeren aufzubringenden Druckdifferenz.

Der erdachte Anfahrvorgang läuft wie folgt ab: Zu Beginn des Anfahrvorgangs wird den Heizplatten eine definierte Aufheizrampe von 10 K/min vorgegeben. Während des Aufheizvorgangs findet keine Luftmengenförderung statt. Nachdem die mittlere Stacktemperatur von 750 °C erreicht ist, wird das Luftgebläse aktiviert und der Wasserstoffstrom erhöht. Sobald die erforderlichen Gasmengen im System sichergestellt sind, wird der Brennstoffzellenbetrieb mit Rezyklierung angefahren. Ab diesem Zeitpunkt produziert das System elektrischen Strom. Die Deaktivierung der Heizplatten soll später erfolgen, um Schwankungen in der Stacktemperatur zu minimieren. Zusammenfassend gliedert sich der Anfahrvorgang in die folgenden vier Punkte:

Anfahrvorgang nach SOFC

1. Aufheizvorgang unter Wasserstoffatmosphäre (auf 750 °C Stacktemperatur)
2. Aktivierung der Luftmenge
3. Aktivierung des SOFC-Modus nach 3 min (3a. An; 3b. Aus)
(Stromdichte = 0,5 A/cm² ($\Delta j = 0,1 \text{ A/cm}^2 \text{ min}$); Stack-Brenngasnutzung = 26 %;
Rezyklierrate = 100 %)
4. Deaktivierung der Heizplatten

Die während des Anfahrvorgangs im Integrierten Modul vorliegenden Temperaturverläufe sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Die Festoxidzellentemperaturen steigen aufgrund der örtlichen Nähe zu den Heizplatten am schnellsten an. Diesen folgt der Brenngasvorwärmer, durch den im Aufheizvorgang die Wasserstoffschutzgasmenge strömt (Bereich 1.). In dieser Phase wird keine Luft gefördert. Der Luftvorwärmer heizt sich daher nur über die von der angrenzenden Umlenplatte abgegebene Wärmestrahlung auf. Nach etwa 85 min erreichen die Festoxidzellen eine mittlere Betriebstemperatur von 750 °C. Ab diesem Punkt beginnt das Gebläse Luft zu fördern und regelt die Stacktemperatur dadurch auf 750 °C (Punkt 2). Aufgrund der nun geförderten Luftmenge fällt die Temperatur der Festoxidzellen leicht ab. Die von den Zellen an die Luft abgegebene Wärmemenge heizt im weiteren Strömungsverlauf den Luftvorwärmer auf. Der Brennstoffzellenbetrieb wird im Punkt 3.a aufgenommen und erreicht bei Punkt 3.b den gewünschten Lastpunkt von 0,5 A/cm². Bedingt durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur im gesamten Modul bis Punkt 3.b an. Danach regelt die Luftmengenregelung die Festoxidzellentemperatur auf 750 °C. Die im Betrieb entstehende Reaktionswärme wird durch den erhöhten Luftvolumenstrom abgeführt. Die Festkörpertemperaturen der Gasvorwärmer steigen dadurch noch weiter an. Nach etwa 115 min erfolgt die Deaktivierung der Heizplatten (Punkt 4.). Die Festoxidzellentemperaturen fallen zunächst leicht ab und laufen auseinander. Die Heizplatten fungieren nun nicht mehr als Temperaturbarriere und übertragen Wärme mittels Strahlung zwischen den an die Heizplatten angrenzenden Komponenten. Bedingt durch die im Vergleich zum Brenngasvorwärmer nun höhere Gasmenge im Luftvorwärmer, ist der Luftvorwärmer kälter als der Brenngasvorwärmer. Dadurch ist auch der an den Luftvorwärmer angrenzende Festoxidzellstapel (Sub-Stack 1) kälter. Der Betriebspunkt wird nach etwa 115 Minuten erreicht. Der gesamte Aufheizvorgang benötigt eine Energiemenge von 10,6 kWh. Die Temperaturänderung in den Festoxidzellen ist anschließend kleiner als 1 K/min und kann als stationär angesehen werden.

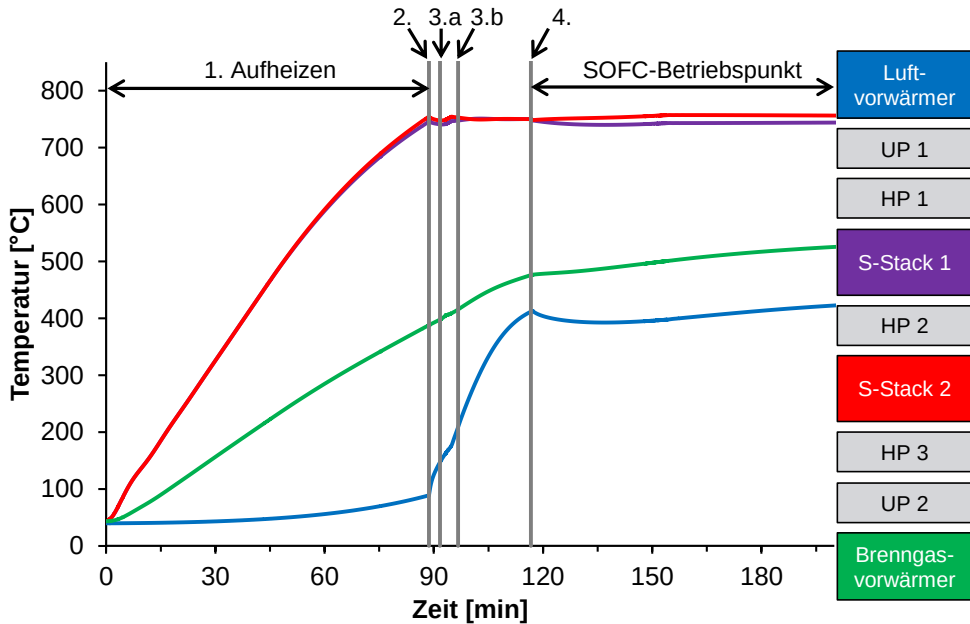


Abbildung 7.17: Temperaturverlauf während des Anfahrvorgangs

7.3.2 Brennstoffzellenbetrieb

Während des Brennstoffzellenbetriebes sind Lastwechsel erforderlich, um die elektrische Leistung dem Bedarf anzupassen. Ziel der entwickelten Betriebsstrategie ist es, nach einem Lastwechsel schnell eine stationäre Temperatur und Zellspannung einzustellen. Die Betriebsstrategie sieht daher eine zeitgleiche Anpassung der Stromdichte und des Gasstroms vor. Dabei wird die Gasmenge so verringert, dass während des Vorgangs eine konstante Brenngasnutzung vorliegt. So ist sichergestellt, dass es während des Lastwechsels nicht zu einer Brenngasverarmung kommen kann. Analog dazu erfolgt auch eine Lasterhöhung. Zusammengefasst läuft ein Lastwechsel folgendermaßen ab:

Strategie zur Laständerung im Brennstoffzellenbetrieb

- Zeitgleiche Anpassung der Gasströme und Stromdichte (0,15 A/cm² pro min)
- Konstante Stack-Brenngasnutzung während der Laständerung
- Aktivierung der Heizplatten bei Unterschreitung von 725 °C

Die daraus resultierenden Temperatur- und Spannungsverläufe sind in Abbildung 7.18 dargestellt.

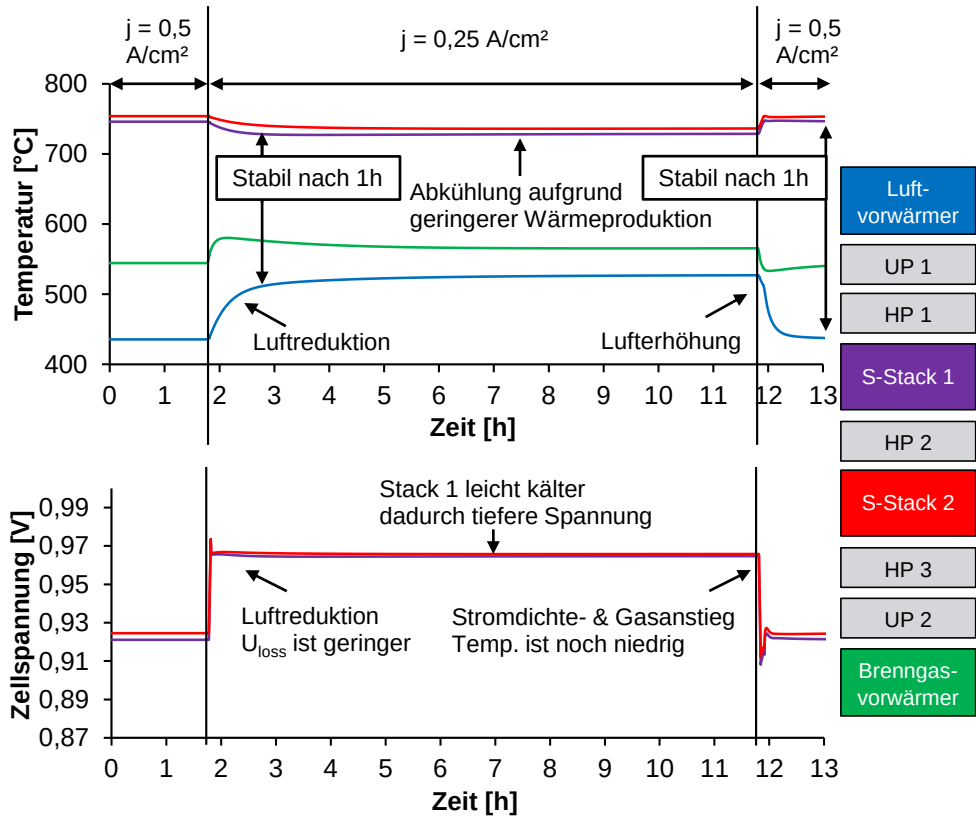


Abbildung 7.18: Temperatur- und Zellspannungsverlauf bei Lastwechsel im SOFC-Betrieb

Lastreduktion

Zunächst erfolgt eine Lastreduktion von $0,5 \text{ A/cm}^2$ auf $0,25 \text{ A/cm}^2$. Neben der elektrischen Leistung reduziert sich bei Teillast auch die produzierte Wärmemenge. Zunächst erfolgt zum Temperaturerhalt eine Luftmengenreduktion bis auf die Luftüberschussuntergrenze von $\lambda = 1,25$. Für den gewählten Teillastpunkt reicht dies allerdings nicht aus, um einen Temperaturabfall zu verhindern. Ab einer Festoxidzellentemperatur von 725 °C aktivieren sich zusätzlich die Heizplatten, die einen weiteren Temperaturabfall entgegenwirken. Im Gegensatz dazu steigen die Festkörpertemperaturen in den Gasvorwärmern an, da diese bei Teillast geringere Gasmengen vorwärmen müssen. Die Wärmestrahlung von den Heizplatten nimmt nun einen größeren Einfluss und führt zum Temperaturanstieg in den Gasvorwärmern.

Bei Betrachtung der Zellspannungen (im unteren Bereich der Abbildung 7.18) fällt auf, dass diese bei Teillast ansteigen. Die Zellen sind zu Teillastbeginn noch wärmer. Spannungsverluste fallen dort geringer aus, dies begründet das kurze Überspringen zu Beginn der Lastreduktion. Ein temperaturstabiler Teillastbetrieb ist nach etwa einer Stunde erreicht ($dT < 1 \text{ K/min}$), wobei die Festoxidzellen eine stabile Zellspannung nach etwa drei Minuten aufweisen.

Lasterhöhung

Bei einer Lasterhöhung ist im Vergleich zur Lastreduktion ein gegenläufiges Verhalten zu beobachten. Die Festoxidzellentemperaturen steigen bei Lasterhöhung durch die vergrößerte Wärmeproduktion an. Die Temperaturen in den Gasvorwärmern sinken ab, da die höheren Gasmengen die Gasvorwärmer abkühlen. Die Zellspannung fällt aufgrund der höheren Stromdichte und noch niedrigen Festoxidzellentemperaturen sprunghaft ab. Anschließend wärmen sich die Festoxidzellen und die Gasvorwärmer langsam auf. Durch die höhere Festoxidzellentemperatur verringern sich die Spannungsverluste, wodurch die Zellspannung ansteigt. Die Temperatur ändert sich nach etwa einer Stunde nicht mehr maßgeblich ($dT < 1 \text{ K/min}$), der Vorgang kann als abgeschlossen angesehen werden. Die Festoxidzellen weisen nach etwa zehn Minuten eine stabile Zellspannung auf.

7.3.3 Elektrolysebetrieb

Das rSOC-System muss in der Lage sein, den Wasserstoff bei unterschiedlichen elektrischen Eingangsleistungen produzieren zu können. Die erarbeitete Betriebsstrategie beruht, analog zum vorherigen Kapitel 7.3.2, auf einer gleichzeitigen Änderung der Gasmenge und der Stromdichte. Dadurch bleibt die Dampfnutzungsrate während des gesamten Vorgangs konstant. Die Strategie beruht auf den folgenden Kriterien:

Strategie zur Laständerung im Elektrolysebetrieb

- Zeitgleiche Anpassung der Gasmenge und der Stromdichte ($0,15 \text{ A/cm}^2$ pro min)
- Konstante Stack-Dampfnutzungsrate während der Laständerung
- Heizplatten sind während des Vorgangs aktiv

Lastreduktion

Zunächst erfolgt eine Lastreduktion von $-0,8 \text{ A/cm}^2$ auf $-0,4 \text{ A/cm}^2$. Die Heizplatten sind während des Elektrolysebetriebs dauerhaft aktiv und kompensieren den Temperaturabfall der Festoxidzellen bei einer Verringerung der Stromdichte. Bedingt durch die über die Heizplatten zugeführte Wärmemenge und die bei Teillast geringere Gasmenge, steigt die Temperatur im Brenngasvorwärmer langsam an. Die finale Temperaturerhöhung von ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ wird nach etwa drei Stunden erreicht. Anschließend ist der Betrieb temperaturstabil, die Temperaturänderungsrate an den Festoxidzellen liegt unterhalb von 1 K/min . Im unteren Teil der Abbildung 7.19 sind die Zellspannungen dargestellt. Aufgrund der bei Teillast geringeren Spannungsverluste fällt die Zellspannung ab, die sich nach etwa drei Minuten wieder stabilisiert.

Lasterhöhung

Eine Lasterhöhung von $-0,4 \text{ A/cm}^2$ auf $-0,8 \text{ A/cm}^2$ zeigt das Diagramm bei etwa fünf Stunden. Auch hier ändern sich die Festoxidzellentemperaturen während des dynamischen Vorgangs nur unwesentlich, wohingegen die Brenngasvorwärmertemperatur abfällt und nach etwa drei Stunden einen stabilen Zustand erreicht. Die bei höherer Last größere Gasmenge führt dabei zum Temperaturabfall. Bei Betrachtung der Zellspannungen ist ein Spannungsanstieg zu verzeichnen, da die Spannungsverluste aufgrund der höheren Stromdichte wieder ansteigen. Eine stabile Zellspannung stellt sich nach etwa drei Minuten ein.

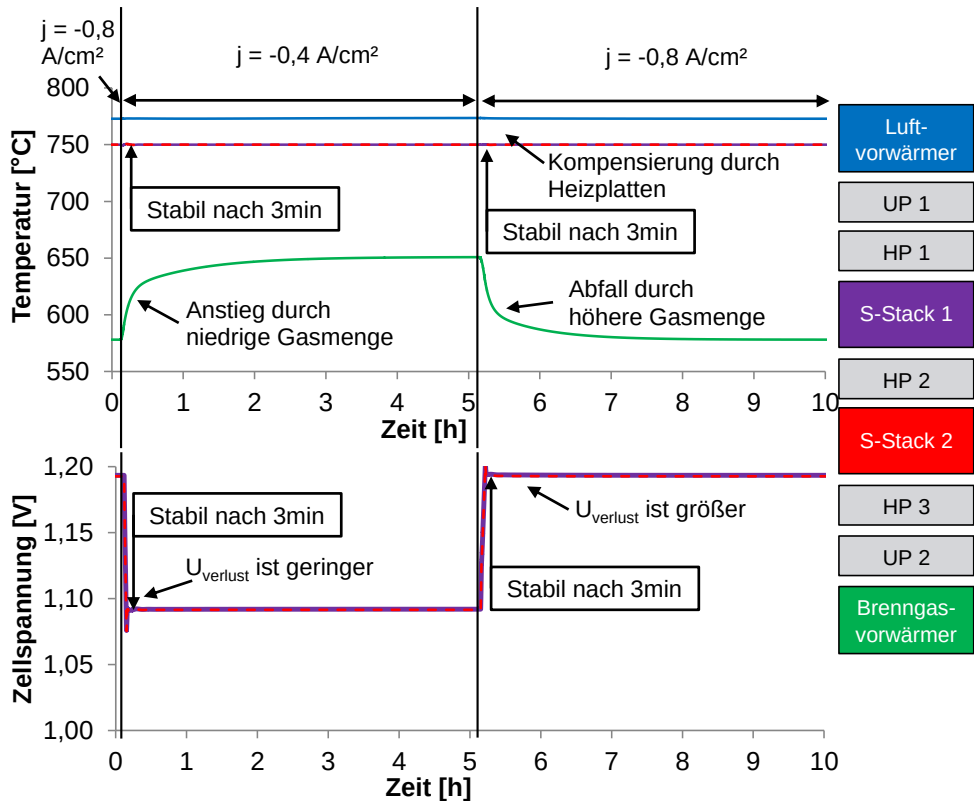


Abbildung 7.19: Temperatur- und Zellspannungsverlauf bei Lastwechsel im SOE-Betrieb

Die Funktion der erarbeiteten Laständerungsstrategie ist damit bestätigt. Analog zum Brennstoffzellenbetrieb konnten keine kritischen Betriebszustände über die Modelle detektiert werden. Änderungen von Volllast auf 50%-Teillast können demnach mit stabiler Zellspannung in weniger als drei Minuten durchgeführt werden.

7.3.4 Umschaltvorgänge

Der Wechsel zwischen den Betriebsmodi erfolgt durch einen dynamischen Umschaltvorgang. Die erarbeitete Umschaltstrategie soll das System möglichst schnell in den anderen Betriebsmodus überführen, ohne dass die Festoxidzellen dabei in kritische Betriebsbereiche gelangen. Zunächst erfolgt der Umschaltvorgang ausgehend vom Brennstoffzellenbetrieb in den Elektrolysebetrieb und anschließend umgekehrt.

7.3.4.1 Vom Brennstoffzellenbetrieb in den Elektrolysebetrieb

Die während des Umschaltvorgangs vorliegende Betriebscharakteristik ist in Abbildung 7.20 dargestellt. Im Brennstoffzellenbetrieb wird das rSOC-System mit trockenem Wasserstoff aus dem Druckspeichertank betrieben. Für den geplanten Elektrolysebetrieb ist jedoch Wasserdampf erforderlich. Zunächst wird daher im ersten Schritt die Gaszusammensetzung auf eine für beide Betriebsmodi unschädliche Gaszusammensetzung geändert. Zur unveränderten Wasserstoffmenge wird eine Wasserdampfmenge zudosiert, die eine Dampfnutzungsrate von 85 % im gewünschten Elektrolysebetriebspunkt erlaubt. Dieser Vorgang benötigt eineinhalb Minuten. Ist die volle Dampfmenge erreicht, erfolgt die Änderung der Stromdichte und -richtung und damit auch der eigentliche Übergang in den anderen

Betriebsmodus. Ab diesem Zeitpunkt sind auch die Heizplatten aktiv. Demnach produziert das rSOC-System bereits nach drei Minuten Wasserstoff. Nach weiteren eineinhalb Minuten beendet die Anpassung der Wasserstoffmenge den Umschaltvorgang auf den Elektrolysebetriebspunkt. Damit erfolgt die Reduzierung der Wasserstoffmenge auf 10 vol.-%. Der eigentliche Umschaltvorgang ist nach viereinhalb Minuten abgeschlossen. In Abbildung 7.20 wird ebenfalls deutlich, dass die Stromdichtenänderung, die der eigentliche Betriebswechsel ist, nur in der Phase durchgeführt wird, in der beide Gase in ausreichender Menge vorhanden sind. So soll einer möglichen Gasunterversorgung vorgebeugt werden.

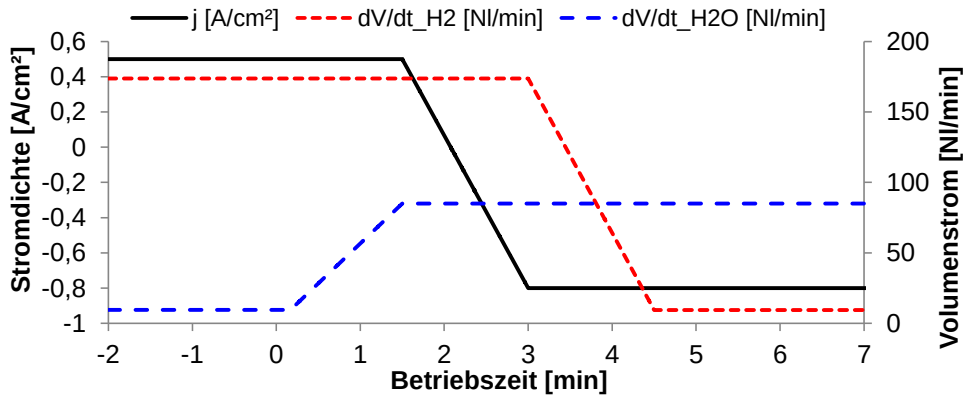


Abbildung 7.20: Darstellung der Umschaltstrategie von SOFC nach SOE

Neben der Stromdichte sind auch die volumetrische Stoffzusammensetzung und die Gaskonversionsrate in Tabelle 7.3 aufgeführt. Im Umschaltvorgang werden die Festoxidzellen mit einer Gaszusammensetzung von 67 % Wasserstoff und 33 % Wasserdampf durchströmt. Dabei ist die Gasmenge so dimensioniert, dass damit beide Betriebspunkte betreibbar sind.

Tabelle 7.3: Zustandspunkte während des Umschaltvorgangs von SOFC nach SOE

Zeit [min]	0	1,5	3	4,5
j [A/cm ²]	0,5	0,5	-0,8	-0,8
nh ₂	100%	67%	67%	10%
nh ₂ o	0%	33%	33%	90%
Konversionsrate	26%	26%	85%	85%

Zusammenfassend läuft die erarbeitete Umschaltstrategie folgender Maßen ab:

Umschaltstrategie von SOFC nach SOE

1. Anpassung der Gasmengen auf eine für beide Betriebsmodi unkritische Gaszusammensetzung
2. Änderung der Stromdichte
3. Anpassung der Gasmengen auf den gewünschten Betriebspunkt

Der unmittelbare Einfluss auf die Zellspannung und auf die gemittelte Stacktemperatur ist in Abbildung 7.21 dargestellt. Wegen der höheren Wasserdampfmenge fällt die Zellspannung zunächst ab. Die daran anschließende Stromdichtenänderung führt zum Zellspannungsanstieg. Der Anstieg ist auf die sinkende Stromdichte und die damit verbundenen geringeren Spannungsverluste zurückzuführen. Ab dem Übergang in die

Elektrolyse führt der Stromdichteanstieg wiederum zu höheren Spannungsverlusten, die in diesem Betriebsmodus die Zellspannung erhöhen. Die abschließende Reduktion der Wasserstoffmenge senkt die Zellspannung wieder leicht ab.

Die mittlere Stacktemperatur beträgt zu Beginn 750 °C. Im Umschaltvorgang schwankt die Stacktemperatur um etwa 5 K. Bedingt durch die zuvor definierte gleichbleibende Festoxidzellentemperatur von 750 °C kann der vollständige Umschaltvorgang in viereinhalb Minuten erfolgen. Andernfalls würde die hohe thermische Masse des Systems die Umschaltdauer beeinflussen. Die leichten Temperaturschwankungen sind durch den Wechsel vom exothermen Brennstoffzellenbetrieb in den hier endothermen Elektrolysebetrieb induziert.

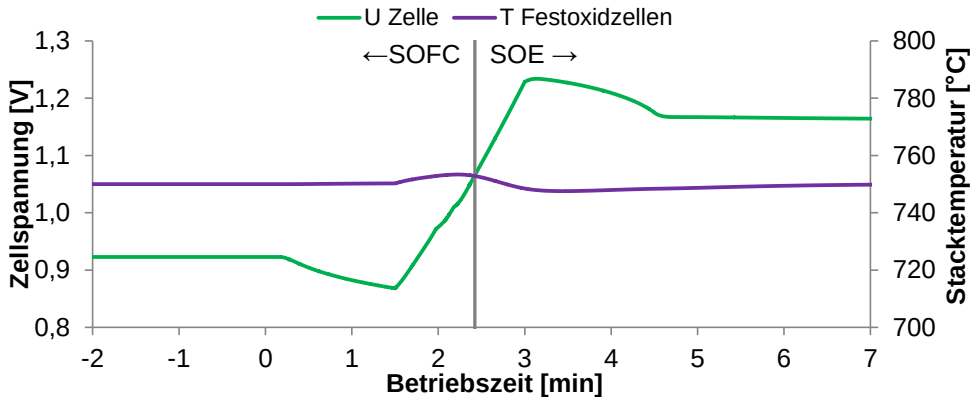


Abbildung 7.21: Unmittelbare Auswirkungen des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOFC nach SOE

Neben dem unmittelbaren Einfluss wurde der langfristige Einfluss des Umschaltvorgangs untersucht. Abbildung 7.22 zeigt den langfristigen Einfluss auf die gemittelte Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Der Umschaltvorgang beginnt bei null Minuten und endet an der grauen Linie nach viereinhalb Minuten. Insgesamt schwankt die Stacktemperatur auch nach dem Umschaltvorgang dabei um maximal 5 K. Ein Langzeiteinfluss auf die Zellspannung konnte nicht festgestellt werden, da die Zellspannung nach dem Umschaltvorgang stabil ist.

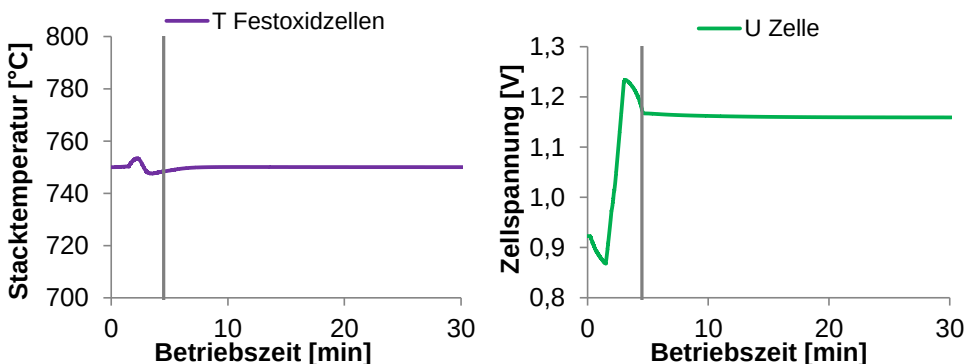


Abbildung 7.22: Langfristige Auswirkung des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOFC nach SOE

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Wasserstoffproduktion bei Vollast nach drei Minuten realisierbar ist. Dabei ist nach etwa viereinhalb Minuten die Zellspannung stabil. Der Umschaltvorgang vom Brennstoffzellenbetrieb in den Elektrolysebetrieb ist in weniger als

fünf Minuten abgeschlossen, ohne dass die Festoxidzellen dabei in kritische Betriebsbereiche gelangen.

7.3.4.2 Vom Elektrolysebetrieb in den Brennstoffzellenbetrieb

Der Wechsel von der Elektrolyse in den Brennstoffzellenbetrieb läuft ähnlich zu dem zuvor beschriebenen Betriebswechsel ab. Lediglich wird für den Umschaltvorgang die Wasserstoffmenge erhöht, da der Wasserdampf bereits vorhanden ist (Abbildung 7.23). Auch hier findet die Stromdichteänderung in dem Bereich statt, in dem beide Medienströme in ausreichender Menge für beide Betriebsmodi vorhanden sind.

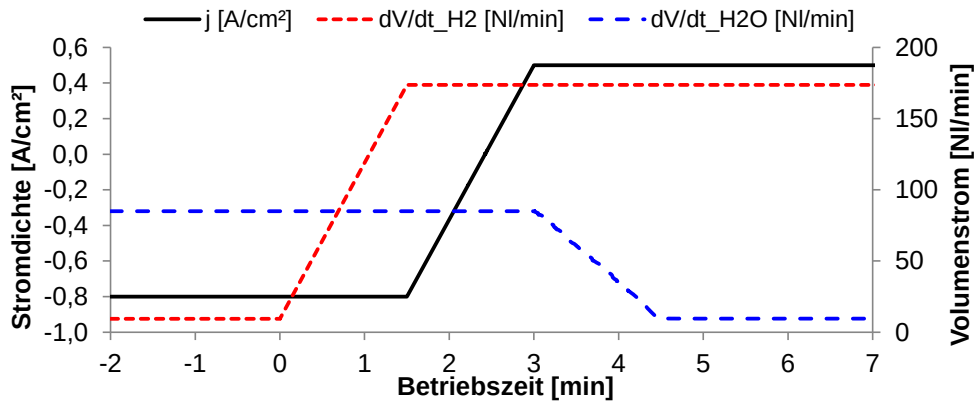


Abbildung 7.23: Darstellung der Umschaltstrategie von SOE nach SOFC

Die einzelnen Zustandspunkte sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Zunächst erfolgt die Anpassung der Gasmengen auf die Umschaltzusammensetzung. Der Wasserstoffanteil steigt auf 67 % an, der konstante Wasserdampfstrom besitzt einen Anteil von 33 %. Anschließend erfolgt die Stromdichteänderung und damit der eigentliche Wechsel in den Brennstoffzellenbetrieb. Nachdem der Brennstoffzellenbetriebspunkt erreicht ist, wird die Wasserdampfproduktion eingestellt. Der Wechsel in den Brennstoffzellenbetrieb ist damit nach viereinhalb Minuten abgeschlossen.

Tabelle 7.4: Zustandspunkte während des Umschaltvorgangs von SOE nach SOFC

Zeit [min]	0	1,5	3	4,5
j [A/cm²]	-0,8	-0,8	0,5	0,5
nh ₂	10%	67%	67%	100%
nh _{2o}	90%	33%	33%	0%
Konversionsrate.	85%	85%	26%	26%

Die Umschaltstrategie ist im folgendem stichpunktartig aufgeführt:

Umschaltstrategie von SOE nach SOFC

1. Anpassung der Gasmengen auf eine für beide Betriebsmodi unkritische Gaszusammensetzung
2. Änderung der Stromdichte
3. Anpassung der Gasmengen auf den gewünschten Betriebspunkt

Der unmittelbare Einfluss des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung ist in Abbildung 7.24 dargestellt. Die Zellspannung steigt aufgrund der höheren Wasserstoffmenge zunächst an und fällt anschließend mit der Stromdichtenreduktion ab. Auch nach dem Übergang in den Brennstoffzellenbetrieb fällt die Zellspannung weiter ab, da dort die Spannungsverluste mit steigender Stromdichte weiter ansteigen. Erst bei der Reduktion der Wasserdampfmenge steigt die Zellspannung aufgrund der dann höheren Nernstspannung wieder leicht an.

Bei Betrachtung der Stacktemperaturen fällt auf, dass ein leichter Temperaturanstieg während des Umschaltvorgangs zu verzeichnen ist. Im Elektrolysebetrieb regeln die Heizplatten die Festoxidzellentemperaturen auf 750 °C. Nach etwa zweieinhalb Minuten erfolgt der Wechsel in den Brennstoffzellenbetrieb, ab diesem Zeitpunkt ist die Reaktion exotherm. Die entstehende Wärme führt zum Anstieg der Stacktemperatur. Das System wirkt dem Temperaturanstieg mit einem größeren Luftvolumenstrom entgegen und stabilisiert die Temperatur wieder auf 750 °C.

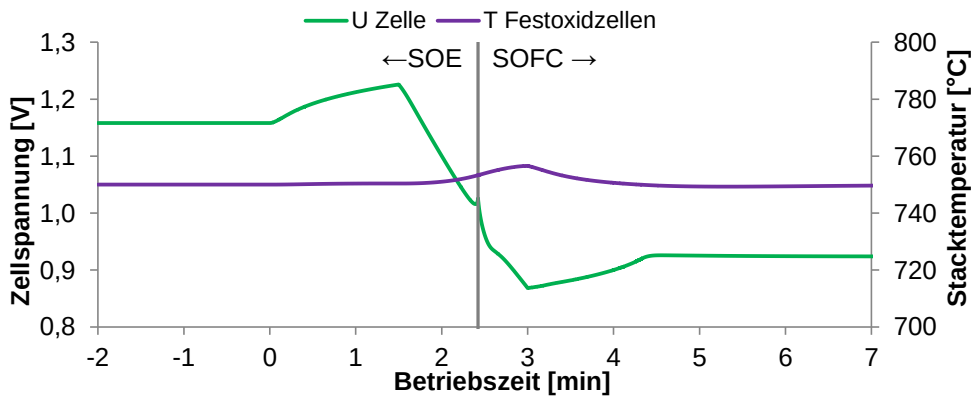


Abbildung 7.24: Unmittelbare Auswirkungen des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOE nach SOFC

Der Langzeiteinfluss des Umschaltvorgangs auf die gemittelte Stacktemperatur und auf die Zellspannung ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Der Umschaltvorgang beginnt in den Diagrammen bei null Minuten und ist nach viereinhalb Minuten an der grauen Volllinie abgeschlossen. Unmittelbar nach dem Umschaltvorgang sind die Zellspannung und die Stacktemperatur stabil.

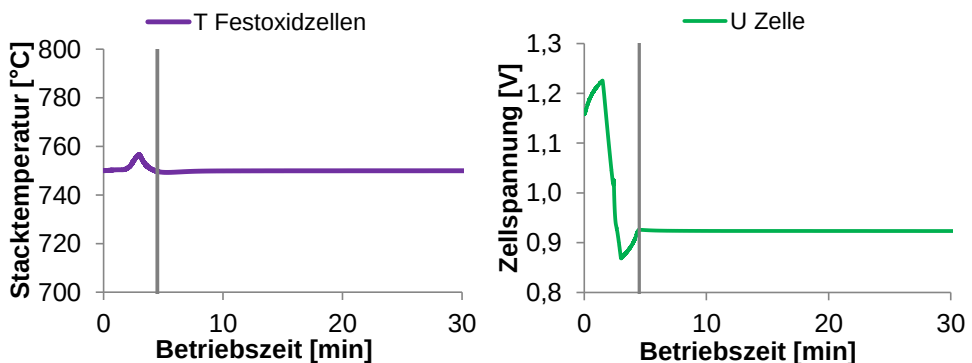


Abbildung 7.25: Langfristige Auswirkung des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOE nach SOFC

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass eine Bereitstellung der elektrischen Leistung bei Vollast nach drei Minuten realisierbar ist. Die Zellspannung und die Festoxidzellentemperatur stabilisieren sich dabei unmittelbar nach Abschluss des Umschaltvorgangs. Der Umschaltvorgang vom Elektrolysebetrieb in den Brennstoffzellenbetrieb ist unter viereinhalb Minuten abgeschlossen, ohne dass dabei kritische Betriebsbereiche detektiert wurden.

7.3.5 Bereitschaftsbetrieb

Das rSOC-System geht in den Bereitschaftsbetrieb über, wenn temporär kein Brennstoffzellen- oder Elektrolysebetrieb durchgeführt werden soll. Darüber hinaus dient der Bereitschaftsbetrieb bei einer Störung als sicherer Betriebsmodus. Die elektrischen Heizplatten halten das System dabei auf Temperatur und verhindern so ein Abkühlen. Zudem wird Wasserstoff zum Schutz der Zellen über die Rezyklierung im Kreis gefahren. Die Membranpumpe fördert den Wasserstoffvolumenstrom von 40 NI/min (1 NI/min pro Zelle). Der Vorteil dieser Variante gegenüber dem alternativen Wasserstoffkreislauf über dem Speichertank ist der geringere elektrische Leistungsbedarf an der Membranpumpe im Vergleich zum Tankverdichter.

Abbildung 7.26 zeigt die Aktivierung und die Deaktivierung des Bereitschaftsbetriebs ausgehend vom Brennstoffzellenbetrieb. Um das System in den Bereitschaftsbetrieb zu versetzen, wird die Stromdichte zunächst auf null reduziert. Dadurch sinken die Festoxidzellentemperaturen ab und die Gasvorwärmertemperaturen steigen an. Im Bereitschaftsbetrieb produzieren die Festoxidzellen keine Wärme und kühlen dadurch ab. Das rSOC-System aktiviert ab einer Temperatur von 725 °C die Heizplatten und diese halten die Temperatur an den Festoxidzellen aufrecht. Bedingt durch die reduzierten Gasmengen und die Wärmezufuhr über die Heizplatten steigen die Temperaturen in den Gasvorwärmern an. Insgesamt benötigt das rSOC-System im Bereitschaftsbetrieb eine elektrische Leistung von etwa 600 W, um die Festoxidzellen auf Temperatur zu halten. Dabei ist der größte Anteil auf den Ausgleich der Wärmeverluste zurückzuführen, die zum einen durch Wärmeübertragung an die Umgebung durch die Isolierung auftreten und zum anderen durch den wärmeaufnehmenden Wasserstoffschutzgasstrom verursacht werden, der im Kondensator vor der Membranpumpe auf die Temperaturobergrenze der Membranpumpe von 45 °C abgekühlt wird. Im Bereitschaftsbetrieb findet kein elektrochemischer Betrieb statt, weshalb an den Festoxidzellen die OCV-Spannung anliegt.

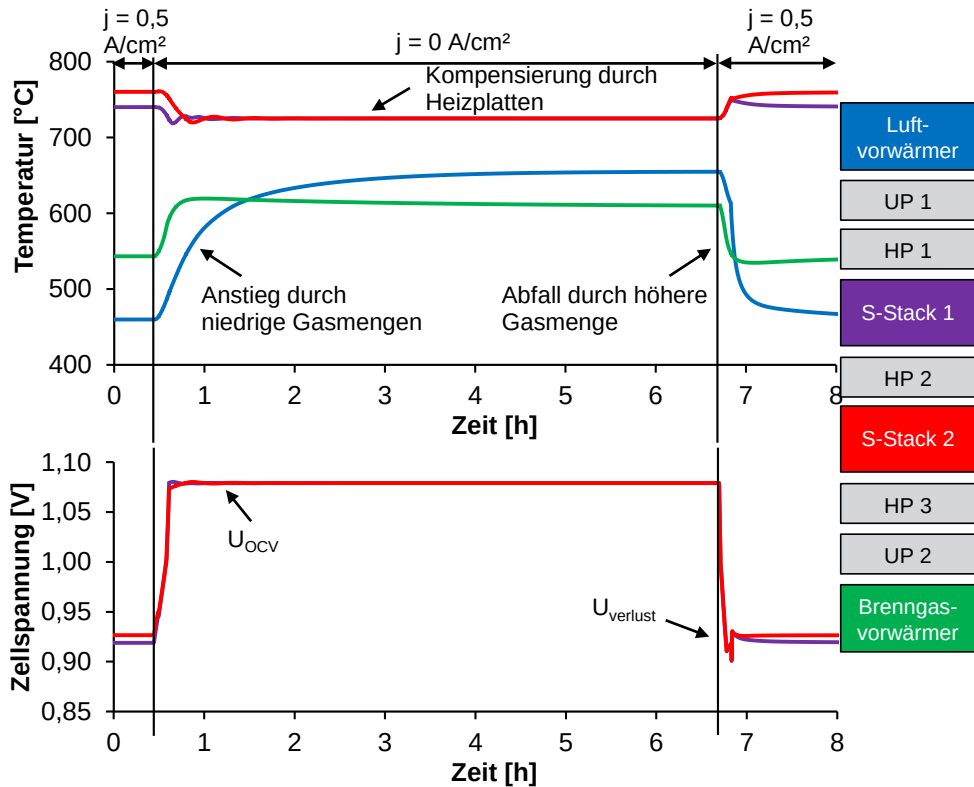


Abbildung 7.26: Temperatur- und Zellspannungsverlauf im Bereitschaftsbetrieb ausgehend vom SOFC-Betrieb

Bei Wiederaufnahme des exothermen Brennstoffzellenbetriebs kommt es zum Temperaturanstieg an den Festoxidzellen. Gleichzeitig verringern sich die Gasvorbereitungstemperaturen durch die höheren kalt eintretenden Gasmengen. Außerdem fällt die Zellspannung aufgrund der steigenden Spannungsverluste ab. Direkt nach der Wiederaufnahme des Brennstoffzellenbetriebs ist die Zellspannung zunächst niedriger als im späteren stabilen Brennstoffzellenbetrieb, da sich die Festoxidzellen zu Beginn der Deaktivierung noch auf einer Temperatur von 725 °C befinden. Die Wiederaufnahme des Brennstoffzellenbetriebs nimmt etwa zehn Minuten in Anspruch.

7.3.6 Abschaltvorgang

Bei Wartungsarbeiten am rSOC-System, die im Bereitschaftsbetrieb nicht durchführbar sind (z.B. Wartungsarbeiten am Integrierten Modul), ist das rSOC-System vollständig abzuschalten. Die geplante Abschaltung des rSOC-Systems erfolgt ausgehend vom Brennstoffzellenbetrieb. Zunächst wird die elektrische Last abgeschaltet (OCV-Spannung). Anschließend wird die Wasserstoffmenge auf 40 NI/min abgesenkt (1 NI/min pro Zellebene), um die Festoxidzellen während des Abschaltvorgangs zu schützen. Der Wasserstoff wird über die Rezyklierung im Kreis gefahren und dem Tank nicht wieder zugeführt. Außerdem fördert das Luftgebläse einen Luftvolumenstrom von 40 NI/min. Demzufolge findet die Systemabkühlung durch den Luftstrom, durch die Brenngaskühlung in der Rezyklierschleife und durch die vorhandenen Wärmeverluste an die Umgebung statt. Das rSOC-System wird vollständig ausgeschaltet, wenn die Festoxidzellentemperatur 300 °C unterschreitet. Der beschriebene Abschaltvorgang ist im folgendem stichpunktartig zusammengefasst:

Abschaltvorgang des rSOC-Systems

1. Ausgehend vom Brennstoffzellenbetrieb
2. Abschaltung der elektrischen Last
3. Reduzierung der Wasserstoff- und der Luftmenge auf 1 NI/min pro Zellebene
 - Optional: Größere Luft- und Wasserstoffmengen zur Beschleunigung des Abkühlvorgangs
4. Systemabschaltung bei einer Festoxidzellentemperatur von 300 °C

Abbildung 7.27 zeigt den Temperaturverlauf im beschriebenen Abschaltvorgang. Bei Einleitung des Abschaltvorgangs fallen die Festoxidzellentemperaturen sofort ab. Aufgrund der geringeren in das System eintretenden Gasmengen, heizen sich die Gasvorwärmer zunächst auf. Dabei überwiegt die Wärmemenge, die mittels Wärmestrahlung von den heißeren Modulkomponenten an die Gasvorwärmer übertragen wird. Nach etwa zwei Stunden sind die Komponententemperaturen angeglichen, danach fällt die Temperatur im gesamten Integrierten Modul ab. Nach etwa 24 Stunden erreichen die Festoxidzellen die Temperaturgrenze von 300 °C. Zu diesem Zeitpunkt wird das rSOC-System vollständig ausgeschaltet. Der Abschaltvorgang nimmt unter den angenommenen Bedingungen etwa einen Tag in Anspruch.

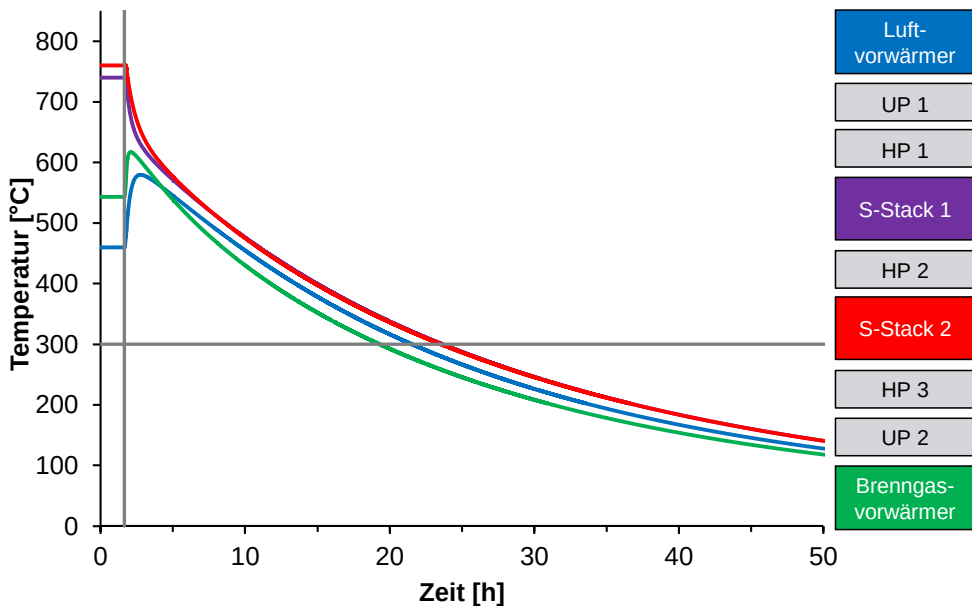


Abbildung 7.27: Temperaturverlauf während des Abschaltvorgangs

Bei Bedarf kann der Abkühlvorgang beschleunigt werden, indem größere Gasmengen auf beiden Seiten gefördert werden.

7.4 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse gibt Auskunft über die ökonomische Sinnhaftigkeit der in dieser Arbeit untersuchten rSOC-Systemvarianten. Das Kapitel gibt zum einen Auskunft über die generelle Ökonomie dieser Systeme und zeigt zum anderen auf, welches der hier erarbeiteten

Systeme ökonomisch am effizientesten ist. Dabei fließen die folgenden Kriterien, die die finalen Kosten maßgeblich beeinflussen, in die Wirtschaftlichkeitsanalyse ein:

- Kostenreduktion durch Bauteilvergrößerung
- Kostenreduktion durch Stückzahlvergrößerung
- Unterschiedliche rSOC-Systemkonzepte
- Sensitivität auf die Betriebsstunden und die Stromgestehungskosten

Der erste Punkt berücksichtigt die Kostenänderung mit variierender Systemgröße. Zur Untersuchung fließen drei verschiedene Leistungsgrößen (5, 50 und 500 kW), die jeweils auf den Brennstoffzellenbetrieb bezogen sind, in die Analyse ein. Größtenteils liegen Angebote für die einzelnen Systemkomponenten vor. Für die restlichen Systemkomponenten wurden Preise aus der Literatur entnommen (siehe Anhang 10.6). Mit steigender Leistung vergrößern oder vervielfachen sich die einzelnen Systemkomponenten. Die Anschaffungskosten der skalierbaren Komponenten (z.B. Wärmeübertrager), werden über den Chemical-Engineering-Plant-Cost-Index (kurz CEPCI) bestimmt. CEPCI gibt Koeffizienten für einzelne Systemkomponenten an, die in die Kostenberechnung einfließen (nach Gl. 7.2 aus [160, S. 954-960]).

$$\log_{10} K_0(Z) = C_1 + C_2 \cdot \log_{10} \cdot Z + C_3 \cdot (\log_{10} \cdot Z)^2 \quad \text{Gl. 7.2}$$

Die Koeffizienten wurden für das Jahr 2001 bestimmt und sind im Anhang 10.6 aufgeführt. In diesem Jahr betrug der CEPCI $I_{2001} = 394$, der aktuellste CEPCI ist im Jahr 2016 mit einem Wert von $I_{2016} = 541,7$ erfasst worden. Die nach Gl. 7.2 berechneten Anschaffungskosten können durch Multiplikation mit dem Verhältnis der beiden CEPCI's in das Jahr 2016 überführt werden (Gl. 7.3).

$$C_P^0(2016) = C_P^0(2001) \cdot \left(\frac{I_{2016}}{I_{2001}} \right) = C_P^0(2001) \cdot \left(\frac{541,7}{394} \right) \quad \text{Gl. 7.3}$$

Die Anschaffungskosten berechnen sich in US-Dollar. Die Umrechnung in Euro erfolgt in dieser Arbeit unter der Berücksichtigung des durchschnittlichen Wechselkurses von 15 Jahren mit 1,2234 US-\$/€ [161]. Die Umrechnung der Anschaffungskosten von US-Dollar in Euro ist in Gleichung Gl. 7.4 dargestellt.

$$C_{P,€}^0(2016) = \frac{C_P^0(2016)}{1,2234} \quad \text{Gl. 7.4}$$

Die Komponenten, deren Größe nicht skalierbar ist, werden bei größeren Systemen parallel eingesetzt, wobei sich die Kosten entsprechend der Komponentenanzahl aufaddieren. Hierfür dienen die vorliegenden Komponentenkosten der 5 kW-Systemklasse als Grundlage.

Außerdem reduzieren sich bei der Fertigung von großen Stückzahlen die Fertigungs- und Materialkosten. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung berücksichtigt diesen Aspekt durch Lernkurven für die einzelnen Komponenten (nach Gl. 7.5).

$$C(n) = C_P^0 \cdot \epsilon^{\log_{2,5} \left(\frac{n}{n_0} \right)} \quad \text{Gl. 7.5}$$

Bei der Berechnung wurde angenommen, dass sich die Stückzahlkosten bei der zweieinhalbfachen Stückzahlmenge um 20 % reduzieren. Dies gilt für alle Systemkomponenten bis auf den Festoxidzellstapel (16,8 % nach [162]) und den Inverter

(13,2 % nach [163, 90 ff.]), dort wurden andere Kosten mit steigender Stückzahl recherchiert. Im Anhang 10.6 sind die angenommenen Kosten der einzelnen Komponenten aufgeführt.

Um die ökonomisch sinnvollste rSOC-Systemverschaltung zu ermitteln, fließen die in Kapitel 7.2 erarbeiteten rSOC-Systemkonzepte in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ein. Abbildung 7.28 zeigt die recherchierten Anschaffungskosten der unterschiedlichen Systemvarianten für einzelne 5 kW Systeme. Der Einfluss einer Stückzahl- und Leistungsvergrößerung ist dort noch nicht berücksichtigt. Dabei stellen die grünen Kreissektoren die Speichereinheit dar, die sich aus dem Verdichter und dem Speichertank zusammensetzt. Die zusätzlichen Kosten, die die jeweilige Rezyklierschleife verursacht, sind rot dargestellt. Die Kosten der restlichen Systemkomponenten sind blau dargestellt.

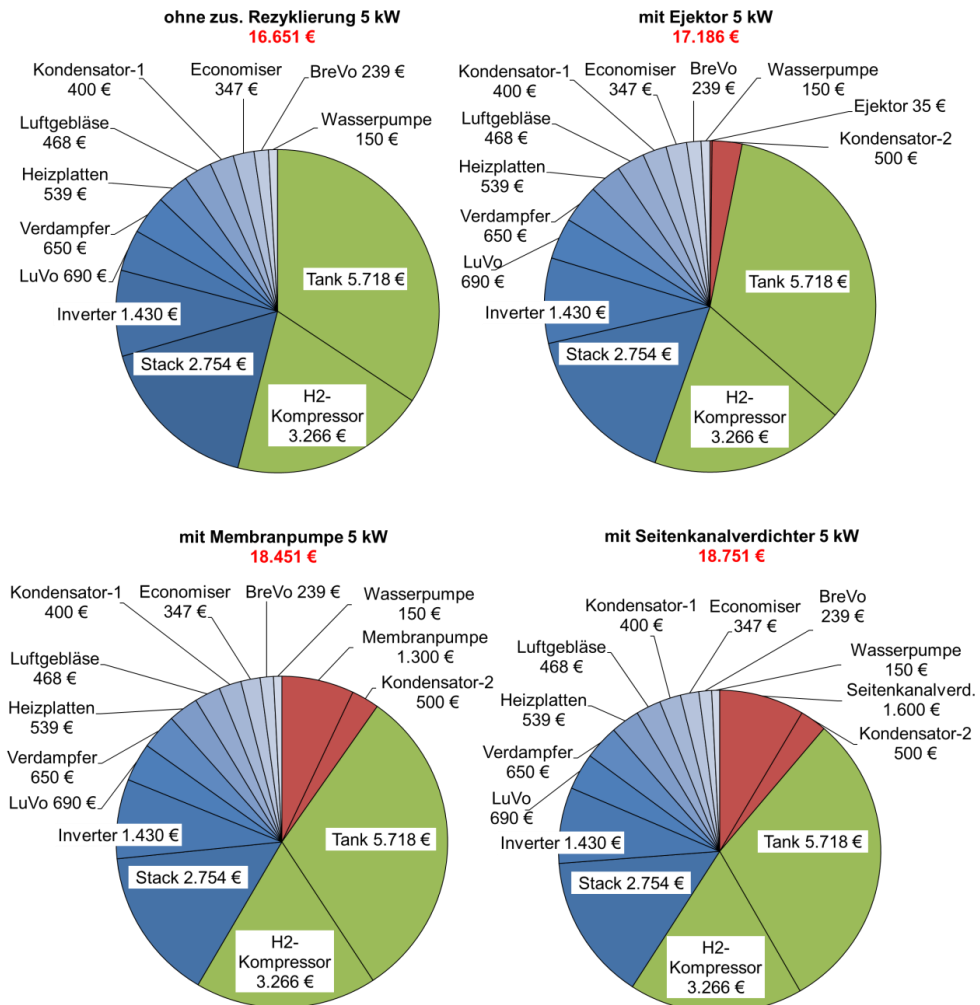


Abbildung 7.28: Kostenaufteilung auf die Einzelkomponenten der betrachteten rSOC-Systeme. Anschaffungskosten: ohne zusätzliche Rezyklierung 16.651 €, mit Ejektor 17.186 €, mit Membranpumpe 18.451 €, mit Seitenkanalverdichter 18.751 €.

Das System ohne Rezyklierung besitzt die niedrigsten Anschaffungskosten mit 16.651 €. Bei dieser Systemvariante nimmt die Speichereinheit mit 8.984 € etwas über die Hälfte der gesamten Anschaffungskosten ein. Die Stackkosten wurden aus einer Studie abgeleitet, die die Herstellkosten der einzelnen Stackkomponenten in Abhängigkeit der produzierten Stückzahl enthält [162, S. 18-26]. Dieser stellt mit 2.754 € den größten Kostenfaktor des eigentlichen 5 kW rSOC-Systems dar. Eine ähnliche Kostenverteilung zeigt das rSOC-System mit Ejektor (17.186 €). Bei diesem System sind zusätzlich 535 € für den Ejektor und den Kondensator zu kalkulieren. Im Vergleich zu dem System mit Membranpumpe (18.451 €), das Zusatzkosten in Höhe von 1.800 € verursacht und dem System mit Seitenkanalverdichter (18.751 €), welches Zusatzkosten in Höhe von 2.100 € aufweist, ist die Variante mit dem Ejektor in den Anschaffungskosten die günstigste Rezyklereinheit. Bei dem untersuchten Seitenkanalverdichter handelt es sich um einen Prototyp, dieser kostete 15.072 €. Der Hersteller avisiert jedoch eine starke Kostenreduktion bei einer Produktion von 10.000 Stück auf etwa 1.600 € pro Stück. Im Folgenden wird der Seitenkanalverdichter daher mit 1.600 € angenommen. Insgesamt liegen die Anschaffungskosten der Systeme zwischen 16.651 € (ohne Rezyklierung) und 18.751 € (mit Seitenkanalverdichter).

Die alleinige Betrachtung der Anschaffungskosten erlaubt allerdings keine Aussage über die ökonomische Sinnhaftigkeit der rSOC-Systeme. Zusätzlich zu den bereits aufgeführten Anschaffungskosten müssen Kosten für Installation, Wartung und Instandhaltung berücksichtigt werden. Die Kosten fließen in die Annuität ein und werden auf die Laufzeit mit folgenden Eckdaten umgelegt:

- Installationskosten: 20 % der Anschaffungskosten
- Wartung/Instandhaltungskosten: 6 % der Anschaffungskosten
- Kalkulatorischer Zinssatz 8 %
- Laufzeit 15 Jahre
- Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems 0,06 €/kWh
- Volllaststundenzahl im Brennstoffzellenbetrieb 3.000 h/a

Die jährlichen Investitionskosten sind in Abbildung 7.29 dargestellt. Die Ergebnisse basieren auf der Annahme eines 5 kW rSOC-Systems bei 1.000 produzierten Einheiten. Das rSOC-System ohne zusätzliche Rezyklierschleife besitzt die geringsten jährlichen Kosten mit 1.032 €. Die jährlichen Kosten eines rSOC-Systems mit Ejektor sind lediglich um 20 € höher. Das rSOC-System mit Seitenkanalverdichter liegt um 68 € höher und damit in der Nähe des Systems mit Membranpumpe, da die angenommenen Kosten des Seitenkanalverdichters den Kosten bei einer Serienfertigung entsprechen.

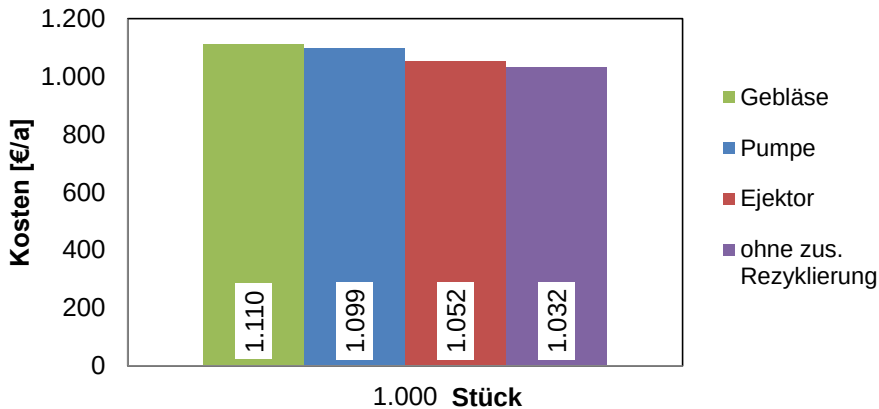


Abbildung 7.29: Die auf das Jahr diskontierten Investitionskosten der 5 kW rSOC-Systeme bei 1.000 Einheiten.

Das rSOC-System ohne zusätzliche Rezyklierschleife weist die geringsten jährlichen diskontierten Investitionskosten auf. Aus diesem Grund wird zunächst auf dieses System eingegangen. Die Gesamt- und die Stromgestehungskosten sind in Tabelle 7.5 für unterschiedliche Stückzahlen und Leistungsgrößen aufgeführt. Durch Stückzahlvergrößerung reduzieren sich die jährlichen Gesamtkosten des 5 kW Systems um 87 % von 3.334 €/a auf 423 €/a. Mit Vergrößerung der Systemleistung von 5 auf 500 kW erhöhen sich die Kosten eines einzelnen rSOC-Systems um das 32-fache von 3.334 €/a auf 105.551 €/a. Ein einzelnes 5 kW rSOC-System weist Stromgestehungskosten in Höhe von 0,36 €/kWh auf. Die minimalen Stromgestehungskosten betragen 0,157 €/kWh bei der größten betrachteten Leistung und Stückzahl.

Tabelle 7.5: Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems ohne zusätzliche Rezyklierung

Stückzahl	CAPEX + fixOPEX [€/a]			LCOE [€/kWh]		
	5kW	50kW	500kW	5kW	50kW	500kW
1	3.334	14.011	105.551	0,360	0,231	0,208
100	1.651	10.213	90.870	0,248	0,206	0,199
1.000	1.032	6.725	60.820	0,207	0,183	0,178
10.000	655	4.499	41.317	0,182	0,168	0,165
100.000	423	3.060	28.505	0,166	0,158	0,157

Anschließend erfolgt die Analyse der Stromgestehungskosten, wodurch Aussagen über die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen rSOC-Systeme getroffen werden können. In den Stromgestehungskosten sind die zuvor beschriebenen Fix- und Betriebskosten enthalten. Dabei ist im relativen Vergleich zwischen den Systemvarianten vor allem die erforderliche Strommenge dominierend, die notwendig für die Einspeicherung und zur Deckung der parasitären Verbräuche bei der Rückverstromung ist. Dieses Kriterium berücksichtigt der technische Systemwirkungsgrad, der in die Analyse einfließt.

Im Hinblick auf die jährlich anfallenden Investitionskosten ist das rSOC-System ohne Rezyklierschleife die beste Wahl. Dieses rSOC-System mit den niedrigsten auf das Jahr diskontierten Investitionskosten kann unter Umständen die höchsten Stromgestehungskosten aufweisen. Abbildung 7.30 zeigt die Stromgestehungskosten der unterschiedlichen Systemvarianten bei 1.000 produzierten Einheiten.

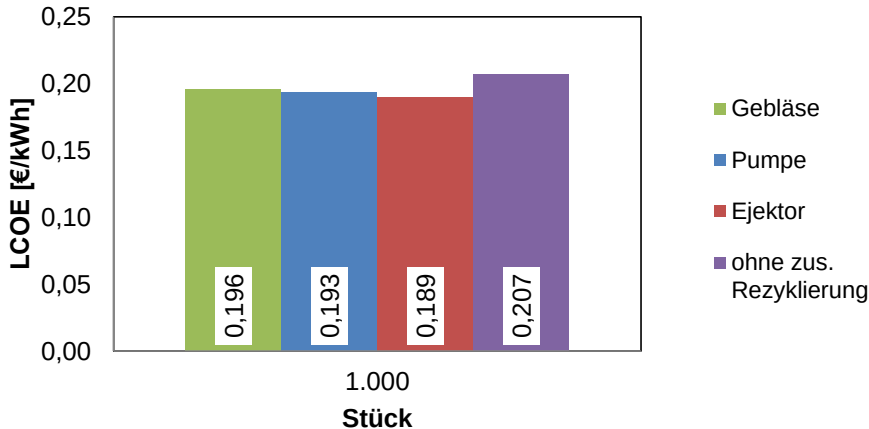


Abbildung 7.30: Vergleich der Stromgestehungskosten der 5 kW rSOC-Systeme bei 1.000 Einheiten

Das rSOC-System mit der ejektorbasierten Rezyklierschleife besitzt die niedrigsten Stromgestehungskosten mit 0,189 €/kWh, gefolgt von der Membranpumpe und dem Seitenkanalverdichter. Das rSOC-System ohne Rezyklierschleife besitzt die höchsten Stromgestehungskosten mit 0,207 €/kWh. Aus diesem Betrachtungswinkel übertrifft das rSOC-System mit Ejektor das rSOC-System ohne Rezyklierschleife um 0,018 €/kWh. Dabei überkompensiert der wesentlich höhere Wirkungsgrad des rSOC-Systems mit Ejektor die leicht niedrigeren Gesamtkosten des rSOC-Systems ohne Rezyklierschleife.

Tabelle 7.6 zeigt die auf das Jahr diskontierten Investitionskosten und die Stromgestehungskosten für das rSOC-System mit Ejektor. Im Vergleich zu den diskontierten Investitionskosten aus Tabelle 7.5 ähneln sich die Skalierungseffekte bei einer Stückzahl- und Leistungsvergrößerung. Durch die zusätzlichen Komponenten ist ein einzelnes 5 kW rSOC-System mit Ejektor um 107 €/a teurer, wohingegen die Stromgestehungskosten eines rSOC-System mit Ejektor in Abhängigkeit der Stückzahl und Leistungsgröße zwischen 0,011 und 0,019 €/kWh niedriger sind.

Tabelle 7.6: Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit ejektorbasierte Rezyklierschleife

Stückzahl	CAPEX + fixOPEX [€/a]			LCOE [€/kWh]		
	5kW	50kW	500kW	5kW	50kW	500kW
1	3.441	14.259	106.293	0,349	0,214	0,190
100	1.686	10.294	91.112	0,232	0,188	0,180
1.000	1.052	6.771	60.959	0,189	0,164	0,160
10.000	666	4.525	41.396	0,164	0,149	0,147
100.000	430	3.075	28.550	0,148	0,140	0,138

In Bezug auf die diskontierten Investitionskosten stellt das rSOC-System ohne zusätzliche Rezyklierung den günstigsten Fall dar, wohingegen das rSOC-System mit dem Ejektor die niedrigsten Stromgestehungskosten aufweist und daher zu bevorzugen ist. Das aus technischer Sicht gewählte System mit Membranpumpe weist die zweitniedrigsten Stromgestehungskosten auf. Die Gesamt- sowie die Stromgestehungskosten dieses Systems und des Systems mit Seitenkanalverdichter sind im Anhang 10.6 aufgeführt.

Die zuvor berechneten Stromgestehungskosten beruhen auf einer jährlichen Betriebsstundenzahl von 3.000 h/a. Im späteren Anwendungsfall werden die realen Betriebsstunden davon abweichen. Im Folgenden wird daher die Kostensensitivität der unterschiedlichen Systemvarianten in Bezug auf die Betriebsstunden und auf die Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems, welches den einzuspeichernden Strom zur Verfügung stellt, dargestellt. Die Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems können in Abhängigkeit des Aufstellungsorts und des Energiesystems (Windkraft- oder Photovoltaikanlage) variieren. Aus diesem Grund ist zusätzlich die Sensitivität der Stromgestehungskosten auf schwankende Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems in Abbildung 7.31 b.) dargestellt. Dabei wird eine Stückzahl von 1.000 Einheiten angenommen. Vergleicht man das rSOC-System mit einem alternativen Stromnetzbezug, ist das rSOC-System umso wirtschaftlicher, je weiter die Stromgestehungskosten des rSOC-System den Strombezugspreis unterschreiten. In die Untersuchung fließen die alternativen Strombezugspreise aus Tabelle 7.7 ein.

Tabelle 7.7: Strompreise ohne Mehrwertsteuer und erstattungsfähige Steuern sowie Abgaben [164]

Leistungsgröße [kW]	Preis [€/kWh] 2. Halbjahr 2017	Jahresverbrauch [MWh]	Typ
5	0,2825	1 < 2,5	Haushalt
50	0,1783	20 < 500	Industrie
500	0,1268	2.000 < 20.000	Industrie

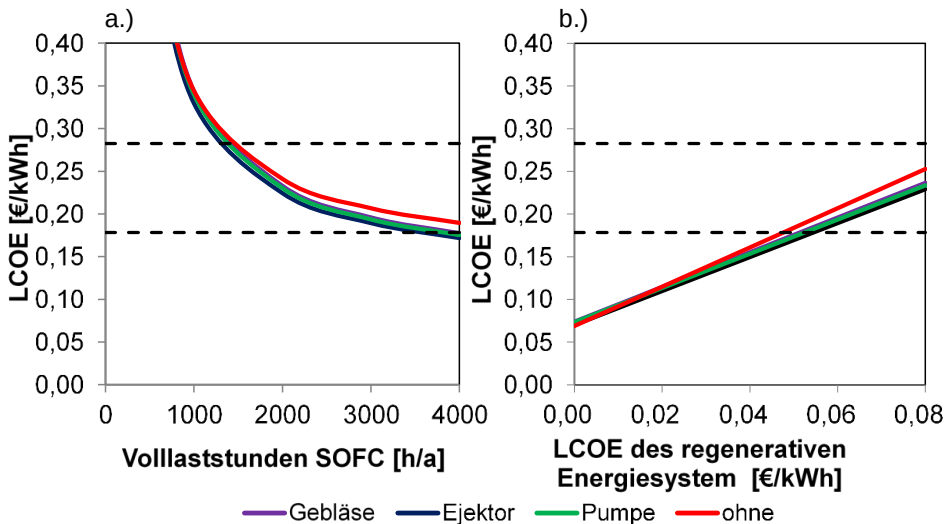


Abbildung 7.31: Kostensensitivität bei a.) abweichender Betriebsstundenzahl und b.) abweichenden Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems

für unterschiedliche 5 kW rSOC-Systeme bei 1.000 Einheiten sowie bei 0,06 €/kWh und 3000h/a SOFC-Betrieb und 1875 h/a SOE-Betrieb

Das rSOC-System mit Ejektor besitzt über den betrachteten Volllaststundenbereich die niedrigsten Stromgestehungskosten. Ab einer jährlichen Volllaststundenzahl von etwa 1.500 h/a wird der Haushaltsstrompreis unterschritten und das System in diesem Anwendungsgebiet somit wirtschaftlich. Bei 4.000 h/a weisen die 5 kW-Systeme die niedrigsten Stromgestehungskosten zwischen 0,175 und 0,190 €/kWh auf.

Bei sinkenden Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems sinken nach Abbildung 7.31 b.) auch die Stromgestehungskosten. Außerdem überschneiden sich dort auch die Stromgestehungskosten der unterschiedlichen rSOC-Systemvarianten. In diesem Bereich hat die technische Effizienz aufgrund der geringen Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems nur noch einen geringen Einfluss. Der Einfluss der diskontierten Investitionskosten wird dabei immer größer. Aus diesem Grund besitzt dort das rSOC-System ohne Rezyklierung, welches die geringsten Investitionskosten aufweist, die geringsten Stromgestehungskosten. Mit steigenden Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems nimmt der Wirkungsgradeinfluss zu und der Einfluss der diskontierten Investitionskosten ab. Der Haushaltsstrombezugspreis wird mit der angenommenen Volllaststundenzahl in diesem Bereich immer unterschritten. Liegen die Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems unter 0,05 €/kWh, wird auch der Strombezugspreis von Industriekunden unterschritten.

Zusätzlich wurde der Einfluss von unterschiedlichen Stückzahlen untersucht. Dabei beziehen sich die Daten auf das 5 kW rSOC-System mit Ejektor. Abbildung 7.32 a.) zeigt den Einfluss der Betriebsstundenzahl und b.) den Einfluss von abweichenden Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems.

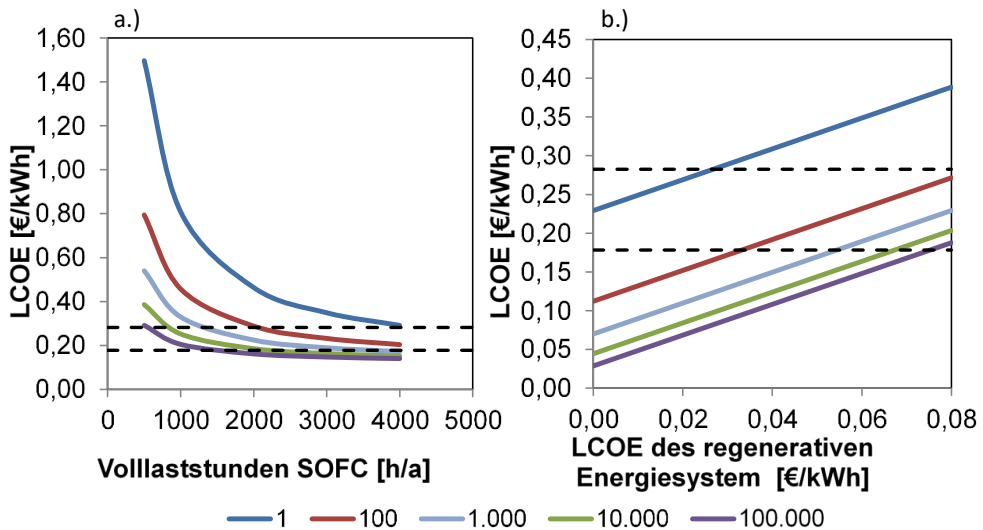


Abbildung 7.32: Sensitivität der Stromgestehungskosten für das rSOC-System mit Ejektor in Abhängigkeit der Stückzahl: a.) auf die Betriebsstunden und b.) auf die Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems

Der Einfluss der Betriebsstundenzahl in Abbildung 7.32 a.) nimmt mit steigenden Stückzahlen ab. Bei hohen Stückzahlen verringern sich die Anschaffungskosten durch eine Serienbeziehungswise Massenfertigung. Bei Umlegung auf die eingespeicherte Kilowattstunde

fallen die Kosten folglich geringer aus. Kosten von unter 0,283 €/kWh sind bereits bei einer Betriebsstundenzahl von 2.000 h/a und einer Stückzahl von 100 Einheiten realisierbar. Mit größeren Stückzahlen (> 10.000 Einheiten) ist die Speicherung auch unterhalb von 0,178 €/kWh möglich. Aus Abbildung 7.32 b.) geht hervor, dass bei Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems von 0,08 €/kWh die Stromgestehungskosten bereits ab 100 Einheiten unterhalb des Netzbezugs für Haushalte liegen. Logischerweise sinken mit sinkenden Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems auch die finalen Stromgestehungskosten des rSOC-Systems. Unter den hier berücksichtigten Kriterien ist ein Einsatz des erarbeiteten 5 kW rSOC-Systems bereits bei Stromgestehungskosten von unter 0,05 €/kWh in der Industrie möglich (bei 1.000 Einheiten). Mit steigender Stückzahl sinken die Investitionskosten, wodurch die Stromgestehungskosten dort insgesamt niedriger ausfallen.

Um eine möglichst allgemeine und langfristige Aussage über die Ökonomie zu treffen, muss die Betrachtung unabhängig vom derzeitigen Strommarkt erfolgen. Letztendlich maßgeblich ist die erforderliche Preisdifferenz zwischen den Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems und den Stromkosten bei einem alternativen Stromnetzbezug. Um das rSOC-System mit Ejektor am Ende der Laufzeit von 15 Jahren zu amortisieren, ist eine bestimmte Preisdifferenz erforderlich. Abbildung 7.33 zeigt die notwendige Preisdifferenz in Abhängigkeit von der Stückzahl und der Leistungsgröße. Das rSOC-System ist wirtschaftlich umso sinnvoller, je weiter die hier angegebene Preisdifferenz in der Realität unterschritten wird.

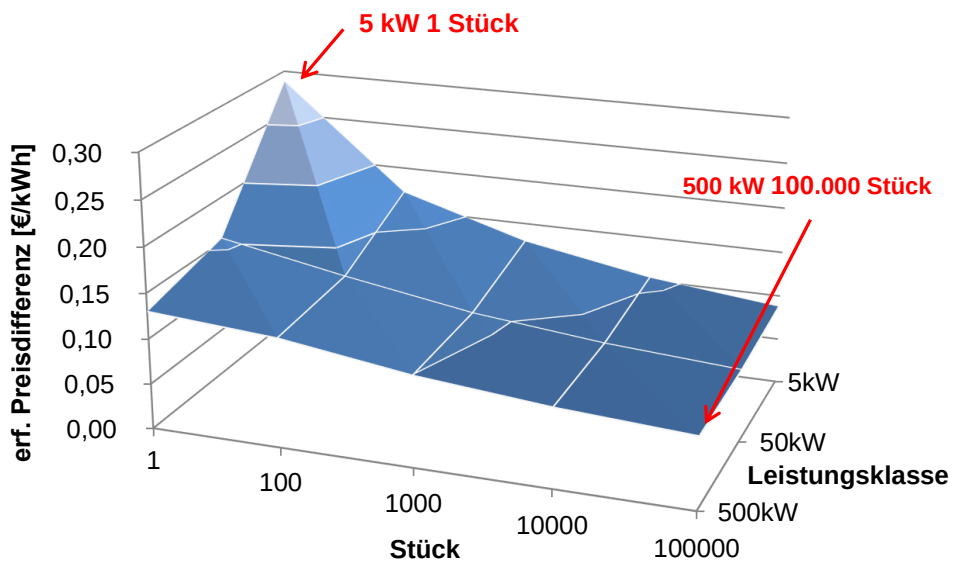


Abbildung 7.33: Erforderliche Preisdifferenz zwischen Stromgestehungskosten und Stromkosten bei Netzbezug zur Amortisation nach 15 Jahren

Ein einzelnes 5 kW rSOC-System mit Ejektor benötigt eine Preisdifferenz von 0,289 €/kWh. Die erforderliche Preisdifferenz fällt mit steigender Stückzahl auf bis zu 0,088 €/kWh ab. Für größere Systeme bei gleicher Stückzahl sind kleinere Preisdifferenzen erforderlich. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Strommenge dort größer ist und der Strompreis bei Netzbezug

mit steigender Stromabnahmemenge sinkt. Minimal ist bei einer produzierten Stückzahl von 100.000 immer noch eine Preisdifferenz von 0,078 €/kWh erforderlich.

Zusätzlich ist in Abbildung 7.34 die Amortisationsdauer in Abhängigkeit von den Strompreisen aus Tabelle 7.7 dargestellt. Die Ergebnisse beruhen auf einer dynamischen Amortisationsrechnung, die die Diskontierung der Kapitalströme berücksichtigt.

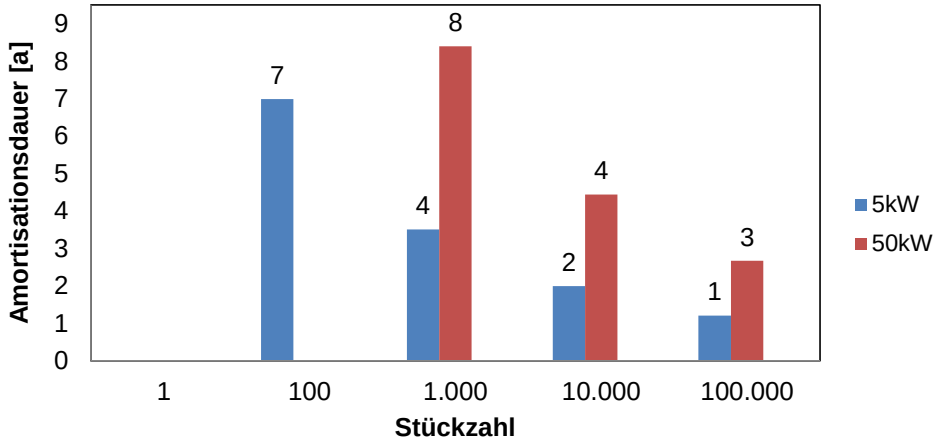


Abbildung 7.34: Amortisationsdauer für das rSOC-System mit Ejektor

Einzelne rSOC-Systeme mit Ejektor amortisieren sich nicht in der Laufzeit von 15 Jahren. Ab einer Stückzahl von 100 Einheiten amortisiert sich die 5 kW-Leistungsklasse. Die Amortisationszeit liegt dort bei sieben Jahren. Mit steigender Stückzahl sinken die Kosten und damit auch die Amortisationszeit auf bis zu ein Jahr ab (bei 100.000 Einheiten). Größere Systeme mit einer Leistung von 50 kW amortisieren sich erst später, da hier niedrigere Strombezugspreise angenommen worden sind. Ein 50 kW rSOC-System kann aufgrund seiner Leistungsgröße eher einer industriellen Anwendung zugeordnet werden. In diesem Anwendungsbereich ist eine kurze Amortisationsdauer besonders entscheidend. Eine Amortisationsdauer von drei Jahren kann hier jedoch erst bei einer Stückzahl von 100.000 Einheiten erreicht werden, wohingegen das 5 kW rSOC-System bereits bei 10.000 Einheiten eine sehr gute Amortisationsdauer von zwei Jahren aufweist. Unabhängig von der Stückzahl findet bei den 500 kW-System keine Amortisation in der Laufzeit statt.

Eine ökonomische Speicherung und die anschließende Rückverstromung sind mit dem erarbeiteten rSOC-System unter bestimmten Bedingungen möglich. Aus wirtschaftlicher Sicht ist das Konzept mit Ejektor für alle Leistungsgrößen und Stückzahlen die sinnvollste Variante. Der Ejektor ist eine kostengünstige und wartungsarme Komponente. Daher sind die jährlichen diskontierten Investitionskosten durch die zusätzlichen Komponenten (Ejektor und Kondensator) um lediglich 3 % erhöht. Der Gesamtwirkungsgrad steigt allerdings um etwa sieben Prozentpunkte an. Die Wirkungsgradsteigerung und die damit verbundenen geringeren Betriebskosten überwiegen die leicht höheren diskontierten Investitionskosten. Das Verhältnis von Wirkungsgradsteigerung zu den zusätzlichen diskontierten Investitionskosten ist im Vergleich zur Membranpumpe und dem Seitenkanalverdichter beim Ejektor am größten. Die Komponenten mit dem höchsten Kostenfaktor sind der Festoxidzellstapel, der Inverter und der Wasserstoffkompressor. Bei einer Kostenreduktion dieser drei Komponenten können die Gesamtkosten signifikant verringert werden.

7.5 Zusammenfassung

Auf Basis des recherchierten Stands der Forschung (Kapitel 3) und den zuvor durchgeführten Untersuchungen (Kapitel 5) ist mit dem im Kapitel 6 erarbeiteten Integrierten Modul zunächst eine einfache Systemvariante erarbeitet worden. Dieses Basissystem besitzt lediglich die für den Betrieb notwendigen sieben Komponenten. Ausgehend von diesem Basissystem stehen im Kapitel 7.2 effizienzsteigernde Maßnahmen im Vordergrund. Dabei wurde zunächst analysiert, wie der Wärme- und Kühlbedarf intern gedeckt werden kann. Der Economiser stellte gegenüber den anderen untersuchten Verschaltungsvarianten die größte Effizienzsteigerung dar.

Anschließend erfolgte die Reduktion des elektrischen Systemverbrauchs über eine auf der Brenngasseite eingebundene Rezyklierschleife. Die Rezyklierschleife besteht aus zwei zusätzlichen Komponenten: einer Fördereinheit und einem Kondensator. Durch die Fördereinheit ist es möglich, das nicht umgesetzte Brenngas mit geringem Verdichtungsaufwand an den Moduleintritt zurückzuführen. Der Kondensator bewirkt durch Abtrennung des Wasserdampfs, dass im Brennstoffzellenbetrieb überwiegend der nicht umgesetzte Wasserstoff zurückgeführt werden kann. Die Wirkungsgradsteigerungen der untersuchten Maßnahmen sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst.

Tabelle 7.8: Wirkungsgrade der unterschiedlichen rSOC-Systemvarianten

Systemvariante	$\eta_{el,SOFC}$	$\eta_{H_2,SOE}$	η_{rSOC}
Basis	61,3 %	70,9 %	43,4 %
Economiser	61,3 %	74,3 %	45,5 %
Rezyklierung mit Membranpumpe	66,9 %	74,6 %	49,9 %

Die Betriebsstrategien für das ausgewählte System mit Economiser und brenngasseitiger Rezyklierung mit Membranpumpe wurden im Anschluss erarbeitet. Die definierten Betriebsrandbedingungen führen zu einem für die Komponenten unkritischen Systembetrieb. Die Dauer eines Zustandswechsels hängt vom trägsten Prozess im Gesamtsystem ab. Eine Änderung von der Stromdichte, Temperatur und/oder Gaskonzentration sind daher nach Möglichkeit zeitgleich auszuführen. Zunächst erfolgte die Untersuchung des Anfahrvorgangs. Der SOFC-Betrieb kann nach zwei Stunden aufgenommen werden. Der im SOFC-Betrieb durchgeführte 50 prozentige Lastwechsel ist aus elektrochemischer Sicht in unter zehn Minuten stabil. Die Temperatur stabilisiert sich erst nach etwa einer Stunde, was jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den Betrieb hat. Um Elektrizität zu speichern, ist in den Elektrolysebetrieb zu wechseln. Der dargestellte Umschaltvorgang ist in weniger als fünf Minuten abgeschlossen. Unmittelbar nach dem Umschaltvorgang sind noch leichte Fluktuationen in der Festoxidzellentemperatur vorhanden, die jedoch schnell abklingen. Eine Leistungsanpassung im Elektrolysebetrieb ist in weniger als drei Minuten abgeschlossen. Hierbei stabilisiert sich die Temperatur nach etwa drei Stunden. Der in den Brennstoffzellenbetrieb zurückführende Umschaltvorgang ist nach fünf Minuten abgeschlossen. Unmittelbar danach konnten keine Fluktuationen festgestellt werden. Außerdem wurde ein Bereitschaftsbetrieb erarbeitet, der das System auf Betriebstemperatur hält und die Zellen schützt. Die Wiederaufnahme des Brennstoffzellenbetriebs nimmt ausgehend vom Bereitschaftsbetrieb etwa zehn Minuten in Anspruch. Der in dieser Arbeit beschriebene Abkühlvorgang dauert etwa einen Tag. Kritische Betriebsbedingungen konnten bei Durchführung der erarbeiteten Betriebsstrategien nicht detektiert werden.

Neben der technischen Effizienz wurde die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen rSOC-Systemvarianten untersucht. Das ökonomisch sinnvollste System stellt das rSOC-System mit Ejektor dar, das auch bei Variation der Betriebsstunden und

Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems die niedrigsten Stromgestehungskosten aufweist. Diese liegen bei einem 5 kW rSOC-System bei 100 Einheiten bei 0,232 €/kWh. Das 5 kW rSOC-System mit Ejektor besticht durch den starken Wirkungsgradanstieg aufgrund der Rezyklierung bei gleichzeitig nur geringfügig höheren Kosten für die beiden zusätzlichen Komponenten (Ejektor, Kondensator). Im Vergleich zum Netzbezug ist dieses System bereits ab 100 Einheiten mit 0,232 €/kWh wirtschaftlich sinnvoll. Um das rSOC-System mit Ejektor am Ende der Laufzeit (15 Jahre) zu amortisieren, ist eine Preisdifferenz zwischen den Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems und den alternativen Stromnetzbezug von 0,172 €/kWh (bei 100 Einheiten) erforderlich. Die Amortisationsdauer des 5 kW rSOC-Systems mit Ejektor liegt für 100 Einheiten bei sieben Jahren und sinkt mit steigender Stückzahl auf bis zu ein Jahr ab (bei 100.000 Einheiten). Damit amortisiert sich die 5 kW Leistungsklasse deutlich in der Laufzeit von 15 Jahren. Die 50 kW Leistungsklasse amortisiert sich ab 1.000 Einheiten und bei etwas längerer Laufzeit, wohingegen sich die 500 kW Leistungsklasse in der angesetzten Laufzeit von 15 Jahren nicht amortisiert.

8 Diskussion

Das Kapitel diskutiert zum einen die verwendete Herangehensweise zur Lösung der in Kapitel 1.2 gestellten Forschungsfragen und zum anderen die daraus resultierten Forschungsergebnisse. Um die Forschungsfragen zum Systemaufbau und zur Betriebsweise zu beantworten, sind die einzelnen Komponenten experimentell untersucht, modelliert und validiert worden. Diese Systemkomponenten wurden ausgelegt und bei Komponentenherstellern beschafft bzw. innerhalb der Forschungszentrum Jülich GmbH gefertigt. Die Forschungsergebnisse, die auf das Gesamtsystem bezogen sind, beruhen auf der Simulation der verschalteten Einzelkomponenten. Um mehrere Systemvarianten und Betriebszustände präzise untersuchen zu können, wurden dynamische Komponentenmodelle mit einem hohen Detaillierungsgrad erstellt. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Rechenzeit, die reduziert werden konnte, indem die Kaskadierung in eine Vektor-Matrix Struktur implementiert wurde. Diese innovative programmiertechnische Umsetzung verkürzt die Rechenzeit bereits bei einem einfachen Modell auf etwa die Hälfte. Alternativ zur Rechenzeitverkürzung ist es möglich, die örtliche Auflösung bei gleichbleibender Rechenzeit zu erhöhen, indem mehr Kaskadeneinheiten definiert werden. Im Hinblick auf hieran anschließende Arbeiten erlaubt die neue Modellstruktur auch eine Modellerweiterung um eine Dimension bei einem nur geringen programmiertechnischen Mehraufwand.

Die drei gestellten Forschungsfragen werden im Folgenden der Reihe nach diskutiert und anschließend beantwortet.

1. Wie muss das rSOC-System verfahrenstechnisch aufgebaut sein, um eine hohe technische Effizienz zu erreichen?

Um eine hohe technische Effizienz zu erreichen, wurde zunächst in Kapitel 3 der derzeitige Forschungsstand von rSOC-Systemen analysiert. Dabei ist aufgefallen, dass nur wenige detailliert ausgearbeitete wasserstoffbasierte rSOC-Systeme beschrieben werden. Aus diesem Grund ist die Recherche auf Festoxidzellensysteme mit ausschließlich einem Betriebspunkt (Elektrolyse- oder Brennstoffzellenbetrieb) und auf rSOC-Systeme mit kohlenstoffhaltigen Gasen erweitert worden. Durch diese Maßnahme konnten literaturbekannte Erkenntnisse umfassender berücksichtigt werden. Basierend auf der Recherche sowie eigenen Überlegungen und Erkenntnissen wurde ein rSOC-System abgeleitet (Kapitel 3.4), welches die als positiv bewerteten Komponenten Gasvorwärmer, Nachbrenner, Verdampfer, Kondensator, Druckspeicher und eine brenngasseitige Rezyklierung enthält. Das daraus erhaltene rSOC-System stellt den Ausgangspunkt dieser Forschungsarbeit dar. Von diesen vorselektierten Systemkomponenten wurden, alle bis auf den katalytischen Nachbrenner in das finale rSOC-System übernommen.

Nach Erfassung des derzeitigen Wissenstands musste zunächst untersucht werden, ob ein Integriertes Modul, welches alle Hochtemperaturkomponenten vereint, zu verwenden ist. Die Komponentenanordnung im Integrierten Modul war für den reversiblen Betrieb noch unklar und wurde in dieser Arbeit erforscht. Die Untersuchungen zeigten, dass sich die Temperaturgradienten in den Festoxidzellen durch den Aufbau als Integriertes Modul effektiv reduzieren lassen. Dabei führt die Wärmeübertragung zwischen den Komponenten mittels Wärmestrahlung zu geringeren Temperaturgradienten. Zusätzlich können im Vergleich zum Aufbau ohne Integriertes Modul gleichzeitig Bauraum eingespart werden und Wärmeverluste aufgrund der kleineren Oberfläche bei der kompakten Bauart reduziert werden. Wegen der überwiegend positiven Aspekte des Integrierten Moduls wurde es in den Systemaufbau übernommen. In der nachfolgenden Systemkonzeptanalyse wurde zunächst noch ein Nachbrenner berücksichtigt, um Wärme für die endotherme Elektrolyse bereitstellen zu

können. Die im Hinblick auf eine interne Wärmeverschlaltung durchgeführten Untersuchungen zeigten allerdings, dass es im Sinne einer Effizienzsteigerung nicht sinnvoll ist, den bei der Elektrolyse produzierten Wasserstoff anteilig zu verbrennen, um Wärme für die Elektrolyse bereitzustellen. Für einen hohen Systemwirkungsgrad muss der elektrische Wirkungsgrad im Brennstoffzellenbetrieb möglichst hoch sein. Insofern ist es im Brennstoffzellenbetrieb anzustreben, den Wasserstoff möglichst vollständig elektrochemisch umzusetzen. Aus diesem Grund hat sich eine brenngasseitige Rezyklierung auch im Brennstoffzellenbetrieb als sinnvoll erwiesen. Bei einer vollständigen Rezyklierung beträgt die System-Brenngasnutzung 100 %, wodurch ein Nachbrenner überflüssig wird. Die Rezyklierung erhöht den Brennstoffzellenwirkungsgrad um 5,6 Prozentpunkte und den Elektrolysewirkungsgrad um 0,3 Prozentpunkte. Gerade die Kombination aus einer hohen Rezyklierrate und einer niedrigen Stack-Brenngasnutzung erreicht einen hohen Brennstoffzellenwirkungsgrad. Diese Kombination führt zu einer hohen Wasserstoffkonzentration auf der Brenngasseite und somit zu einer hohen Nernstspannung. Dabei ist der Kondensator in der Rezyklierschleife von entscheidender Bedeutung, weil dieser den produzierten Wasserdampf weitestgehend abtrennt und so eine hohe Wasserstoffkonzentration im Rezyklier gas ermöglicht. Der Wirkungsgradsteigerung wirkt der durch die hohe Gasmenge steigende Druckverlust auf der Brenngasseite entgegen. Der Druckverlust könnte durch konstruktive Änderungen, beispielsweise durch den Einsatz eines grobmaschigeren Nickelnetzes auf der Brenngasseite, reduziert werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Stack-Brenngasnutzung weiter abzusenken, um die Nernstspannung zu erhöhen und so einen weiteren Wirkungsgradanstieg zu realisieren. Allerdings verursacht die hohe Gasmenge auf der Brenngasseite einen signifikanten Kühleffekt am Integrierten Modul. Sobald das rSOC-System diesen nicht mehr durch eine Luftmengenreduzierung kompensieren kann, sinkt die Festoxidzellentemperatur ab. Dementsprechend ist es neben dem ansteigenden Druckverlust auch aus Wärmebilanzgründen nicht möglich, die Stack-Brenngasnutzung beliebig weit zu reduzieren.

Neben den bereits in der Literaturrecherche beschriebenen Fördereinheiten (Ejektor und Seitenkanalverdichter) wurde zusätzlich noch die Membranpumpe als Alternative für die Rezyklierschleife untersucht. Insgesamt konnte der höchste Brennstoffzellenwirkungsgrad mit dem Ejektor realisiert werden ($\eta_{\text{SOFC}} = 67,7 \%$). Der in dieser Arbeit berechnete theoretische Brennstoffzellenwirkungsgrad beträgt 78,9 % (Gl. 7.1) und liegt 11,2 Prozentpunkte oberhalb des rSOC-Systems mit Ejektor. Etwa 10 Prozentpunkte der Differenz werden dabei durch Zellspannungsverluste bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ verursacht. Der Luftverdichter führt zu den restlichen Prozentpunktverlusten. Allerdings zeigt der Ejektor ein schlechtes Teillastverhalten, was zu einem starken Wirkungsgradverlust im Teillastbetrieb führt. Dort unterschreitet das rSOC-System mit Ejektor sogar den Brennstoffzellenwirkungsgrad eines rSOC-Systems ohne Rezyklierschleife.

Die Membranpumpe und der Seitenkanalverdichter zeigen aus systemtechnischer Sicht ein ähnliches Betriebsverhalten, das sich jedoch im Wirkungsgrad voneinander unterscheidet. Das rSOC-System mit Seitenkanalverdichter erreicht einen Brennstoffzellenwirkungsgrad von 66,0 %, wohingegen die Membranpumpe bei hohen Druckdifferenzen einen höheren Wirkungsgrad aufweist. Mit der vierköpfigen Membranpumpe konnte bei einer niedrigen Stack-Brenngasnutzung von 26 % und einer Druckdifferenz von 70 mbar auf der Brenngasseite ein Brennstoffzellenwirkungsgrad von 66,9 % erreicht werden (Kapitel 7.2.2). Außerdem benötigt die Membranpumpe im Vergleich zum Seitenkanalverdichter und dem Ejektor keine Durchflussmesstechnik. Der Durchfluss kann aufgrund des Verdrängungsprinzips über die Motordrehzahl bestimmt werden. Das Verdrängungsprinzip bringt jedoch auch den Nachteil einer pulsierenden Förderung mit sich. Die darauf ausgerichteten experimentellen Untersuchungen zeigten, dass die Pulsation mit steigender Kopfanzahl stark reduziert werden kann (Kapitel 5.4.2). Daher sollte eine Membranpumpe mit mindestens vier Köpfen verwendet werden, um die Pulsation zu minimieren. Auf Grundlage

der gewonnenen Untersuchungsergebnisse ist die vierköpfige Membranpumpe ausgewählt worden, da das Teillastverhalten wesentlich besser als beim Ejektor ist und in den durchgeführten experimentellen Untersuchungen (Kapitel 5.4.2) ein hoher Pumpenwirkungsgrad auch bei hohen Differenzdrücken realisiert werden konnte. Der Brennstoffzellenwirkungsgrad übertrifft mit 66,9 % den aus der Literatur bekannten Wirkungsgrad eines wasserstoffbasierten SOFC-Systems von 61 %, weil hier bei hoher System-Brenngasnutzung eine geringere Stack-Brenngasnutzung von 26 % anstelle von den dort beschriebenen 60 % gefahren wird. Vor allem die Zellspannung wird dadurch positiv beeinflusst. Die in der Recherche ermittelten Wirkungsgrade von kohlenstoffbasierten Brennstoffzellensystemen sind nach Tabelle 3.1 mit 35 bis 60 % ebenfalls niedriger.

Die Elektrolyse erreicht einen hohen Wirkungsgrad, indem die definierte Stack-Dampfnutzungsobergrenze von 85 % mit einer hohen Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$ kombiniert wird. Hierbei wurde die Stack-Dampfnutzungsobergrenze in Analogie zur Stack-Brenngasnutzungsobergrenze von 85 % definiert, die im Brennstoffzellenbetrieb für diese Zellen das experimentell nachgewiesene Maximum darstellt. Wäre eine Anhebung der maximalen Stack-Dampfnutzungsrate möglich, steigen der Elektrolysewirkungsgrad und damit der gesamte Systemwirkungsgrad weiter an. Eine Gasnutzungsrate von 90 % konnte in der Literatur an anderen Zellen bereits gezeigt werden, eine mögliche Effizienzsteigerung wäre somit denkbar. Der Wirkungsgradbereich der recherchierten wasserdampfbetriebenen Elektrolysesysteme liegt zwischen 69,4 und 82 %. Das hier erarbeitete rSOC-System weist einen Elektrolysewirkungsgrad von 74,6 % auf. Zur Bewertung ist ein theoretischer maximaler Elektrolysewirkungsgrad von 84,6 % (bezogen auf H_2) berechnet worden, der erreicht wird, wenn die Verdampfungsenergie extern aufzubringen ist und keine parasitären Verbräuche und Wärmeverluste angenommen werden. Der recherchierte maximale Elektrolysewirkungsgrad von 82 % berücksichtigt keine Verdampfung und auch keine Verdichtung auf Speicherdruck. Der berechnete Elektrolysewirkungsgrad des erforschten rSOC-Systems liegt 7,4 Prozentpunkte darunter, dort nehmen die Verdampfung und die Wasserstoffspeicherung auf 70 bar großen Einfluss und sind im Wirkungsgrad berücksichtigt.

Im Elektrolysebetrieb war es zunächst angedacht, die Betriebstemperatur abzusenken und so durch den ansteigenden Zellwiderstand einen Betriebspunkt bei der thermoneutralen Spannung zu erreichen. Jedoch zeigte das entwickelte Delaminationsmodell vor allem bei niedrigen Temperaturen und hohen Stromdichten den Aufbau eines kritischen Delaminationsdrucks zwischen Luftpolektrode und Elektrolyt. Die Temperatur wurde daher im Elektrolysebetrieb letztendlich nicht abgesenkt.

Die Rezyklierschleife kann den Elektrolysewirkungsgrad um lediglich 0,9 Prozentpunkte steigern und ist daher primär für den Brennstoffzellenbetrieb von Bedeutung. Als vorteilhaft stellte sich jedoch die Integration eines Economisers für den Elektrolysebetrieb heraus. Der Economiser ist vor allem dann sinnvoll, wenn die maximale Stack-Dampfnutzungsrate stark limitiert ist, da in diesem Fall besonders viel Energie für die Speisewasservorwärmung und die Verdampfung zurückgeführt werden kann. In den experimentell durchgeführten Economisertests konnte die Machbarkeit einer Teilverdampfung auf der Speisewasserseite bei gleichzeitiger Kondensation auf der Produktgasseite gezeigt werden. Der Economiser erzeugt eine Wirkungsgradsteigerung um 3,4 Prozentpunkte bei einer Stack-Dampfnutzungsrate von 85 %.

Der finale Gesamtwirkungsgrad des erforschten rSOC-Systems liegt bei 49,9 %. Die recherchierten wasserstoffbasierten rSOC-Systeme haben einen Wirkungsgradbereich von 37,7 bis 45 %. Bisher ist jedoch nur das rSOC-System der sunfire GmbH realisiert worden, welches einen Gesamtwirkungsgrad von 45 % erreicht. Der in dieser Arbeit finale

Systemwirkungsgrad von 49,9 % liegt etwa fünf Prozentpunkte oberhalb des einzigen realisierten wasserstoffbasierten rSOC-Systems, das recherchiert werden konnte.

Die kohlenstoffbasierten rSOC-Systeme haben den wesentlichen Vorteil, dass neben der Elektrolyse zusätzlich noch eine exotherme Methanisierung abläuft, deren Wärme für die Verdampfung und für die eigentliche Elektrolyse genutzt werden kann. Einige Arbeiten über kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme beschreiben eine exotherme Methanisierung während der Elektrolyse im Festoxidzellstapel bei niedriger Temperatur ($T < 650\text{ °C}$) und hoher negativer Stromdichte ($j < -0,695\text{ A/cm}^2$). In Kapitel 3.3.1 wurde bereits diskutiert, dass die Temperatur niedrig zu wählen ist ($T < 625\text{ °C}$), damit die Methanisierung noch abläuft. In dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass dies einen kritischen Betriebsbereich für die hier untersuchten Festoxidzellen in Bezug auf die Delamination darstellt. Der berechnete Wirkungsgradbereich der recherchierten kohlenstoffbasierten rSOC-Systeme liegt zwischen 54,3 und 72,5 % und damit im Mittel etwa zehn Prozentpunkte oberhalb dem der wasserstoffbasierten rSOC-Systeme. Bei Annahme, dass bei der Elektrolyse die erforderliche Energiemenge so weit wie möglich mit Hochtemperaturwärme aus einem externen Prozess gedeckt wird, die im Wirkungsgrad nicht berücksichtigt ist, liegt der ideale Elektrolysewirkungsgrad bei 126,7 % ($H_i/\Delta G(T)$ bei 750 °C und 1 bar). Als Folge muss der Brennstoffzellenwirkungsgrad 57,1 % betragen, um den maximalen recherchierten Systemwirkungsgrad von 72,5 % zu erhalten. Der maximale Wirkungsgrad von den in Kapitel 3.1 bereits realisierten kohlenstoffhaltigen Brennstoffzellensystemen beträgt 60 % und aus diesem Betrachtungswinkel wäre der Wirkungsgrad von 72,5 % realisierbar, sofern keine Verluste im Elektrolysebetrieb angenommen werden. In Bezug auf das wasserstoffbasierte rSOC-System erhöht sich der Elektrolysewirkungsgrad um 15,4 Prozentpunkte, sofern die Verdampfung vollständig mit einer externen Wärmequelle durchgeführt wird. Demnach würde der Elektrolysewirkungsgrad bei 90 % liegen. Daraus würde ein Gesamtwirkungsgrad von 60,2 % für das wasserstoffbasierte rSOC-System resultieren, der im Bereich der kohlenstoffbasierten rSOC-Systeme liegt.

Antwort auf die Forschungsfrage 1

Zur Erreichung einer hohen technischen Effizienz bei einem reinen Wasserstoff-/Wasserdampfbetrieb ist das rSOC-System mit einer brenngasseitigen Rezyklierung auszustatten, die aus einer mindestens vierköpfigen Membranpumpe und einem Kondensator besteht. Dabei ist das rSOC-System so zu betreiben, dass eine niedrige Stack-Brenngasnutzung mit vollständiger Rezyklierrate im Brennstoffzellenbetrieb gefahren wird. Darüber hinaus ist für den Elektrolysebetrieb ein Economiser vorzusehen, der interne Wärme für die Vorwärmung verwendet. Die Systemwärme sollte dabei aus dem Produktgasstrom entnommen werden, der zum Speichertank geführt wird. Im Elektrolysebetrieb sollte die maximale Stack-Dampfnutzungsrate mit einer möglichst hohen Stromdichte gefahren werden. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Maßnahmen resultiert ein Systemwirkungsgrad von etwa 50 %.

2. Wie ist das rSOC-System dynamisch zu betreiben, ohne dass die Festoxidzellen in kritische Betriebszustände gelangen?

Zur Beantwortung der zweiten Forschungsfrage wurde das aus Forschungsfrage 1 resultierende rSOC-System mit Membranpumpe und Economiser verwendet. Die instationären Vorgänge sind erforderlich, um in einen neuen stationären Betriebspunkt überzugehen. Demnach erfolgt dort die Anpassung der Temperaturen, der Stoffströme und/oder der Stromdichte auf die neuen Bedingungen. Um das rSOC-System auch in den dynamischen Zuständen sicher zu betreiben, wurden Betriebsstrategien erarbeitet, die kritische Betriebsbereiche vermeiden.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Temperaturänderung des Integrierten Moduls der zeitintensivste Prozess ist. Dies ist auf die hohe thermische Masse des Integrierten Moduls und die im Vergleich dazu kleinen wärmeabtransportierenden Gasströme zurückzuführen. Damit ein dynamischer Vorgang in kurzer Zeit vollständig durchführbar ist, werden bei den erarbeiteten Betriebsstrategien die Festoxidzellentemperaturen um 750 °C gehalten. Mit Ausnahme von den An- und Abfahrvorgängen findet daher keine geplante Temperaturänderung statt. Im Allgemeinen ändert sich durch einen Betriebspunktwechsel auch die Wärmebilanz, wodurch ungewollte Temperaturänderungen an den Festoxidzellen auftreten können, die auszugleichen sind. Dies wird realisiert, indem im Brennstoffzellenbetrieb die Luftmenge und in den anderen Betriebszuständen die Heizplattenleistung angepasst wird.

Darüber hinaus sind kritische Gasmengen und Gaskonzentrationen zu vermeiden. Das erstellte Nickeloxidationsmodell ist in der Lage, in Abhängigkeit von Temperatur und Druck eine schädliche Wasserdampfkonzentration zu detektieren. Diese Nickeloxidation wird hierbei vermieden, indem immer eine ausreichende Wasserstoffmenge an den Festoxidzellen vorliegt. Die vorhandene Wasserstoffmenge reduziert die Wasserdampfkonzentration auf einen akzeptablen Wert. Im Brennstoffzellenbetrieb erfolgt dies über die Stack-Brenngasnutzungsobergrenze und im Elektrolysebetrieb über eine gezielte Wasserstoffzugabe vor dem Integrierten Modul.

Die an den Festoxidzellen umgesetzte Gasmenge steht im Zusammenhang zur betriebenen Stromdichte. Um kritische Betriebszustände zu vermeiden, werden bei der erarbeiteten Betriebsstrategie Stromdichte und Gasmengen gleichzeitig geändert. Über diese Maßnahme kann die vorgegebene Gasnutzungsobergrenze auch bei dynamischen Vorgängen stets eingehalten werden. Außerdem sind auch im instationären Zustand die Stromdichtenobergrenzen einzuhalten.

Auf diesen Bedingungen basieren die im Folgenden diskutierten erarbeiteten Betriebsweisen.

Anfahr- und Abschaltvorgänge sind für den Betrieb unvermeidbar. Aufgrund der dabei entstehenden Thermospannungen sind diese per se auf ein Minimum zu beschränken. Es ist daher sinnvoll, das System anzufahren und bei einer Betriebspause in den Bereitschaftsbetrieb überzugehen. Im Bereitschaftsbetrieb wird das System über die Heizplatten auf Betriebstemperatur gehalten. Thermospannungen sollen so minimiert werden. Durch die Verwendung des Bereitschaftsbetriebs wird die Dauer eines Anfahr- oder Abschaltvorgangs irrelevant.

Bei Lastwechseln und Umschaltvorgängen ist die Vorgangsdauer jedoch entscheidend. Durch die erarbeiteten Betriebsstrategien ist ein Lastwechsel in unter zehn Minuten möglich. Dabei handelt es sich um eine Laständerung von 100 % auf 50 %. Lastwechsel mit geringerer Laständerung sollten dabei in kürzerer Zeit durchführbar sein.

Aus anwendungsbezogener Sicht benötigen die erarbeiteten Umschaltvorgänge drei Minuten, um auf eine Strom- oder Wasserstoffproduktion mit der gewünschten Stromdichte umzuschalten. Diese Zeit wird benötigt, um die Gasmengen auf die Umschaltbedingungen zu ändern und anschließend die Stromdichte anzupassen. Die Untersuchungen zeigten, dass die Laständerung quasi sofort erfolgt und die Festkörpertemperaturen sich langsam anpassen. Der andere Betriebsmodus wird demnach schon vor Beendigung der Umschaltstrategie aufgenommen. Bei Beendigung des Umschaltvorgangs (nach etwa fünf Minuten) stabilisieren sich die Zellspannung sowie die Temperatur.

Mit der hier erarbeiteten Betriebsstrategie liegt die Umschaltdauer zwischen Einspeicherung und Rückverstromung im Minutenbereich und damit im Bereich von Pumpspeicherkraftwerken (≤ 240 s nach [165, S. 16]). Auf Grundlage des gewonnenen Wissensstands ist das System daher als Kurzzeitspeicher (Stunden- bis Tagesspeicher) anzusehen. Aus der Literaturrecherche sind keine Untersuchungen zum Betriebsverhalten oder über die Betriebsstrategie hervorgegangen, weshalb es nicht möglich war, die Untersuchungsergebnisse mit der Literatur zu vergleichen.

Antwort auf Forschungsfrage 2

Um kritische Betriebszustände zu vermeiden, müssen die Betriebsbedingungen Temperatur, Druck, Stromdichte, Gasmenge und Gaskonzentrationen in einer für den vorliegenden Betriebszustand richtigen Größe vorliegen. Dies wird für Laständerungen erreicht, indem Stromdichte, Gasmenge und Gaskonzentrationen zeitgleich geändert werden, sodass sich während des stationären Vorgangs die Gaskonversionsrate nicht ändert. Umschaltvorgänge sind durchführbar, indem Gasmenge und Gaskonzentration so eingestellt werden, dass diese für beide Betriebsmodi unschädlich sind. In diesem Zustand findet dann die Stromdichtenänderung statt, woran sich die Anpassung der Gase anschließt.

3. Wie muss das rSOC-System aus ökonomischer Sicht aufgebaut sein?

Die durchgeführte Wirtschaftlichkeitsanalyse beantwortet die dritte Forschungsfrage. Von besonderer Relevanz sind hierbei die Stromgestehungskosten, unter denen das System elektrischen Strom bereitstellt. Um die Stromgestehungskosten möglichst gering zu halten, sind niedrige Anschaffungskosten und Betriebskosten erforderlich. Aus diesem Grund sind bereits zu Beginn dieser Arbeit mögliche Kostenreduzierungspotentiale analysiert worden (Kapitel 6.4).

Unter anderem wurde der relativ dicke und aus einem kostenintensiven Spezialwerkstoff gefertigte Interkonnektor untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Plattendicke des Interkonnektors um 48,8 % im Kanalbereich reduziert werden kann, was zu einer entsprechenden Materialeinsparung führt. Obwohl sich bei dieser Reduktion gleichzeitig auch die Festkörperquerschnittsfläche verringert, zeigten die Untersuchungen einen tolerierbar geringen Anstieg des Temperaturgradienten in Strömungsrichtung, der durch die reduzierte Wärmeleitung aufgrund des geringeren Festkörperquerschnitts entsteht. Ein weiterer Vorteil ist neben der Materialeinsparung die geringere thermische Masse, welche sich auch positiv auf die Betriebsdynamik im Rahmen einer geplanten Temperaturänderung auswirkt.

Um das rSOC-System noch wirtschaftlicher zu gestalten, wurden mögliche Einsparpotentiale analysiert, die durch den Betrieb verursacht werden. Alle hier untersuchten rSOC-Systemvarianten benötigen eine höhere elektrische Strommenge, als diese bei der Rückverstromung wieder zur Verfügung stellen können. Der technische Wirkungsgrad berücksichtigt dies und fließt in die Betriebskostenberechnung ein. Einen wesentlichen Einfluss auf den technischen Wirkungsgrad nehmen die Gasfördereinheiten, die im direkten Zusammenhang mit dem Systemdruckverlust stehen. Es konnte eine Einsparpotential an den bereits vorhandenen Gasvorwärmern eines Integrierten Moduls für die Brennstoffzellenanwendung analysiert werden. Die Untersuchungen zeigten, dass durch eine neue Kanalgeometrie in den Gasvorwärmern, der Druckverlust effektiv um 75 % reduziert werden konnte.

Um wirtschaftlich zu sein, muss das rSOC-System Strom kostengünstiger bereitstellen als ein Referenzfall. Als Referenz ist der Bezug über das Stromnetz herangezogen worden. Dabei konnten die 5 kW rSOC-Systemvarianten bereits ab 1.000 Einheiten und ab einer jährlichen Volllaststundenzahl von 1.500 (SOFC-Betrieb) den Strompreis für Haushaltskunden unterschreiten. Die Stromgestehungskosten schwankten in Abhängigkeit von der Systemvariante um maximal 0,018 €/kWh (5 kW 1.000 Einheiten). Dabei besitzt das rSOC-System mit Ejektor die niedrigsten Stromgestehungskosten. Die Differenz zwischen den Systemvarianten ist allerdings nur gering. Die Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit Ejektor und des rSOC-Systems mit Membranpumpe unterscheiden sich lediglich um 0,004 €/kWh (5 kW 1.000 Einheiten). Aus wirtschaftlicher Sicht fällt die Entscheidung auf das System mit Ejektor.

Bezieht man die technische Betrachtung mit ein, fällt die finale Entscheidung allerdings auf das rSOC-System mit der Membranpumpe, da die technischen Vorteile (besseres Teillastverhalten, keine Durchflussmesstechnik erforderlich) die minimal höheren Stromgestehungskosten überwiegen.

Antwort auf Forschungsfrage 3

Eine hohe Wirtschaftlichkeit wird unter den getroffenen Annahmen erreicht, indem das rSOC-System mit einer ejektorbasierten Rezyklierschleife ausgestattet wird. Diese Systemvariante zeigt im Vergleich zu den anderen hier betrachteten Systemvarianten die niedrigsten Stromgestehungskosten. Das rSOC-System ist ab 100 Einheiten in der 5 kW Klasse und bis zu einer Leistungsgröße von 50 kW (ab 1.000 Einheiten) wirtschaftlich, dabei wird eine jährliche Volllaststundenzahl von 1.500 h/a vorausgesetzt.

9 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind reversibel betreibbare Festoxidzellensysteme. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Erforschung eines technisch und ökonomisch effizienten kohlenstofffreien rSOC-Systems. Nach Beschreibung der für diese Arbeit relevanten Grundlagen über Festoxidzellen folgt die Darstellung des derzeitigen Stands der Forschung und Technik. Um diesen möglichst umfassend in die Arbeit einfließen zu lassen, werden neben den wenigen bekannten reversiblen Festoxidzellensystemen auch Brennstoffzellen- und Elektrolysesysteme analysiert. Aus den so gewonnenen und diskutierten Erkenntnissen ist zunächst ein rSOC-System abgeleitet worden, welches den Ausgangspunkt dieser Arbeit darstellt. Um Forschungsfragen zu beantworten, wurden darauf aufbauend Komponenten ausgelegt, experimentell untersucht und dynamische Komponentenmodelle erzeugt. Dabei wurde die Eignung der einzelnen Komponenten diskutiert und die Komponentenmodelle mit den experimentellen Untersuchungen validiert. Um das rSOC-System stationär und dynamisch zu untersuchen, erfolgte im Anschluss die Zusammenschaltung der einzelnen Komponentenmodelle zu einem Systemmodell.

Da der Aufbau eines Integrierten Moduls für den reversiblen Betrieb noch unbekannt war, erfolgten im ersten Schritt intensive Forschungsarbeiten zum Aufbau des Integrierten Moduls. Zunächst wird basierend auf der Literatur und auf den eigenen Simulationen ein unkritischer Betriebsbereich analysiert. Anschließend stand neben der Komponentenauslegung auch die Komponentenanzahl innerhalb des Integrierten Moduls im Vordergrund. Letzteres nimmt Einfluss auf die Gasverteilung und auf die Temperaturverteilung im Integrierten Modul. Für eine spätere Kommerzialisierung wurden am Modul Untersuchungen zur Kosteneinsparung durchgeführt. Die Betriebskosten wurden durch eine neue Wärmeübertragerkanalgeometrie und die Investitionskosten durch Materialeinsparung an den Interkonnektorplatten reduziert.

Nachdem das Integrierte Modul erarbeitet und untersucht wurde, ist im zweiten Schritt die Untersuchung auf das Gesamtsystem erweitert worden. Zunächst wurde die Effizienz eines definierten rSOC-Basisystems untersucht, welches als Ausgangspunkt für effizienzsteigernde Maßnahmen verwendet wurde. Die eigentliche Aufgabe der Systemperipherie ist die Versorgung des Integrierten Moduls. Durch einen speziellen Aufbau der Systemperipherie kann allerdings auch der Wirkungsgrad gesteigert werden. Als effizienzsteigernde Maßnahmen wurden zum einen die Verwendung interner Wärmequellen und zum anderen die Reduktion der parasitären Verbräuche untersucht. Aus der Analyse der unterschiedlichen Systemvarianten ist das rSOC-System mit Economiser und Membranpumpe als technisch sinnvollste Variante hervorgegangen.

Mit diesem rSOC-System wurde im Anschluss das Betriebsverhalten analysiert. Darauf aufbauend wurden Betriebsstrategien erarbeitet, die einen schnellen und sicheren Übergang von einem in den anderen stationären Betriebszustand ermöglichen.

Nach Abschluss der technischen Untersuchungen erfolgte die Wirtschaftlichkeitsanalyse, die aufzeigt, welche Systemvariante aus ökonomischer Sicht am sinnvollsten ist. Dort ist unter anderem auch das stückzahl- und leistungsgrößenabhängige Kostenverhalten aufgeführt. Außerdem ist die Kostensensitivität auf variierende Stromgestehungskosten und Betriebsstunden dargestellt. Die dort gewonnenen Ergebnisse sind für eine spätere Kommerzialisierung von besonderer Relevanz.

Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit sind im Folgenden kapitelweise und stichpunktartig zusammengefasst:

Wichtigste Erkenntnisse aus den einzelnen Kapiteln

Kapitel 4: Funktionsweise der dynamischen Modelle

- Die Vektor-Matrix-Struktur verkürzt die Rechenzeit um etwa die Hälfte und weist einen reduzierten Quellcode auf, der leicht zu einem 2D-Modell erweitert werden kann.
- Der über das Nickelnetz verursachte Druckverlust wurde experimentell erfasst und ist über Darcy-Forchheimer nachbildbar.
- Die Nickeloxidation und die Delamination konnten nachmodelliert werden.

Kapitel 5: Design und Validierung der Systemkomponenten

- Alle untersuchten Fördereinheiten können verwendet werden.
- Der Economiser ist ein kommerzieller Plattenwärmeübertrager, in dem gleichzeitig Verdampfung und Kondensation experimentell realisiert werden konnte.
- Der Verdampfer ist ein Eigenbau und erfüllt die Systemanforderungen. Es wurden Betriebsstrategien für die stationären und für die dynamischen Phasen abgeleitet.

Kapitel 6: Integriertes Modul für die reversible Anwendung

- Die Untersuchung des Betriebsbereichs zeigte, dass die Delaminationsgefahr bei der Elektrolyse (zwischen Elektrolyt und Lufterlektrode) mit steigender Stromdichte und sinkender Temperatur ansteigt. Zudem wurden Betriebsbereiche, die eine Nickeloxidation hervorrufen simulativ untersucht. Durch eine geringe Wasserstoffzugabe von 10 vol.-% im Elektrolysebetrieb und eine limitierte Brenngasnutzung ($u_{F\,Stack}=85\%$) im Brennstoffzellenbetrieb konnten diese Bereiche gemieden werden.
- Das Integrierte Modul sollte von oben und von unten angeströmt werden, wodurch sich die Strömungsverteilung vereinfacht. Der Stack sollte im Gleichstrom und die Wärmeübertrager im Gegenstrom betrieben werden. Der Abgasstrom sollte über die Umlenkplatten umgeleitet werden. Dies erzeugte die beste Temperaturverteilung.
- Kostenreduktion
 - Der Druckverlust konnte durch eine neue Kanalgeometrie um 75 % reduziert werden.
 - Eine Materialeinsparung von ca. 50 % konnte im Kanalbereich des Interkonnektors realisiert werden, der dadurch verursachte Temperaturanstieg ($\Delta T = 15\text{ K}$) liegt im akzeptablen Bereich.

Kapitel 7: Forschung im Bereich des rSOC-Systems

7.2: Systemkonzeptanalyse

- Das Basissystem besteht aus sieben Komponenten und stellt den geringsten verfahrenstechnischen Aufwand dar ($\eta_{RT} = 43,4 \%$).
- Wärmebedarf besteht nur im Elektrolysebetrieb, wobei eine Effizienzsteigerung durch den zusätzlichen Economiser auf $\eta_{RT} = 45,5 \%$ erzielt werden konnte.
- Einfluss der Fördereinheiten:
 - Eine vollständige Rezyklierung konnte auch mit dem Ejektor gezeigt werden, der jedoch ein schlechtes Teillastverhalten aufweist.
 - Der Seitenkanalverdichter besitzt ein gutes Teillastverhalten, erfordert wie der Ejektor allerdings eine Durchflussmesstechnik.
 - Die Membranpumpe realisiert hohe Wirkungsgrade auch bei hohen Druckdifferenzen ($> 75 \text{ mbar}$) und erfordert keine Durchflussmesstechnik.
- Die gewählte brenngasseitige Rezyklierung besteht aus einer vierköpfigen Membranpumpe und einem Kondensator, die zum einen eine Gasrückführung mit geringerem Verdichtungsaufwand realisiert und zum anderen die Rückführung von Wasserdampf minimiert. Der Wirkungsgrad konnte dadurch auf $\eta_{RT} = 49,9 \%$ angehoben werden.

7.3: Betriebsstrategie und dynamisches Betriebsverhalten des rSOC-Systems

- Die erarbeiteten Strategien vermeiden die kritischen Betriebsbereiche der Festoxidzellen, in jeder Betriebsphase.
- Der Anfahrvorgang ist nach zwei Stunden abgeschlossen und benötigt 10,6 kWh. Eine Reaktivierung aus dem Bereitschaftsbetrieb benötigt zehn Minuten und ein vollständiger Abschaltvorgang einen Tag.
- Für dynamische Lastwechsel und Umschaltvorgänge sollte die Festoxidzellentemperatur konstant gehalten werden, da eine Temperaturänderung der zeitintensivste Prozess ist. Die durch die erarbeiteten Betriebsweisen entstandenen Temperaturschwankungen sind irrelevant klein.
 - Eine Laständerung im Brennstoffzellenbetrieb ist in unter zehn Minuten spannungs- und nach einer Stunde temperaturstabil.
 - Eine Laständerung im Elektrolysebetrieb ist in unter drei Minuten spannungs- und nach drei Stunden temperaturstabil.
 - Ein Umschaltvorgang zwischen den beiden Betriebsmodi ist nach viereinhalb Minuten spannungs- und nach fünf Minuten temperaturstabil, wobei der andere Betriebsmodus bereits nach drei Minuten aufgenommen wird.

7.4: Wirtschaftlichkeitsanalyse

- Das rSOC-System mit Ejektor zeigt mit 0,189 €/kWh für 1.000 produzierte 5 kW rSOC-Systeme die niedrigsten Stromgestehungskosten (bei 0,06 €/kWh des regenerativen Energiesystems).
- Final gewählt wurde das rSOC-System mit Membranpumpe (0,193 €/kWh), da die technischen Vorteile überwiegen und die Wirtschaftlichkeit nur geringfügig schlechter ist.
- Die Anschaffungskosten eines einzelnen 5 kW rSOC-Systems mit Membranpumpe betragen 18.451 € (9.467 € ohne Speichereinheit).
 - Bezogen auf 5,9 kW SOFC: 3.127 €/kW (1.605 €/kW)
 - Bezogen auf 12,3 kW SOE: 1.500 €/kW (770 €/kW)

Das wesentliche Novum im Bereich von reversiblen Festoxidzellensystemen ist der aus den Untersuchungen abgeleitete technisch effiziente Systemaufbau sowie die Erarbeitung und Untersuchung von dynamischen Betriebsstrategien und die ökonomische Betrachtung der erforschten Systemvarianten.

10 Anhang

10.1 Alternative Wasserstoffaufbereitung und -speicherung

Sofern der Restfeuchtegehalt für die verwendete Speichertechnologie oder den anschließenden Brennstoffzellenbetrieb zu hoch ist, kann eine nachgeschaltete Adsorptionstrocknungsanlage den Restfeuchtegehalt mit zusätzlichem energetischem Aufwand weiter absenken [166, S. 22]. Solche Anlagen adsorbieren das Wasser an Kieselgel oder Molsieben [167, S. 13 & 15-18]. Die Anlagen besitzen mehrere diskontinuierlich betriebene Reaktoren, die nach der Sättigung einen Regenerationsprozess durchlaufen, um den Reaktor wieder betriebsfähig zu machen. Adsorptionstrocknungsanlagen unterscheiden sich in Abhängigkeit der Zustandsänderung zwischen einer Temperatur- und einer Druck-Wechseladsorption [136].

Die **Flüssigwasserstoffspeicherung** erfolgt unterhalb des Siedepunktes von Wasserstoff (-252,8 °C). Die Energiedichte liegt hier bei 2,4 kWh/L und demnach deutlich höher als bei 25 °C mit 0,003 kWh/L. Allerdings liegt der Energieaufwand zur Verflüssigung bei etwa einem Drittel der im Wasserstoff gebundenen Energiemenge [103, S. 478]. Unter 3 % des gespeicherten Wasserstoffs verflüchtigt sich bei der Flüssigspeicherung pro Tag (boil-off loss) [103, S. 478]. Die Speicherung in flüssiger Form ist energetisch aufwendig und aufgrund des geringen Bauraums eher für die mobile Anwendung gedacht.

Als **Metallhydridspeicherung** wird die Einlagerung von Wasserstoff in einem Metallgitter bezeichnet. Das Prinzip dieser Speichertechnologie ist vergleichbar mit Sekundärbatterien. Dabei ist die Speicherdichte durch die verwendete Metallmenge limitiert (zum Beispiel 7,66 % H₂ bei Magnesiumhydrid). Dementsprechend schwer ist ein solcher Speicher bei großen Speicherkapazitäten. Metallhydridspeicher sind zudem nicht vollständig reversibel, die Freisetzung des gesamten, eingespeicherten Wasserstoffs ist daher nicht möglich. [103, S. 480] Neben der Bindung an Metallhydriden ist eine Bindung an Nichtmetallhydriden (wie CH₄, NH₃) möglich. Aufgrund der hohen Stabilität sind diese als reversible Speicher nicht geeignet. Beispielsweise liegt der Wirkungsgrad bei 65 % für eine Speicherung in Ammoniak. [103, S. 480]

Flüssige organische Trägermaterialien (englisch: Liquid Organic Hydrogen Carrier; kurz LOHC) speichern Wasserstoff durch chemische Konversion [168]. Bei der Speicherung erfolgt eine Hydrierung des organischen Trägermaterials und bei der Freisetzung eine Dehydrierung [169, 170]. Für die Einspeicherung (Hydrierung) ist eine Verdichtung von ca. 30 bar erforderlich. Der wesentliche Vorteil in Verbindung mit den Festoxidzellen ist, dass die Hydrierung exotherm abläuft und die freiwerdende Wärme für die Wasserverdampfung bei der Elektrolyse nutzbar ist. Die Wasserstofffreisetzung (Dehydrierung) verläuft endotherm, zur Wärmeversorgung eignet sich hierfür Überschusswärme aus dem Brennstoffzellenbetrieb. Aus Sicht des Wärmebedarfs passt der LOHC-Speicher gut zum rSOC-System. Abwärme aus dem SOFC-Betrieb ist bei der Dehydrierung nutzbar und im SOE-Betrieb ist die bei der Hydrierung anfallende Wärme vorteilhaft. Derzeit befindet sich die LOHC-Speicherung aber noch im Entwicklungsstadium. Die Überprüfung auf Verträglichkeit von LOHC im dehydrierten Wasserstoff an den Festoxidzellen wird derzeit am IEK-3 geprüft.

10.2 Kennzahlen zur Wärmeübertragung

Die Reynolds-Zahl wird mit der Dichte ρ , der Strömungsgeschwindigkeit v und der dynamischen Viskosität η des Fluids gebildet. Zusätzlich fließt der hydraulische Durchmesser d_h , der die Körpergeometrie berücksichtigt mit in die Berechnung ein.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_h}{\eta} \quad \text{Gl. 10.1}$$

Der hydraulische Durchmesser d_h entspricht im Allgemeinen dem Verhältnis der vierfachen Strömungsquerschnittsfläche A zum benetzten Umfang U .

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U} \quad \text{Gl. 10.2}$$

Die Prandtl-Zahl berechnet sich mit der dynamischen Viskosität η , der Wärmekapazität c_p sowie der Wärmeleitfähigkeit λ des Fluids.

$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad \text{Gl. 10.3}$$

Die Péclet-Zahl Pe ist das Produkt aus der Reynolds- und der Prandtl-Zahl

$$Pe = Re \cdot Pr \quad \text{Gl. 10.4}$$

10.3 Modellierung des Ejektors

Das in Kapitel 4.2.6.1 verwendete Ejektormodell nach Zhu et. al [72] ist im Folgenden beschrieben.

Primärstrom

Gleichung Gl. 10.5 beschreibt die Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Mach-Zahl für jeden Bereich im Ejektor.

$$v_{pr,i} = M_{pr,i} \cdot \sqrt{\kappa_{pr} \cdot R_{g,pr} \cdot T_{pr,i}} \quad \text{Gl. 10.5}$$

Der Zusammenhang zwischen der Stelle 0 und 1 im Ejektor (nach Abbildung 4.13) ist über eine gemittelte Wärmekapazität und über die Energiebilanz nach Gleichung Gl. 10.6 gegeben. Dabei ist die Strömungsgeschwindigkeit an der Stelle 0 zu vernachlässigen.

$$c_{p,pr} \cdot T_{pr,0} = c_{p,pr} \cdot T_{pr,1} + \frac{v_{pr,1}^2}{2} \quad \text{Gl. 10.6}$$

Die gemittelte Wärmekapazität ist über Gleichung Gl. 10.7 berechenbar, die die universelle Gaskonstante $R_{g,pr}$ und den Isentropen Exponenten κ_{pr} verwendet.

$$c_{p,pr} = \frac{\kappa_{pr} \cdot R_{g,pr}}{\kappa_{pr} - 1} \quad \text{Gl. 10.7}$$

Ziel ist zunächst die Abschätzung der Gastemperatur an der engsten Stelle in der Lavaldüse (Stelle 1). Unter der Annahme, dass dort Schallgeschwindigkeit vorliegt und die Mach-Zahl 1 ist, kann die Gastemperatur an der Stelle 1 mit den vorherigen Gleichungen wie folgt berechnet werden:

$$\frac{T_{pr,0}}{T_{pr,1}} = \frac{\kappa_{pr} + 1}{2} \quad \text{Gl. 10.8}$$

Neben der Temperatur ist der Massenstrom an Stelle 1 zu bestimmen. Der Massenstrom der Primärströmung wird durch Anwendung der Erhaltungsgleichung der Masse dargestellt:

$$\dot{m}_{pr,1} = \rho_{pr,1} \cdot A_t \cdot v_{pr,1} \quad \text{Gl. 10.9}$$

Dabei ist A_t die vorliegende Düsenquerschnittsfläche. Außerdem ist die notwendige Strömungsgeschwindigkeit zu berechnen, indem Gl. 10.8 in Gl. 10.5 eingesetzt wird. Die Temperatur an Stelle 1 ist für die Berechnung dann nicht mehr erforderlich.

$$v_{pr,1} = \sqrt{\frac{2\kappa_{pr} \cdot R_{g,pr} \cdot T_{pr,0}}{\kappa_{pr} + 1}} \quad \text{Gl. 10.10}$$

Ist die Dichte an der Stelle 1 $\rho_{pr,1}$ unbekannt, so ist der Massenstrom mit der folgenden Gleichung Gl. 10.11 berechenbar, die die Gleichungen Gl. 4.59, Gl. 10.8, Gl. 10.9 verwendet und den Strömungsreibungsverlust durch den Koeffizienten Ψ_{pr} und den isentropen Exponenten κ_{pr} berücksichtigt.

$$\dot{m}_{pr,1} = \rho_{pr,0} \cdot A_t \cdot \sqrt{\Psi_{pr} \cdot \kappa_{pr} \cdot R_{g,pr} \cdot T_{pr,0}} \cdot \left(\frac{2}{\kappa_{pr} + 1} \right)^{(\kappa_{pr}+1)/(2(\kappa_{pr}-1))} \quad \text{Gl. 10.11}$$

Die Strömungsgeschwindigkeit ist quer zur Strömung an der Stelle 3 (nach Abbildung 4.13) nichtlinear. Dabei befindet sich die Primärströmung mittig, die mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit in radialer Richtung angenommen werden kann. Zwischen der Primärströmung und der Ejektorwand strömt das Sekundärmedium. Unmittelbar an der Wand liegt eine Grenzschichtströmung vor. Das Geschwindigkeitsprofil in radialer Richtung zwischen Wand und Primärstrom kann über die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$v_{r,3} = \begin{cases} v_{pr,3} & 0 \leq r \leq r_{pr,3} \\ v_{pr,3} \cdot \left(\frac{r_3 - r}{r_3} \right)^{1/n_v} & r_{pr,3} < r \leq r_3 \end{cases} \quad \text{Gl. 10.12}$$

Dabei entspricht $v_{pr,3}$ der Primärströmungsgeschwindigkeit und $r_{pr,3}$ dem äußeren Radius des Primärstroms an der Stelle 3. r_3 ist der äußere Radius der Mischkammer und n_v der Exponent der Verteilungsfunktion nach Gl. 10.13.

$$n_v = \frac{\ln \left(1 - r_{pr,3}/r_3 \right)}{-\ln M_{pr,3}} \quad \text{Gl. 10.13}$$

Die Energiebilanz zwischen der Stelle 1 und 3 ist wie folgt beschrieben:

$$c_{p,pr} \cdot T_{pr,1} + \frac{v_{pr,1}^2}{2} = c_{p,pr} \cdot T_{pr,3} + \frac{v_{pr,3}^2}{2} \quad \text{Gl. 10.14}$$

Außerdem ist die Kontinuitätsgleichung für die beiden Stellen nach Gleichung Gl. 10.15 aufstellbar.

$$\rho_{pr,1} \cdot A_t \cdot v_{pr,1} = \rho_{pr,3} \cdot A_{pr,3} \cdot v_{pr,3} \quad \text{Gl. 10.15}$$

Die Annahme einer isentropen Strömung erfüllt Gleichung Gl. 10.16.

$$\frac{\rho_{pr,3}}{\rho_{pr,1}} = \left(\frac{T_{pr,3}}{T_{pr,1}} \right)^{1/(\kappa_{pr}-1)} \quad \text{Gl. 10.16}$$

Der Radius des Primärstromes ist an der Stelle 3 mit den Gleichungen Gl. 10.5 Gl. 10.7 ,Gl. 10.14, Gl. 10.15, und Gl. 10.16 nach Gl. 10.17 bestimmbar

$$r_{pr,3} = \frac{D_t}{2 \cdot \xi} \sqrt{\frac{1}{M_{pr,3}}} \cdot \left(\frac{2 + (\kappa_{pr} - 1) \cdot M_{pr,3}^2}{\kappa_{pr} + 1} \right)^{(\kappa_{pr}+1)/(4(\kappa_{pr}-1))} \quad \text{Gl. 10.18}$$

Dabei ist D_t der Düsendurchmesser und ξ der Reibungsverlustkoeffizient aufgrund der Mischung der beiden Medienströme. Die Mach-Zahl an der Stelle 3 ist mit Gleichung Gl. 10.19 berechenbar.

$$M_{pr,3} = \sqrt{\frac{2 \left(p_{pr,0}/p_{s,0} \right)^{(\kappa_{pr}-1)/\kappa_{pr}} - 2}{\kappa - 1}} \quad \text{Gl. 10.19}$$

Sekundärstrom

Unter der Berücksichtigung der zweidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung in Gleichung Gl. 10.12 ist der Sekundärmassenstrom an Stelle 3 über Gleichung Gl. 10.20 definiert.

$$m_{s,3} = \int_{r_{pr,3}}^{r_3} \rho_s \cdot v_{r,3} \cdot dA \quad \text{Gl. 10.20}$$

Dabei entspricht ρ_s der mittleren Dichte des Sekundärstroms. Integriert und unter der Berücksichtigung der zuvor aufgeführten Gleichungen, kann der Sekundärmassenstrom mit Gleichung Gl. 10.21 bestimmt werden.

$$m_{s,3} = 2\pi \cdot v_{pr,3} \cdot \rho_s \cdot \left[\frac{n_v r_3^2}{n_v + 1} \left(1 - \frac{r_{pr,3}}{r_3} \right)^{(n_v+1)/n_v} - \frac{n_v r_3^2}{2n_v + 1} \left(1 - \frac{r_{pr,3}}{r_3} \right)^{(2n_v+1)/n_v} \right] \quad \text{Gl. 10.21}$$

10.4 Weitere interne Verschaltungsvarianten

Nachfolgend erfolgt die Beschreibung der in Kapitel 7.2.1 dargestellten alternativen Verschaltungsvarianten.

Variante C2 Erfolgt die Kondensatorkühlung mit der eintretenden Luft (C2), ist eine vergrößerte Luftmenge erforderlich, um das Produktgas abzukühlen. Dabei führt der geförderte Luftmengenstrom zu einem Kühleffekt im Integrierten Modul. Die Heizplatten verhindern ein Abkühlen, indem diese eine zusätzliche Wärmemenge zuführen. Durch den energetischen Mehraufwand liegt der Wirkungsgrad unterhalb dessen von einer externen Kühlung. Daher sollte der Luftvolumenstrom während der Elektrolyse auf ein Minimum reduziert werden.

Variante E1 Um Verbrennungswärme für die Verdampfung nutzbar zu machen, erfordert die Verschaltung mit dem Brennerabgas (E1) die anteilige Verbrennung des produzierten Wasserstoffs. Bei der Elektrolyse treten Wärmeverluste auf, dementsprechend ist eine größere elektrische Energiemenge zuzuführen, als für die reine Wasserdampfseparierung benötigt wird. Zudem ist für die anschließende Verbrennung ein Luftvolumenstrom erforderlich, der Wärme wie in Variante C2 aus dem Integrierten Modul führt. Nach der Verbrennung kann die Verbrennungswärme wiederum nur anteilig unter Einhaltung der minimalen Temperaturdifferenz im Wärmeübertrager verwendet werden. Positiv wirkt sich jedoch aus, dass der per se zu fördernde Gasstrom auf der Brenngasseite Wärme abführt, die bei dieser Verschaltungsvariante verwendet werden kann. Damit liegt der Wirkungsgrad zwischen einer vollständig externen Energiezufuhr für die Verdampfung und einer rein auf der Brenngasseite durchgeführten Wärmerückführung (Variante E3).

Variante E2 Als Wärmequelle für den Verdampfer eignet sich außerdem der Luftvorwärmerabgasstrom. Dabei nimmt der geförderte Luftmengenstrom Wärme vom Integrierten Modul auf und überträgt diese anschließend an den Verdampfer. Um eine Abkühlung des Integrierten Moduls zu vermeiden, wird wie in Verschaltungsvariante C2 der zusätzliche Wärmeverlust über die Heizplatten ausgeglichen. Zu der zusätzlich geförderten Luftmenge kommt die im Stack produzierte Sauerstoffmenge hinzu, die per se gefördert wird. Der Wärmeanteil, den der Sauerstoffstrom aus dem Integrierten Modul abführt, kann bei dieser Verschaltungsvariante zur Vorwärmung verwendet werden. Dadurch liegt der Wirkungsgrad leicht oberhalb von dem einer vollständig externen Energiezufuhr für die Verdampfung.

10.5 Betriebsstrategie des Verdampfers

Im Verdampfer sind nach Kapitel 5.5.2 zwei Heizpatronen verbaut, deren Betriebspunkte die produzierte Dampfmenge beeinflussen. Um eine stabile Verdampfung ohne Mengenfluktuation zu erhalten, müssen die Heizpatronentemperaturen in Abhängigkeit der gewünschten Dampfmenge eingestellt werden. Die dafür notwendigen Heizpatronentemperaturen wurden in Abhängigkeit der Dampfmenge experimentell bestimmt. Dabei steht eine stabile Dampfmenge im Vordergrund, die Dampfaustrittstemperatur liegt bei 200 °C. Die Messdaten sind in ein Polynom übertragen worden, mit dem die jeweilige Heizpatronentemperatur in Abhängigkeit der Wassermenge berechnet werden kann. Aus den experimentellen Ergebnissen sind Betriebsstrategien zur Dampfmengenenerhöhung und zur Dampfmengenreduzierung abgeleitet worden.

Bei einer Dampfmengenreduktion erfolgt zunächst eine Reduzierung der Heizpatronentemperaturen. Die Temperaturen sind so gewählt, dass der Verdampfer die gewünschte Wasserdampfmenge direkt bereitstellt. Die Verdampfung der eintretenden Wassermenge erfolgt dann nicht mehr vollständig, dadurch steigt der Flüssigkeitspegel im Verdampfer an. Nach einer Wartezeit von eineinhalb Minuten wird die eintretende

Wasserdampfmenge auf den neuen Sollwert reduziert. Der Wasserpegel im Verdampfer bleibt anschließend konstant, die eintretende Wassermenge entspricht dann der austretenden Dampfmenge. Zusammengefasst läuft die Reduzierung folgendermaßen ab:

Strategie zur Dampfmengenreduzierung

1. Die Heizpatronentemperaturen werden gemäß der Polynome abgesenkt
2. Wartezeit von eineinhalb Minuten
3. Reduzierung der in den Verdampfer eintretenden Wassermenge

Ist eine größere Dampfmenge erforderlich, wird die Heizpatronentemperatur zunächst auf den Mittelwert zwischen der ursprünglichen Patronentemperatur und der über das Polynom neu berechneten Temperatur angehoben. Dadurch dampft die Wasservorlage im Verdampfer ab. Nach einer Wartezeit von zwei Minuten und 20 Sekunden werden die neue Wassermenge sowie die neue, über das Polynom berechnete finale Heizpatronentemperatur eingestellt. Die Wasserdampfvorlage ändert sich anschließend nicht mehr. Der Verdampfer hat einen stationären Betriebspunkt erreicht, die eintretende Wassermenge entspricht dann der austretenden Wasserdampfmenge.

Strategie zur Dampfmengenerhöhung

1. Die Heizpatronentemperaturen werden auf den Mittelwert zwischen neuer und vorheriger Temperatur gesetzt (gemäß der Polynome erhöht)
2. Wartezeit von zwei Minuten und 20 Sekunden
3. Erhöhung der in den Verdampfer eintretenden Wassermenge
4. Anpassung der Heizpatronentemperatur

10.6 Daten zur Wirtschaftlichkeitsanalyse

Tabelle 10.1 enthält die der Analyse zugrunde gelegten Preise / Kosten der einzelnen Systemkomponenten für die 5 kW-Leistungsklasse.

Tabelle 10.1: Preise/Kosten der einzelnen Komponenten der 5 kW-Leistungsklasse

Komponente	Preis [€]	Status
Kondensator - 2	500	Angebot
Membranpumpe	1.300	Angebot
Ejektor	35	Angebot
Luftvorwärmer	690	Angebot
Brenngasvorwärmer	239	Angebot
Heizplatten	539	Angebot
Luftgebläse	468	Angebot
Speisewasserpumpe	150	Angebot
Verdampfer	650	Angebot
Economiser	347	Angebot
Kondensator - 1	400	Angebot
Seitenkanalverdichter	15.072	Angebot
Stack	2.754	aus [162, S.18-26] berechnet
H2-Kompressor	3.266	Nach Literatur [171]
H2-Tank	5.718	Nach Literatur [158]
Inverter	1.430	Nach Literatur [163]

Die aus der Literatur entnommenen verwendeten Koeffizienten zur Berücksichtigung der Komponentengröße sind in Tabelle 10.2 aufgeführt.

Tabelle 10.2: Die verwendeten Koeffizienten zur Berechnung des Chemical-Engineering-Plant-Cost-Index aus [160, S. 954-960]

Komponente	C_1	C_2	C_3	Z, Einheit
Radialgebläse	3,5391	-0,3533	0,4477	Gasstrom, m ³ /s
Membranpumpe	3,8696	0,3161	0,122	Wellenleistung, kW
Plattenwärmeübertrager	4,6656	-0,1557	0,1547	Fläche, m ²
Verdampfer	2,0829	0,9074	-0,0243	Leistung, kW
Kondensator	4,0336	0,2341	0,0497	Fläche, m ²
Wasserpumpe	3,4771	0,135	0,1438	Wellenleistung, kW
Horizontaler Drucktank	3,5565	0,3776	0,0905	Volumen, m ³

Die Koeffizienten sind in einem definierten Bereich gültig. Bei Abweichung zwischen dem Anwendungsbereich und dem Gültigkeitsbereich erfolgte eine Normierung des Kostenverlaufs auf den Betriebsbereich.

Die berechneten Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit Membranpumpe und die des rSOC-Systems mit Seitenkanalverdichter sind in den nachfolgenden zwei Tabellen aufgeführt.

Tabelle 10.3: Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit Membranpumpe

Stückzahl	CAPEX + fixOPEX [€/a]			LCOE [€/kWh]		
	5kW	50kW	500kW	5kW	50kW	500kW
1	3.694	14.659	107.401	0,366	0,218	0,192
100	1.768	10.424	91.473	0,238	0,190	0,181
1.000	1.099	6.845	61.165	0,193	0,166	0,161
10.000	693	4.567	41.514	0,166	0,151	0,148
100.000	445	3.099	28.617	0,150	0,141	0,139

Tabelle 10.4: Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit Seitenkanalverdichter

Stückzahl	CAPEX + fixOPEX [€/a]			LCOE [€/kWh]		
	5kW	50kW	500kW	5kW	50kW	500kW
1	3.754	14.651	110.174	0,372	0,220	0,195
100	1.788	10.421	92.377	0,241	0,191	0,184
1.000	1.110	6.844	61.680	0,196	0,168	0,163
10.000	700	4.566	41.808	0,169	0,152	0,150
100.000	449	3.099	28.785	0,152	0,143	0,141

10.7 Grundlagen zu dem elektrochemischen Modell

Njodzefon et al. berechnen die vorliegenden Partialdrücke an der Drei-Phasen-Grenze in Abhängigkeit der Partialdrücke im Gasraum nach Kim et al. [172]. Unter der Annahme eines linearen Konzentrationsgradienten und über die Fick'sche Diffusion werden die Partialdrücke an der Drei-Phasen-Grenze berechnet.

$$p_{H_{2,B}}^{TPB} = p_{H_{2,B}} - \frac{R \cdot T \cdot \delta_B}{2 \cdot F \cdot D_{H_2}^{eff}} \cdot j \quad \text{Gl. 10.22}$$

$$p_{H_2O_B}^{TPB} = p_{H_2O_B} + \frac{R \cdot T \cdot \delta_B}{2 \cdot F \cdot D_{H_2O}^{eff}} \cdot j \quad \text{Gl. 10.23}$$

$$pO_{2,L}^{TPB} = pO_{2,L} - \left(\frac{p_{tot} - pO_{2,L}}{p_{tot}} \right) \frac{R \cdot T \cdot \delta_L}{4 \cdot F \cdot D_{O_2}^{eff}} \cdot j \quad \text{Gl. 10.24}$$

Dabei entspricht δ_B der Elektrodendicke der Brenngaselektrode und δ_L der Elektrodendicke der Lufterlektrode. Mit p_{tot} ist der luftseitige Gesamtdruck berücksichtigt. Für Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff entsprechen D_i^{eff} den effektiven Diffusionskoeffizienten, die über die folgenden Gleichungen bestimmt wurden:

$$D_i^{eff} = \frac{\epsilon_{El}}{\tau_{El}} \cdot D_{mol,i} \quad \text{Gl. 10.25}$$

Aus dem Verhältnis von Porosität ϵ_{El} zu Tortuosität τ_{El} und anschließender Multiplikation mit dem molaren Diffusionskoeffizienten $D_{mol,i}$ resultiert der effektive Diffusionskoeffizient, wobei der molare Diffusionskoeffizient aus den Knudsen-Diffusionskoeffizienten $D_{Knudsen,i}$ und dem Gasphasendiffusionskoeffizienten (auch Bulkdiffusionskoeffizient $D_{Bulk,ij}$ genannt) bestimmbar ist [172].

$$\frac{1}{D_{Mol,i}} = \frac{1}{D_{Bulk,ij}} + \frac{1}{D_{Knudsen,i}} \quad \text{Gl. 10.26}$$

Die Elektrodenporengröße liegt in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Teilchen, daher wird an dieser Stelle die Knudsen-Diffusion betrachtet. In Abhängigkeit der Temperatur, der molaren Masse M_i und der Elektrodenporengröße $r_{Pore,El}$ der jeweiligen Komponente erfolgt die Berechnung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten nach Gleichung Gl. 10.27 [173, S. 194].

$$D_{Knudsen,i} = \frac{2}{3} \cdot r_{Pore,El} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad \text{Gl. 10.27}$$

Nach der Chapman-Enskog-Theorie werden die binären Gasphasendiffusionskoeffizienten berechnet [172, 173, S. 119].

$$D_{Bulk,ij} = \frac{1.86 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1.5} \sqrt{M_i^{-1} + M_j^{-1}}}{p_{tot} \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_D} \quad \text{Gl. 10.28}$$

Das dafür erforderliche Kollisionsintegral Ω_D wird über Gleichung Gl. 10.29 bestimmt [173, S. 120, 174, S. 11.6].

$$\Omega_D = \frac{A}{\tau_{ij}^B} + \frac{C}{\exp(D \cdot \tau_{ij})} + \frac{E}{\exp(F \cdot \tau_{ij})} + \frac{G}{\exp(H \cdot \tau_{ij})} \quad \text{Gl. 10.29}$$

Zur Bestimmung des Kollisionsintegrals, sind τ_{ij} und σ_{ij} zu berechnen. Hierfür wird der Lennard-Jones Parameter ϵ_i und die Boltzmann-Konstante k herangezogen. Aus den Werten der einzelnen Komponenten σ_i und σ_j wird der mittlere Kollisionsdurchmesser σ_{ij} berechnet.

$$\tau_{ij} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j}} \quad \text{Gl. 10.30}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}.$$

Gl. 10.31

Die verwendeten Parameter sind aus der Literatur übernommen und in Tabelle 10.5 zusammengefasst [174, S. 11.6, 175]. Außerdem sind in Tabelle 10.6 die in dieser Arbeit verwendeten Modellparameter aufgeführt, die von den verwendeten Zellen abhängen.

Demnach kann die Konzentrationsüberspannung in Abhängigkeit der Zellparameter wie etwa die Porosität, Tortuosität oder Elektrodendicke bestimmt werden. Das verwendete Modell ist somit auch in der Lage, die Auswirkung auf die Konzentrationsüberspannung durch variierende Zellparametern darzustellen.

Tabelle 10.5: Modellparameter zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus [175]

Parameter	Wert	Einheit
R	8,3145	J/molK
F	96485,34	C/mol
M _{H2}	0,002016	kg/mol
M _{H2O}	0,018015	kg/mol
M _{N2}	0,028013	kg/mol
σ _{H2O}	2,641	Å
σ _{H2}	2,827	Å
σ _{N2}	3,798	Å
σ _{O2}	3,467	Å
ε _{H2} /k	59,7	K
ε _{H2O} /k	809,1	K
ε _{N2} /k	71,4	K
ε _{O2} /k	106,7	K
A	1,06036	–
B	0,15610	–
C	0,19300	–
D	0,47635	–
E	1,03587	–
F	1,52996	–
G	1,76474	–
H	3,89411	–

Tabelle 10.6: Übersicht der weiteren verwendeten Modellparameter

Parameter	Wert	Einheit	Quelle
B_{Ohm}	4,1879e12	S K/m ²	[175]
$E_{\text{Act,Ohm}}$	90,31	kJ/mol	[175]
a	-0,1	-	[175]
b	0,33	-	[175]
m	0,22	-	[175]
γ_{Brenn}	1,82527e6 * T	A/cm ²	[175]
γ_{Luft}	1,51556e8 * T	A/cm ²	[175]
$E_{\text{act,Brenn}}$	105,04	kJ/mol	[175]
$E_{\text{act,Luft}}$	139,86	kJ/mol	[175]
α_{Brenn}	0,59	-	[175]
α_{Luft}	0,65	-	[175]
ψ_{Brenn}	0.103	-	Optimierung
ψ_{Luft}	0.093	-	Optimierung
$r_{\text{Pore,Brenn}}$	440e-9	m	Optimierung
$r_{\text{Ppre,Luft}}$	550e-9	m	Optimierung
δ_{Brenn}	1e-3	m	[112]
δ_{Luft}	4e-5	m	[112]

10.8 Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	m ²
A	Querschnittsfläche	m ²
A_0	Präexponentieller Faktor	$\Omega \cdot \text{m}^2$
C	CEPCI-Koeffizient	-
C_p^0	Anschaffungskosten	€
c_p	Wärmekapazität	J/(kg·K)
D	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
d_h	Hydraulischer Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
F	Faraday-Konstante	C/mol
ΔG	Gibbs-Energie	J/mol
H_i	Heizwert	J/mol
H_S	Brennwert	J/mol
h_{kond}	Kondensationsenthalpie	J/mol
h_v	Verdampfungsenthalpie	J/mol

Δh	Enthalpie	J/mol
I	CEPCI	-
I	Elektrische Stromstärke	A
j	Stromdichte	A/cm ²
K	Gleichgewichtskonstante	-
K	Permeabilität des Netzes	m ²
K	Kosten	€
k	Boltzmann-Konstante	J/K
k	Reaktionskonstante	-
k_f	Reaktionskonstante Hinreaktion	-
k_r	Reaktionskonstante Rückreaktion	-
k_2	Nicht-darcyscher Permeabilitätskoeffizient	m
L	Länge	m
l	Länge	m
M	Molare Masse	g/mol
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
Nu	Nußelt-Zahl	-
n	Stoffmenge	mol
n	Stückzahl	-
n_v	Geschwindigkeitsexponent	-
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol/s
P	Leistung	W
P_i	Stoffmengenänderung durch Reaktion	mol/s
P_1	Dimensionslose Temperaturänderung	-
Pe	Péclet-Zahl	-
Pr	Prandtl-Zahl	-
p	Druck / Partialdruck	Pa
Q	Wärmemenge	J
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
R	Universelle Gaskonstante	J/(mol·K)
R_g	Spezifische Gaskonstante	J/(kg·K)
R	Ohmscher Widerstand	Ω
R_1	Wärmekapazitätsstromverhältnis	-
RR	Rezyklier-Rate	-
Re	Reynolds-Zahl	-
r	Radius	m
s	Entropie	J/(mol·K)
s	Wanddicke	m
T	Temperatur	K

t	Zeit	s
U	Spannung	V
U	Umfang	m
u	Nutzungsrate / Konversionsrate	-
u	Geschwindigkeit	m/s
$\ddot{u}$	Überdruck (gegen Umgebungsdruck)	-
V	Volumen	m ³
v	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
w_t	Technische Arbeit	J/mol
x	Stoffmengenanteil	-
x	Dampfgehalt	-
Z	Größenparameter	-
Z	Realgasfaktor	-
z	Stöchiometrie Faktor	-

Griechische Formelzeichen

α	Winkel	°
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)
α	Aktivität	-
α_{El}	Austauschkoeffizient der Elektrode	-
γ	Intermittenzfaktor	-
δ	Dicke der porösen Elektrode	m
ε	Emissionsgrad	-
ε	Kostenreduktionsfaktor	-
η	Dynamische Viskosität	kg/(m·s)
η	Wirkungsgrad	-
κ	Isentropenexponent	-
λ	Luftüberschuss	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	-
ξ	Widerstandsbeiwert	-
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	W/(m ² ·K)
σ_{ij}	Mittlerer Kollisionsdurchmesser	Å
ρ	Dichte	kg/m ³
Ψ	Strömungsreibungsverlustfaktor	-
Ω_D	Kollisionsintegral	-

Indizes

AC	Wechselstrom
Akt	Aktivierungsüberspannung
ASR	Area-Specific-Resistance
avg	gemittelt
B	Brenngasseite
bulk	Bulk
D	Dampf
diff	Diffusor
El	Elektrode
el	Elektrisch
F	Brenngas
F	Flüssig
GGW	Gleichgewicht
ges	Gesamt
Int.	Intern
isen	isentrop
L	Luftseite
leit	Wärmeleitung
m	Mittlere
max	Maximum
mech	Mechanisch
min	Minimum
mix	Mischkammer
mol	Molar
N	Nernst
net	Netto
pat	Heizpatrone
pr	Primär
reakt	Reaktion
S	Dampf
s	Sekundär
strahl	Wärmestrahlung
TPB	Drei-Phasen-Grenze
Trans	Stofftransportlimitierung
th	Thermisch
tn	Thermoneutral
tot	Total
v	Verlust
W	Wand

Z	Zelle
'	Ein
''	Aus
⁰	Standardbedingungen
Δ	Differenz
-	Arithmetisches Mittel

Akronyme

BoP	Parasitärerverbrauch (Balance of Plant)
CAPEX	Investitionsausgaben (Capital Expenditure)
CEPCI	Chemical-Engineering-Plant-Cost-Index
fixOPEX	Feste Betriebskosten (fix Operational Expenditure)
LCOE	Stromgestehungskosten (Levelized Cost of Electricity)
NTU	Number of Transferunits
rSOC	Reversible Festoxidzellen (reversible Solid Oxide Cells)
SOFC	Festoxidbrennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells)
SOE	Festoxidelektrolyseur (Solid Oxide Electrolysis)

10.9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Methodische Vorgehensweise zur Erlangung eines technisch und ökonomisch effizienten rSOC-Systems.....	4
Abbildung 1.2: Gliederung dieser Arbeit mit den Themenschwerpunkten der jeweiligen Kapitel.....	5
Abbildung 2.1: Aufbau einer Festoxidzelle anhand eines SEM-Bilds [19]	8
Abbildung 2.2: Aufbau eines Jülicher Festoxidzellstapels nach [32]	9
Abbildung 2.3: Ablaufende Teilreaktionen im Brennstoffzellenbetrieb	11
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von einer brenngasseitigen Rezyklierschleife	12
Abbildung 2.5: Ablaufende Teilreaktionen im Elektrolysebetrieb	13
Abbildung 2.6: Energiedichte und Spannung in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet mit den Wärmekapazitäten aus [51, S. 392] und den Standardwerten aus [51, S. 389]	14
Abbildung 2.7: Strom-Spannung-Kennlinie des Stacks F1002-165 im reversiblen Betrieb bei einer Betriebstemperatur um 800 °C und einem Wasserstoff/Wasserdampfverhältnis von 1:1	15
Abbildung 3.1 Abgeleiteter Aufbau eines wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellensystems	17
Abbildung 3.2: Abgeleiteter Aufbau eines wasserdampfbetriebenen Elektrolysesystems nach [98, 99, 100]	20
Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines kohlenstoffhaltigen rSOC-Systems nach [64]	23
Abbildung 3.4: Zusammengesetztes Grundfließbild des kohlenstoffbasierten rSOC-Systems nach [117] und [115] ohne Darstellung von interner Wärmeverschtaltung	24
Abbildung 3.5: Grundfließbild des abgeleiteten wasserstoffbasierten rSOC-Systems nach [128, 129]	26
Abbildung 3.6: Aus den Literaturerkenntnissen abgeleitetes Grundfließbild eines wasserstoffbasierten rSOC-Systems.....	28
Abbildung 4.1: Darstellung der Black- und White-Box-Modellstruktur	31
Abbildung 4.2: Mögliche verfahrenstechnische Modellansätze: a.) Rührkesselreaktor b.) Strömungsrohrreaktor	32

Abbildung 4.3: Verfahrenstechnischer Modellaufbau einer Komponente mit zwei Strömungsmedien, die durch einen Festkörper miteinander verbunden sind. Dargestellt ist der Anfang der Komponente, die Kaskaden werden bis zum Komponentenende fortgesetzt. Darunter schematisch dargestellt ist die Annäherung an den idealen Rohrreaktor. Jede Kaskadeneinheit entspricht dabei einem Abschnitt des Rohrreaktors.....	33
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Stoffmengenbilanzierung	34
Abbildung 4.5: Darstellung der Energiebilanz um die Kaskadeneinheit	35
Abbildung 4.6: Positionen der einzelnen Vektoreinträge zu Gl. 4.10.....	37
Abbildung 4.7: Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur nach [43].....	38
Abbildung 4.8: Mögliche auftretende Spannungsverluste von elektrochemischen Zellen [43]	39
Abbildung 4.9: Vollausbildete Temperatur- und Strömungsgrenzschicht bei erzwungener Konvektion in x-Achsenrichtung an einer Wand	42
Abbildung 4.10: Vergleich der erforderlichen Kaskadenanzahl zwischen der integrativen Lösung und der Lösung über den NTU-Ansatz.....	44
Abbildung 4.11: Wärmeübertragung zwischen zwei Platten durch Wärmestrahlung	44
Abbildung 4.12: Wärmeübertragung zwischen zwei Medien mittels Wärmeleitung in der Wand.....	45
Abbildung 4.13: Schematische Darstellung und Druckverteilung eines Ejektors [148]	50
Abbildung 4.14: Massenströme in Abhängigkeit des Primärdrucks. Darstellung der drei Betriebsbereiche des Ejektors [150].....	51
Abbildung 5.1: Draufsicht auf eine Wärmeübertragerplatteneinheit aus dem Integrierten Modul	55
Abbildung 5.2: Einfluss von Gleich- und Gegenstrom auf die Wärmeübertragung .	56
Abbildung 5.3: Gemessene (Punkte) und simulierte (Volllinie) Gasein- und Gasaustrittstemperaturen für unterschiedliche stationäre Betriebspunkte	57
Abbildung 5.4: Messung (Volllinie) und Simulation (gestrichelte Linie) des dynamischen Temperaturverhaltens	58
Abbildung 5.5: Abgleich zwischen dem gemessenen (Punkte) und dem simulierten (Volllinie) Druckverlust.....	58
Abbildung 5.6: Luftseite einer Interkonnektorplatte im Y8-Design. Optisch erkennbar ist das Fensterdesign mit den einzelnen Zellenpositionen. [153]	59

Abbildung 5.7: Experimentell untersuchter Festoxidzellstapel auf Messprüfstand 28 vor der Messreihendurchführung	60
Abbildung 5.8: Temperaturverlauf im SOFC-Betrieb in Strömungsrichtung. Die Temperaturmessungen sind als Symbole und die simulierten Temperaturen als Linie dargestellt.	61
Abbildung 5.9: Temperaturverlauf im SOE-Betrieb in Strömungsrichtung. Die Temperaturmessungen sind als Symbole und die simulierten Temperaturen als Linie dargestellt.	62
Abbildung 5.10: Gegenüberstellung des alten und des neuen Heizplattendesigns ..	63
Abbildung 5.11: Heizplattenmodellstruktur mit rot dargestellter Energiebilanz an der mittleren Kaskadeneinheit.	63
Abbildung 5.12: Aus den experimentellen Untersuchungen berechnete Wirkungsgradkurven des Seitenkanalverdichters.	64
Abbildung 5.13: Validierung des Verdichtermodells anhand der Austrittstemperatur und der Aufnahmeleistung des Seitenkanalverdichters. Die Messergebnisse sind als Symbole und die Simulationsergebnisse als Volllinie dargestellt.	65
Abbildung 5.14: Drückhübe pro Periode in Abhängigkeit der Membranpumpenkopfanzahl.....	66
Abbildung 5.15: Vierköpfige Membranpumpe inklusive der Leistungselektronik.....	66
Abbildung 5.16: Kennfeld der untersuchten zweiköpfigen Membranpumpe.....	67
Abbildung 5.17: Kennfeld der untersuchten vierköpfigen Membranpumpe	68
Abbildung 5.18: Druckpulsation der beiden Membranpumpen bei Voll- und Teillast	69
Abbildung 5.19: Validierung der vierköpfigen Membranpumpe. Die Messergebnisse sind mit Symbolen und die Simulationsergebnisse mit Linien dargestellt.....	70
Abbildung 5.20: Aufbau eines Ejektors mit einen Düsendurchmesser von 1 mm.	71
Abbildung 5.21: Validierung des Ejektormodells. Das Experiment erfolgte mit reinem Wasserstoff; die Messergebnisse sind mit Symbolen und die Simulationsergebnisse als Linie dargestellt.....	72
Abbildung 5.22: Schematische Darstellung der Dampferzeugungseinheit des rSOC-Systems	72
Abbildung 5.23: Exemplarisches Q(T)-Diagramm des Economisers im Gegenstrombetrieb.....	73
Abbildung 5.24: Economiser A auf dem Messprüfstand 52.....	74

Abbildung 5.25: Validierung der simulierten Austrittstemperaturen der beiden Economiser A und B. Die Messergebnisse sind als Symbole und die Simulationsergebnisse als Linien dargestellt.....	75
Abbildung 5.26: Validierung des simulierten Austrittsdampfgehalts der beiden Economiser. Die aus den Messdaten berechneten Dampfgehalte sind als Symbole und die Simulationsergebnisse als Linien dargestellt. Zusätzlich ist die Abweichung des berechneten Dampfgehalts für den großen Economiser B dargestellt. Die Abweichung des kleineren Economisers A liegt im gleichen Bereich.	75
Abbildung 5.27: Konstruierter elektrischer Verdampfer auf dem Messprüfstand 27 (links dargestellt). Die Montage ist rechts dargestellt. Dort ist der innere Aufbau des Verdampfers erkennbar.....	76
Abbildung 5.28: Verdampfermodellstruktur mit rot dargestellter Energiebilanz an der mittleren Kaskadeneinheit.	77
Abbildung 5.29: Geplante Betriebszustände (Dampfmengen) zur Eignungsprüfung	77
Abbildung 5.30: Gegenüberstellung der gemessenen (Volllinie) und der simulierten (gestrichelte Linie) Dampfaustrittsmenge aus dem Verdampfer.....	78
Abbildung 5.31: Prozesskette der Wasserstoffspeichereinheit	79
Abbildung 5.32: Modellierungsansatz des mehrstufigen Verdichters mit Zwischenkühlung. Die verwendete Struktur entspricht dem Vektor-Matrix-Ansatz.....	80
Abbildung 5.33: Katalytischer Nachbrenner vor der Versuchsdurchführung.	80
Abbildung 5.34: Modellstruktur des katalytischen Nachbrenners mit in Rot dargestellten Wärmeströmen, die in die Bilanzierung der mittleren Kaskadeneinheit einfließen.	81
Abbildung 5.35: Validierung der simulierten Austrittstemperatur bei Wasserstoffkonzentrationen bis zu 5 vol.-%.....	82
Abbildung 5.36: Einfluss einer spontanen Wasserstoffzugabe auf die Austrittstemperatur und die Validierung des dynamischen Modellverhaltens.	82
Abbildung 6.1: Gleichgewichts- und Sauerstoffpartialdruck an der Drei-Phasen-Grenze im SOFC-Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, U_F Stack=95 %, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ und $T = 750 \text{ °C}$ nach [43].....	87
Abbildung 6.2 Gleichgewichtsdruck und vorliegender Sauerstoffpartialdruck auf der Brenngasseite mit variierender Stromdichte von $-0,1$ bis -1 A/cm^2 im SOE-Betrieb nach [43].	88
Abbildung 6.3: Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit der Überspannung an der Luftelektrode für unterschiedliche Temperaturen.	89

Abbildung 6.4:	Darstellung des berechneten Delaminationsdrucks bei einem Stack-Dampfnutzungsgrad von 75 % und einer Eintrittskonzentration von $H_2/H_2O = 1/10$ nach [43].....	90
Abbildung 6.5:	Aufbau des Integrierten Moduls für das geplante rSOC-System	91
Abbildung 6.6:	Einfluss von Gleich- und Gegenstrom auf den Temperaturverlauf im Festoxidzellstapel. Für den Gegenstrombetrieb wurde die Brenngasseite gedreht.	92
Abbildung 6.7:	Einfluss des Integrierten Moduls auf die Temperaturverteilungen in den einzelnen Modulkomponenten (oben SOFC, unten SOE)	94
Abbildung 6.8:	Einfluss der Kanalgeometrie auf den Druckverlust des Luftvorwärmers.....	96
Abbildung 6.9:	Einfluss der Kanalgeometrie auf den Druckverlust des Brenngasvorwärmers	98
Abbildung 6.10:	Einfluss einer Massenreduktion an der Interkonnektorplatte auf die Temperaturverteilung im Integrierten Modul. Gestrichelt dargestellt ist der Temperaturverlauf nach der Massenreduktion (links SOFC, rechts SOE).....	99
Abbildung 7.1:	Grundlegender rSOC-Systemaufbau, der nur die Komponenten enthält, die für den Betrieb unabdingbar sind.	102
Abbildung 7.2:	Identifikation von internen Wärmequellen und –senken, die sich auf geeigneten Temperaturniveaus befinden.	103
Abbildung 7.3:	Elektrolysewirkungsgrade der unterschiedlichen Verschaltungsmöglichkeiten nach Abbildung 7.2. Untersuchungsergebnisse a.) Elektrolysewirkungsgrade mit den verschiedenen internen Kühlmöglichkeiten des Kondensators. b.) Elektrolysewirkungsgrade mit internen Wärmezufuhrmöglichkeiten an den Verdampfer.....	104
Abbildung 7.4:	Einbindung der gewählten Verschaltungsvariante in das rSOC-System	105
Abbildung 7.5:	Einbindung der brenngasseitigen Rezyklierschleife in das rSOC-System	106
Abbildung 7.6:	Einfluss der Rezyklierrate auf den Wirkungsgrad mit Seitenkanalverdichter (Volllinie) und mit Membranpumpe (gestrichelte Linie) für unterschiedliche Stack-Brenngasnutzungsraten	108
Abbildung 7.7:	Systemcharakteristiken bei einer Rezyklierrate von 100 % im SOFC-Betrieb mit einer Membranpumpe als Fördereinheit	108

Abbildung 7.8: Teillastverhalten bei einer Rezyklierung mit Gebläse (Volllinien) oder Membranpumpe (gestrichelte Linien) für unterschiedliche Stack-Brenngasnutzungen	109
Abbildung 7.9: Elektrolysewirkungsgrad in Abhängigkeit von der Rezyklierrate für unterschiedliche Stack-Dampfnutzungsraten. Der Seitenkanalverdichter ist über die Volllinien und die Membranpumpe über die gestrichelten Linien dargestellt.	110
Abbildung 7.10: Elektrolysewirkungsgrad mit Seitenkanalverdichter (Volllinie) und mit Membranpumpe (gestrichelte Linie) stromdichteabhängig für unterschiedliche Stack-Dampfnutzungsraten	111
Abbildung 7.11: Oben dargestellt ist die Implementierung der ejektorbasierten Rezyklierschleife in das rSOC-System. Darunter dargestellt sind die durch den Ejektor geförderten Massenströme in Abhängigkeit des vorliegenden Drucks.....	112
Abbildung 7.12: Einfluss von der ejektorbasierten Rezyklierschleife auf den Brennstoffzellenwirkungsgrad bei verschiedenen Stromdichten ...	113
Abbildung 7.13: Einfluss von Rezyklierrate und Stromdichte auf den Brennstoffzellenwirkungsgrad, bei Verwendung einer Rezyklierschleife mit Ejektor.	114
Abbildung 7.14: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Rezyklereinheiten im SOFC-Betrieb.....	116
Abbildung 7.15: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Rezyklereinheiten im SOE-Betrieb	117
Abbildung 7.16: Zu untersuchende dynamische Vorgänge im rSOC-System	119
Abbildung 7.17: Temperaturverlauf während des Anfahrvorgangs	121
Abbildung 7.18: Temperatur- und Zellspannungsverlauf bei Lastwechsel im SOFC-Betrieb.....	122
Abbildung 7.19: Temperatur- und Zellspannungsverlauf bei Lastwechsel im SOE-Betrieb	124
Abbildung 7.20: Darstellung der Umschaltstrategie von SOFC nach SOE	125
Abbildung 7.21: Unmittelbare Auswirkungen des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOFC nach SOE	126
Abbildung 7.22: Langfristige Auswirkung des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOFC nach SOE	126
Abbildung 7.23: Darstellung der Umschaltstrategie von SOE nach SOFC	127

Abbildung 7.24: Unmittelbare Auswirkungen des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOE nach SOFC	128
Abbildung 7.25: Langfristige Auswirkung des Umschaltvorgangs auf die Stacktemperatur und auf die Zellspannung. Bei einem Umschaltvorgang von SOE nach SOFC	128
Abbildung 7.26: Temperatur- und Zellspannungsverlauf im Bereitschaftsbetrieb ausgehend vom SOFC-Betrieb	130
Abbildung 7.27: Temperaturverlauf während des Abschaltvorgangs.....	131
Abbildung 7.28: Kostenaufteilung auf die Einzelkomponenten der betrachteten rSOC-Systeme. Anschaffungskosten: ohne zusätzliche Rezyklierung 16.651 €, mit Ejektor 17.186 €, mit Membranpumpe 18.451 €, mit Seitenkanalverdichter 18.751 €.....	133
Abbildung 7.29: Die auf das Jahr diskontierten Investitionskosten der 5 kW rSOC-Systeme bei 1.000 Einheiten.....	135
Abbildung 7.30: Vergleich der Stromgestehungskosten der 5 kW rSOC-Systeme bei 1.000 Einheiten	136
Abbildung 7.31: Kostensensitivität bei a.) abweichender Betriebsstundenzahl und b.) abweichenden Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems für unterschiedliche 5 kW rSOC-Systeme bei 1.000 Einheiten sowie bei 0,06 €/kWh und 3000h/a SOFC-Betrieb und 1875 h/a SOE-Betrieb	137
Abbildung 7.32: Sensitivität der Stromgestehungskosten für das rSOC-System mit Ejektor in Abhängigkeit der Stückzahl: a.) auf die Betriebsstunden und b.) auf die Stromgestehungskosten des regenerativen Energiesystems.....	138
Abbildung 7.33: Erforderliche Preisdifferenz zwischen Stromgestehungskosten und Stromkosten bei Netzbezug zur Amortisation nach 15 Jahren.....	139
Abbildung 7.34: Amortisationsdauer für das rSOC-System mit Ejektor.....	140

10.10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Bereits realisierte kohlenstoffbasierte SOFC-Systeme mit Auflistung der verwendeten Systemkomponenten nach Abbildung 3.1	19
Tabelle 3.2:	Eckdaten von literaturbekannten SOE-Systemen	21
Tabelle 3.3:	Berechnete kohlenstoffbasierte rSOC-Systeme mit den enthaltenen Komponenten nach Abbildung 3.4	25
Tabelle 3.4:	Publizierte wasserstoffbasierte rSOC-Systeme mit den enthaltenen Komponenten nach Abbildung 3.5	27
Tabelle 4.1:	Koeffizienten der Wagner-Dampfdruckgleichung [145, S. 202]	46
Tabelle 5.1:	Eckdaten des untersuchten Wärmeübertragers	57
Tabelle 5.2:	Eckdaten des untersuchten Festoxidzellstapels	60
Tabelle 5.3:	Eckdaten des konstruierten elektrischen Verdampfers	76
Tabelle 5.4:	Eckdaten des katalytischen Brenners	81
Tabelle 6.1:	Stack-Brenngasnutzungen, oberhalb derer aus thermodynamischer Sicht eine Nickeloxidation auftritt, in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Gaseintrittszusammensetzung (Festoxidzellentemperatur von 750 °C) nach [43].	86
Tabelle 6.2:	Definierter Betriebsbereich der verwendeten Festoxidzellen	90
Tabelle 7.1:	Definierte Betriebsbedingungen des rSOC-Systems. Die Betriebsrandbedingungen des Festoxidzellstapels sind grau hinterlegt.	101
Tabelle 7.2:	Wirkungsgrade der unterschiedlichen rSOC-Systemvarianten mit Economiser	117
Tabelle 7.3:	Zustandspunkte während des Umschaltvorgangs von SOFC nach SOE	125
Tabelle 7.4:	Zustandspunkte während des Umschaltvorgangs von SOE nach SOFC	127
Tabelle 7.5:	Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems ohne zusätzliche Rezyklierung	135
Tabelle 7.6:	Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit ejektorbasierte Rezyklierschleife	136
Tabelle 7.7:	Strompreise ohne Mehrwertsteuer und erstattungsfähige Steuern sowie Abgaben [164]	137

Tabelle 7.8:	Wirkungsgrade der unterschiedlichen rSOC-Systemvarianten	141
Tabelle 10.1:	Preise/Kosten der einzelnen Komponenten der 5 kW-Leistungsklasse.....	161
Tabelle 10.2:	Die verwendeten Koeffizienten zur Berechnung des Chemical-Engineering-Plant-Cost-Index aus [160, S. 954-960]	161
Tabelle 10.3:	Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit Membranpumpe	162
Tabelle 10.4:	Gesamt- und Stromgestehungskosten des rSOC-Systems mit Seitenkanalverdichter.....	162
Tabelle 10.5:	Modellparameter zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus [175]	164
Tabelle 10.6:	Übersicht der weiteren verwendeten Modellparameter	165

10.11 Literaturverzeichnis

1. Piemonte, T., *Emissionszertifikatehandel Analyse aus Perspektive der Umweltökonomik, der internationalen Klimapolitik und des Finanzmarktes*. 1 Online-Ressource.
2. Umweltbundesamt. *Treibhausgasemissionen 2015 im zweiten Jahr in Folge leicht gesunken 2017* [cited 2018 25.01.2018]; Available from: <https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/treibhausgasemissionen-2015-im-zweiten-jahr-in>.
3. *Radiative forcing of climate change expanding the concept and addressing uncertainties* / [E-Book]. 2005, Washington, DC: National Academies Press. xiv, 207 p. : ill., maps (some col.).
4. IPCC, *Climate change 2014 synthesis report*. 2014, Genève: IPCC. 40 S.
5. Hüging, C.B.H. *Vom Mensch gemacht, Der anthropogene Treibhauseffekt*. 2014 [cited 2018 16.01.2018]; Available from: <http://www.bpb.de/gesellschaft/umwelt/klimawandel/38441/anthropogener-treibhauseffekt>.
6. *Paris Agreement*. 2015: United Nations.
7. Wendt, H. and G.H. Vogel, *The Significance of Water Electrolysis in Times of the German "Energiewende"*. Chemie Ingenieur Technik, 2014. **86**(1-2): p. 144-148.
8. Paschotta, R. *Chemische Energiespeicherung*. 2013 21.02.2017 [cited 2018 30.01.2018]; Available from: https://www.energie-lexikon.info/chemische_energiespeicherung.html.
9. Uddin, K., et al., *Techno-economic analysis of the viability of residential photovoltaic systems using lithium-ion batteries for energy storage in the United Kingdom*. Applied Energy, 2017. **206**: p. 12-21.
10. Wendel, C.H., P. Kazempoor, and R.J. Braun, *A thermodynamic approach for selecting operating conditions in the design of reversible solid oxide cell energy systems*. Journal of Power Sources, 2016. **301**: p. 93-104.
11. Nernst, W., *Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen*. Zeitschrift für Elektrochemie, 1899. **6**(2): p. 41-43.
12. Winkler, W., *Brennstoffzellenanlagen*. Engineering online library. 2002, Berlin: Springer. 374 S.
13. Stolten, D., *Fuel cells science and engineering materials, processes, systems and technology*. 2012, Weinheim: Wiley-VCH. 2 vols.
14. Kendall, K. and M. Kendall, *High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century fundamentals, design and applications*. 1 Online-Ressource.
15. Suzuki, M., et al., *High performance solid oxide fuel cell cathode fabricated by electrochemical vapor deposition*. 1994. **141**(7): p. 1928-1931.
16. Steele, B.C.H. and J.-M. Bae, *Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x} (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: II. Role of oxygen exchange and diffusion*. Solid State Ionics, 1998. **106**(3): p. 255-261.
17. The, D., et al., *Microstructural comparison of solid oxide electrolyser cells operated for 6100 h and 9000 h*. Journal of Power Sources, 2015. **275**: p. 901-911.
18. Rinaldi, G., et al., *Strontium Migration at the GDC-YSZ Interface of Solid Oxide Cells in SOFC and SOEC Modes*. 2017. **78**(1): p. 3297-3307.
19. Reprinted from Journal of Power Sources, 275 , D. The, S. Grieshammer, M. Schroeder, M. Martin, M. Al Daroukh, F. Tietz, J. Schefold, A. Brisse, Microstructural comparison of solid oxide electrolyser cells operated for 6100 h and 9000 h/ 3.1. SEM analysis, Page 903, © 2014 Elsevier B.V., with permission from Elsevier.
20. George, R.A., *Status of tubular SOFC field unit demonstrations*. Journal of Power Sources, 2000. **86**(1): p. 134-139.
21. Hassmann, K., *SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach*. 2001. **1**(1): p. 78-84.
22. Van Dielen, V. and J.J.S.S.I. Schoonman, *Thin film techniques for solid oxide fuel cells*. 1992. **57**(1-2): p. 141-145.

23. Vaßen, R., et al., *Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS)*. Surface and Coatings Technology, 2007. **202**(3): p. 499-508.
24. Torrell, M., et al., *Solid oxide fuel cells produced by atmospheric plasma spray technology: Structural and electrochemical characterization*. 2012.
25. Gupta, M., et al., *Electrochemical Performance of Plasma Sprayed Metal Supported Planar Solid Oxide Fuel Cells*. 2016. **163**(9): p. F1059-F1065.
26. Zuo, C., M. Liu, and M. Liu, *Solid Oxide Fuel Cells*. 2012. p. 7-36.
27. Yuan, J., *Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*. 2008, Department of Energy Sciences Lund Institute of Technology (LTH). p. 25.
28. Singhal, S.C., *Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications*. Solid State Ionics, 2002. **152**: p. 405-410.
29. Tsai, T. and S.A. Barnett, *Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers*. Solid State Ionics, 1997. **98**(3): p. 191-196.
30. Weber, A. and E. Ivers-Tiffée, *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*. Journal of Power Sources, 2004. **127**(1-2): p. 273-283.
31. Irvine, J.T.S., *Solid oxide fuel cells: facts and figures past, present and future perspectives for SOFC technologies*. Green energy and technology. 2013, London: Springer. 230 S.
32. Reprinted from Fuel cells, L. Blum, H.-P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L.G.J. (Bert) de Haart, H. Nabelek, W. J. Quadackers, U. Reisgen, M.J. Smith, R. Steinberger-Wilckens, R.W. Steinbrech, F. Tietz and I. C. Vinke, Vol /edition number, Author(s), Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich / The Jülich Solid Oxide Fuel Cell Concept, Page No. 205, © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
33. Minh, N.Q., *Solid oxide fuel cell technology-features and applications*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1-4): p. 271-277.
34. Blum, L., et al., *SOC Development at Forschungszentrum Jülich*. ECS Transactions, 2017. **78**(1): p. 1791-1804.
35. Neidhardt, J., M. Henke, and W.G. Bessler, *Kinetic Modeling of Nickel Oxidation in SOFC Anodes*. Solid Oxide Fuel Cells 12 (Sofc XII), 2011. **35**(1): p. 1621-1629.
36. Young, J.L., et al., *Understanding Nickel Oxidation and Reduction Processes in SOFC Systems*. Solid Oxide Fuel Cells 10 (Sofc-X), Pts 1 and 2, 2007. **7**(1): p. 1511-1519.
37. Stathis, G., et al., *Oxidation and Resulting Mechanical Properties of Ni/8Y2O3-stabilized Zirconia Anode Substrate for Solid-oxide Fuel Cells*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(5): p. 951-958.
38. Fouquet, D., et al., *Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets*. 2003. **9**(1): p. 103-108.
39. Kim, J., et al., *Degradation mechanism of electrolyte and air electrode in solid oxide electrolysis cells operating at high polarization: 2011 Zing International Hydrogen and Fuel Cells Conference: from Nanomaterials to Demonstrators*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(3): p. 1225-1235.
40. Laguna-Bercero, M.A., *Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review*. Journal of Power Sources, 2012. **203**: p. 4-16.
41. Knibbe, R., et al., *Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(8): p. B1209-B1217.
42. Minh, N.Q., *SOFC Operation: Direct Fuel Utilization, Pressurization and Reversibility*. Solid Oxide Fuel Cells 13 (Sofc-Xiii), 2013. **57**(1): p. 197-204.
43. Thenée, P., Betreuer: M.H. Frank and D. Stolten, *Betriebsbereiche für den reversiblen Betrieb von Festoxidzellen unter der Berücksichtigung von Degradationsmechanismen*, Institut für Energie- und Klimaforschung Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3), 2016, RWTH Aachen University
44. Tietz, F., et al., *Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation*. Journal of Power Sources, 2013. **223**: p. 129-135.

45. Graves, C., S.D. Ebbesen, and M. Mogensen, *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability*. Solid State Ionics, 2011. **192**(1): p. 398–403.
46. Laguna-Bercero, M.A., et al., *Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation: Fuel Cells Science & Technology 2010*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(21): p. 8942–8947.
47. Mawdsley, J.R., et al., *Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(9): p. 4198–4207.
48. Graves, C., et al., *Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation*. Nature Materials, 2015. **14**(2): p. 239–244.
49. Godula-Jopek, A., *Hydrogen production by electrolysis*. 2015, Weinheim: Wiley-VCH. 402 S.
50. Winkler, R.H., *Contribution of Evaporator Technology to Electrolysis in Membrane Cells*. Chemie Ingenieur Technik, 1984. **56**(6): p. 490–491.
51. Ruderich, R., *Thermodynamik für Dummies*. 2012: John Wiley & Sons.
52. Mathiesen, B., et al., *Technology data for high temperature solid oxide electrolyser cells, alkali and PEM electrolyzers*. Department of Development and Planning, Aalborg University, 2013: p. 17.
53. Nguyen, V.N., et al., *Long-term tests of a Julich planar short stack with reversible solid oxide cells in both fuel cell and electrolysis modes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(11): p. 4281–4290.
54. Lokurlu, A., et al., *Fuel cells for mobile and stationary applications - cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2003. **28**(7): p. 703–711.
55. Braun, R.J., *Techno-Economic Optimal Design of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Micro-Combined Heat and Power Applications in the US*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2010. **7**(3).
56. Peters, R., et al., *Operation Experience with a 20kW SOFC System*. Fuel Cells, 2014. **14**(3): p. 489–499.
57. e-mobil BW GmbH; Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE; Ministerium für Umwelt, K.u.E.B.-W.M.f.F.u.W.B.-W.M.f.V.u., WASSERSTOFF-INFRASTRUKTUR FÜR EINE NACHHALTIGE MOBILITÄT, e.-m.B.G.L.f.E.u. Brennstoffzellentechnologie, Editor. 2013. p. 94.
58. Peksen, M., et al., *3D transient thermomechanical behaviour of a full scale SOFC short stack*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(10): p. 4099–4107.
59. Mounir, H., et al., *Thermal stress and probability of survival investigation in a multi-bundle integrated-planar solid oxide fuel cells IP-SOFC (integrated-planar solid oxide fuel cell)*. Energy, 2014. **66**: p. 378–386.
60. Cheddie, D. and R. Murray, *Modeling of a Sofc-Gt Hybrid Power Plant with Anode Recycling*. Es2010: Proceedings of Asme 4th International Conference on Energy Sustainability, Vol 2, 2010: p. 11–20.
61. Peksen, M., et al., *3D coupled CFD/FEM modelling and experimental validation of a planar type air pre-heater used in SOFC technology*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(11): p. 6851–6861.
62. Apfel, H., et al., *Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 370–378.
63. Braun, R.J., S.A. Klein, and D.T. Reindl, *Evaluation of system configurations for solid oxide fuel cell-based micro-combined heat and power generators in residential applications*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1290–1305.
64. Wendel, C.H., P. Kazempoor, and R.J. Braun, *Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells: System design and operating conditions*. Journal of Power Sources, 2015. **276**: p. 133–144.
65. Peters, R., et al., *Development and Test of a Solid Oxide Fuel Cell Subsystem with a Low Temperature Anode Off-Gas Recirculation*. 2017. **78**: p. 2489–2495.

66. Dietrich, R.U., et al., *SOFC System Using a Hot Gas Ejector for Offgas Recycling for High Efficient Power Generation from Propane*. Solid Oxide Fuel Cells 13 (Sofc-Xiii), 2013. **57**(1): p. 171-184.
67. Powell, M., et al., *Demonstration of a highly efficient solid oxide fuel cell power system using adiabatic steam reforming and anode gas recirculation*. Journal of Power Sources, 2012. **205**: p. 377-384.
68. Tanaka, Y., et al., *Development of Anode Off-Gas Recycle Blowers for High Efficiency SOFC Systems*. Solid Oxide Fuel Cells 13 (Sofc-Xiii), 2013. **57**(1): p. 443-450.
69. Engelbracht, M., et al., *Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell System with Low Temperature Anode Off-Gas Recirculation*. Journal of the Electrochemical Society, 2015. **162**(9): p. F982-F987.
70. Engelbracht, M., et al., *Comparison of a fuel-driven and steam-driven ejector in solid oxide fuel cell systems with anode off-gas recirculation: Part-load behavior*. Journal of Power Sources, 2015. **277**: p. 251-260.
71. Watanabe, K., et al., *Demonstration of Principle of Electrical Power Generation at High Fuel Utilization Efficiency by an SOFC System with an Anode Recycle Line*. Fuel Cell Seminar 2010, 2011. **30**(1): p. 151-155.
72. Zhu, Y.H., et al., *Fuel ejector design and simulation model for anodic recirculation SOFC system*. Journal of Power Sources, 2007. **173**(1): p. 437-449.
73. Kazempoor, P., V. Dorer, and A. Weber, *Modelling and evaluation of building integrated SOFC systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(20): p. 13241-13249.
74. Ferrari, M.L., et al., *Influence of the anodic recirculation transient behaviour on the SOFC hybrid system performance*. Journal of Power Sources, 2005. **149**: p. 22-32.
75. Marsano, F., L. Magistri, and A.F. Massardo, *Ejector performance influence on a solid oxide fuel cell anodic recirculation system*. Journal of Power Sources, 2004. **129**(2): p. 216-228.
76. Genc, O., S. Toros, and B. Timurkutluk, *Determination of optimum ejector operating pressures for anodic recirculation in SOFC systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(31): p. 20249-20259.
77. Engelbracht, M.F.A., *Design eines hocheffizienten Festoxid-Brennstoffzellensystems mit integrierter Schutzgaserzeugung*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 346. 2016, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. 190 Seiten.
78. Peters, R., et al., *Efficiency analysis of a hydrogen-fueled solid oxide fuel cell system with anode off-gas recirculation*. Journal of Power Sources, 2016. **328**: p. 105-113.
79. Kobayashi, Y., et al., *Start-Up Characteristics of Segmented-In-Series Tubular SOFC Power Modules Improved by Catalytic Combustion at Cathodes*. Fuel Cells, 2014. **14**(6): p. 1028-1035.
80. Pianko-Oprych, P. and Z. Jaworski, *Numerical investigation of a novel burner to combust anode exhaust gases of SOFC stacks*. Polish Journal of Chemical Technology, 2017. **19**(3): p. 20-26.
81. Sarioglan, A., et al., *A 5 kW(t) catalytic burner for PEM fuel cells: Effect of fuel type, fuel content and fuel loads on the capacity of the catalytic burner*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(21): p. 11855-11860.
82. Sterner, M. and I. Stadler, *Energiespeicher Bedarf, Technologien, Integration*. 2014, Berlin: Springer Vieweg. 748 S.
83. Mai, A., et al., *Hexis' SOFC System Galileo 1000 N - Lab and Field Test Experiences*. Solid Oxide Fuel Cells 13 (Sofc-Xiii), 2013. **57**(1): p. 73-80.
84. AG, H. *Die Daten von Galileo auf einen Blick*. [cited 2018 21.04.2018]; Available from: <http://www.hexis.com/de/systemdaten>.
85. (CFCL), C.F.C.L. *BlueGEN*. [cited 2018 05.06.2018]; Available from: [http://www.cfcl.com.au/Assets/Files/BlueGen_Brochure\(ENG_GER\)_Mar-09.pdf](http://www.cfcl.com.au/Assets/Files/BlueGen_Brochure(ENG_GER)_Mar-09.pdf).
86. Bloomenergy. *Energy Server 5*. [cited 2018 05.06.2018]; Available from: <https://www.bloomenergy.com/sites/default/files/es5-300kw-datasheet.pdf>.
87. Leah, R., et al., *Low-Cost, REDOX-Stable, Low-Temperature SOFC Developed by Ceres Power for Multiple Applications: Latest Development Update*. Solid Oxide Fuel Cells 13 (Sofc-Xiii), 2013. **57**(1): p. 461-470.

88. Zhu, B., et al., *Innovative low temperature SOFCs and advanced materials*. Journal of Power Sources, 2003. **118**(1): p. 47-53.
89. Blum, L., et al., *SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Julich*. Journal of the Electrochemical Society, 2015. **162**(10): p. F1199-F1205.
90. Fang, Q.P., et al., *SOFC stack performance under high fuel utilization*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(2): p. 1128-1136.
91. Leonide, A., Y. Apel, and E. Ivers-Tiffée, *SOFC modeling and parameter identification by means of impedance spectroscopy*. ECS Transactions, 2009. **19**(20): p. 81-109.
92. Stempien, J.P., Q. Sun, and S.H. Chan, *Performance of power generation extension system based on solid-oxide electrolyzer cells under various design conditions*. Energy, 2013. **55**: p. 647-657.
93. Sun, X.F., et al., *Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(22): p. 17101-17110.
94. Quandt, K.H., *Hochtemperatur Elektrolyse von Wasserdampf (HOT ELLY)*. Forschungsbericht, Bundesministerium für Forschung und Technologie. 1984, Eggenstein-Leopoldshafen. 105 S.
95. GmbH, s., *SUNFIRE LIEFERT LEISTUNGSFÄHIGSTES DAMPF-ELEKTROLYSE-MODUL DER WELT AN SALZGITTER FLACHSTAHL*. 2017, sunfire GmbH: sunfire GmbH Web Page www.sunfire.de.
96. Foit, S.R., et al., *Power-to-Syngas – eine Schlüsseltechnologie für die Umstellung des Energiesystems?* Angewandte Chemie, 2017. **129**(20): p. 5488-5498.
97. Simbeck, D. and H. Johnson. *World gasification survey: Industry trends and developments*. in *Proc. of Gasification Technologies Conference 2001*. 2001.
98. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.Y.C. Leung, *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(9): p. 2337-2354.
99. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.C. Leung, *Energy and exergy analysis of hydrogen production by solid oxide steam electrolyzer plant*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(18): p. 4648-4660.
100. Peters, R., et al., *Influence of operating parameters on overall system efficiencies using solid oxide electrolysis technology*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(22): p. 7103-7113.
101. Hansen, J.B., *Solid oxide electrolysis - a key enabling technology for sustainable energy scenarios*. Faraday Discussions, 2015. **182**: p. 9-48.
102. Harvego, E.A., J.E. O'Brien, and M.G. McKellar, *System Evaluation and Life-Cycle Cost Analysis of a Commercial-Scale High-Temperature Electrolysis Hydrogen Production Plant*. International Mechanical Engineering Congress and Exposition - 2012, Vol 6, Pts a and B, 2013: p. 875-884.
103. Kurzweil, P. and O. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*. Lehrbuch. XIX, 579 Seiten.
104. Sherif, S.A., F. Barbir, and T. Nejat Veziroglu, *Hydrogen Economy*, in *Handbook of hydrogen energy*, S.A. Sherif, et al., Editors. 2014, CRC Press New York, NY, USA.: p. 1-16.
105. Moller, A. and C.J.E.T. Niehorster, *Optimierung des Gasbezugs durch Rohrspeicher*. 2003. **53**(6): p. 370-374.
106. Crotogino, F. and R. Hamelmann. *Wasserstoff-Speicherung in Salzkavernen zur Glättung des Windstromangebots*. in *Symposium zur Nutzung regenerativer Energiequellen und Wasserstofftechnik*. 2007.
107. Villalonga, S., et al. *Composite 700 bar-vessel for on-board compressed gaseous hydrogen storage*. in *Proc. of 17th International Conference on Composite Materials, Edinburgh, UK*. 2009.
108. GmbH, s. *SUNFIRE-HYLINK*. [cited 2018 16.05.2018]; Available from: <http://www.sunfire.de/en/products-and-technology/sunfire-hylink>.

109. Harvego, E.A., J.E. O'Brien, and M.G. McKellar, *System Evaluations and Life-Cycle Cost Analyses for High-Temperature Electrolysis Hydrogen Production Facilities*. 2012, Idaho National Laboratory (INL): <https://www.osti.gov/biblio/1047199>. p. 57.
110. Harvego, E.A., J.E. O'Brien, and M.G. McKellar. *System evaluation and life-cycle cost analysis of a commercial-scale high-temperature electrolysis hydrogen production plant*. in *ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2012. American Society of Mechanical Engineers: p. 875-884.
111. Shimada, H., et al., *High steam utilization operation with high current density in solid oxide electrolysis cells*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016. **124**(3): p. 213-217.
112. Fang, Q., L. Blum, and N.H. Menzler, *Performance and Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Stack*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(8): p. F907-F912.
113. Sun, X., et al., *Life Time Performance Characterization of Solid Oxide Electrolysis Cells for Hydrogen Production*. Electrochemical Society. Meeting Abstracts (Online), 2015. **MA2015-03**(1).
114. Blum, L., et al., *Overview on the Julich SOFC Development Status*. Solid Oxide Fuel Cells 13 (Sofc-Xiii), 2013. **57**(1): p. 23-33.
115. Wendel, C.H. and R.J. Braun, *Design and techno-economic analysis of high efficiency reversible solid oxide cell systems for distributed energy storage*. Applied Energy, 2016. **172**: p. 118-131.
116. Bierschenk, D.M., et al., *A Proposed Method for High Efficiency Electrical Energy Storage Using Solid Oxide Cells*. Solid Oxide Fuel Cells 12 (Sofc Xii), 2011. **35**(1): p. 2969-2978.
117. Mottaghizadeh, P., et al., *Process modeling of a reversible solid oxide cell (r-SOC) energy storage system utilizing commercially available SOC reactor*. Energy Conversion and Management, 2017. **142**: p. 477-493.
118. Jensen, S.H., et al., *Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO₂ and CH₄*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(8): p. 2471-2479.
119. Wendel, C.H., et al., *Modeling and experimental performance of an intermediate temperature reversible solid oxide cell for high-efficiency, distributed-scale electrical energy storage*. Journal of Power Sources, 2015. **283**: p. 329-342.
120. Wendel, C.H., P. Kazempoor, and R.J. Braun, *Operating Conditions and System Considerations for a Reversible Solid Oxide Cell System for Electrical Energy Storage*. Proceedings of the Asme 12th Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, 2014, 2014: p. V001T02A004.
121. Kazempoor, P., C.H. Wendel, and R.J. Braun, *Pressurized Regenerative Solid Oxide Cells for Electrical Energy Storage*. Stationary and Large-Scale Electrical Energy Storage Systems 3, 2014. **58**(37): p. 45-54.
122. Zalba, B., et al., *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**(3): p. 251-283.
123. Mills, G.A. and F.W. Steffgen, *Catalytic Methanation*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1973. **8**(2): p. 159-210.
124. Zhang, X.Y., et al., *Durability evaluation of reversible solid oxide cells*. Journal of Power Sources, 2013. **242**: p. 566-574.
125. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.C. Leung, *A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 460-466.
126. Minh, N.Q., *Development of Reversible Solid Oxide Fuel Cells (RSOFCs) and Stacks*. Solid Oxide Fuel Cells 12 (Sofc Xii), 2011. **35**(1): p. 2897-2904.
127. Soloveichik, G.L., *Regenerative Fuel Cells for Energy Storage*. Proceedings of the Ieee, 2014. **102**(6): p. 964-975.
128. Milewski, J., M. Wolowicz, and J. Lewandowski, *Comparison of SOE/SOFC system configurations for a peak hydrogen power plant*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(5): p. 3498-3509.
129. Bents, D.J., *High temperature solid oxide regenerative fuel cell for solar photovoltaic energy storage*. 1987.

130. Schwarze, K., *Green Industrial Hydrogen via Reversible High - Temperature Electrolysis*, in *ECS Meetings – SOFC-XV: 15th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells 2017*: Hollywood - Florida (USA).
131. Akikur, R.K., et al., *Performance analysis of a co-generation system using solar energy and SOFC technology*. Energy Conversion and Management, 2014. **79**: p. 415-430.
132. Bove, R., *Modeling solid oxide fuel cells methods, procedures and techniques*. Fuel Cells and Hydrogen Energy. 2008, Dordrecht: Springer. 395 S.
133. Marra, D., et al., *Models for solid oxide fuel cell systems exploitation of models hierarchy for industrial design of control and diagnosis strategies*. Green energy and technology. 154 Seiten.
134. Fogler, H.S., *Elements of chemical reaction engineering [E-Book]*. Fifth edition. ed. Prentice Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. 2016, Boston: Prentice Hall. 1 online resource (1 volume) : illustrations.
135. Baerns, M., *Technische Chemie*. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. XXIV, 733 S.
136. Behr, A., D.W. Agar, and J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*. 2010, Heidelberg, Neckar: Spektrum Akademischer Verlag. Online-Ressource.
137. Emig, G. and E. Klemm, *Technische Chemie Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 5., aktual. und erg. Aufl. ed. 2005, Berlin: Springer. Online-Ressource.
138. Njodzefon, J.C., et al., *Electrochemical Modeling of the Current-Voltage Characteristics of an SOFC in Fuel Cell and Electrolyzer Operation Modes*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(4): p. F313-F323.
139. Latscha, H.P., H.A. Klein, and M. Mutz, *Allgemeine Chemie*. 10. vollständig überarb. Aufl. ed. Chemie-Basiswissen. 2011, Berlin: Springer. Online-Ressource.
140. Barin, I. and G. Platzki, *Thermochemical data of pure substances*. Third ed. 1995, Weinheim Basel etc.: VCH. 2 vols.
141. Dieckmann, R., Betreuer: *Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel*, 1984, Universität Hannover
142. Stehlík, K.B., *Zur Degradation von oxidkeramischen Brennstoffzellen: Techn. Univ., Diss.-- München*, 2009. 1. Aufl. ed. Energietechnik. 2010, München: Verl. Dr. Hut. 130.
143. Nehter, P., *A high fuel utilizing solid oxide fuel cell cycle with regard to the formation of nickel oxide and power density*. Journal of Power Sources, 2007. **164**(1): p. 252–259.
144. *VDI-Wärmeatlas [E-Book]*. 10., bearb. u.erw. Aufl. ed. 2006, Berlin: Springer. Getr. Pag.
145. Baehr, H.D. and S. Kabelac, *Thermodynamik Grundlagen und technische Anwendungen*. 14. aktual. Aufl. ed. Springer-Lehrbuch. 2009, Berlin: Springer. Online-Ressource.
146. Glenn, B., *The Darcy-Weisbach Equation*. 2000, Oklahoma State University.
147. Baehr, H.D. and K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*. 7., neu bearb. Aufl. ed. 2010, Berlin: Springer. Online-Ressource.
148. Reprinted from Journal of Power Sources, 173/1, Yinhai Zhu, Wenjian Cai, Changyun Wen, Yanzhong Li, Fuel ejector design and simulation model for anodic recirculation SOFC system / Governing equations, Page No. 439, © 2007 Elsevier B.V., with permission from Elsevier.
149. Nouri, M.A., Betreuer: M.H. Frank and D. Stolten, *Design of an ejector for off-gas recirculation in reversible Solid Oxide Cells (rSOC)*, Institute of Energy and Climate Research Electrochemical Process Engineering (IEK-3), 2017, RWTH Aachen University
150. Reprinted from Journal of Power Sources, 277, Maximilian Engelbracht, Roland Peters, Ludger Blum, Detlef Stolten, Comparison of a fuel-driven and steam-driven ejector in solid oxide fuel cell systems with anode off-gas recirculation: Part-load behavior / Ejector model specification, Page No. 252, © 2014 Elsevier B.V., with permission from Elsevier.
151. Glenn Research Center. *Isentropic Flow*. 2015 [cited 2018 11.01.2018]; Available from: <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/isentrop.html>.
152. Stolten, D. and B. Emonts, *Hydrogen science and engineering materials, processes, systems and technology*. 2 Bände (XL, 1137 Seiten).
153. Republished with permission of Electrochemical Society, Inc, from SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich, L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, L. G. J. de Haart, J.

- Malzbender, N. Margaritis, N. H. Menzler, Ro. Peters, 162 (10), © 2015]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.
154. Eifler, W., *Küttner Kolbenmaschinen*. 7., neu bearb. Aufl. ed. Studium. 2009, Wiesbaden: Vieweg + Teubner. Online-Ressource.
 155. Schulz, H., *Strahlpumpen*, in *Die Pumpen: Arbeitsweise Berechnung Konstruktion*. 1977, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 447-479.
 156. Margaritis, N., et al., *Status of Light Weight Cassette Design of SOFC*. ECS Transactions, 2015. **68**(1): p. 209-220.
 157. Hayashi, K., et al., *Progress on SOFC Power Generation Module and System Developed by NTT, SPP and THG*. Solid Oxide Fuel Cells 12 (Sofc Xii), 2011. **35**(1): p. 121-126.
 158. ENERGY, O.o.E.E.R. *Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan*. 2015 [cited 2018 10.03.2018]; Available from: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-22>.
 159. Rokni, M., *Thermodynamic analysis of SOFC (solid oxide fuel cell)-Stirling hybrid plants using alternative fuels*. Energy, 2013. **61**: p. 87-97.
 160. Turton, R., et al., *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, Fourth Edition*. 4 ed. 2012: Prentice Hall.
 161. AG, C. *Wechselkurs Eur/Dollar*. 2018 [cited 2018 24.05.2018]; Available from: http://www.moneysam.de/diagramm/euro/usdollar/all.htm?currency_code2=¤cy_avg1=0¤cy_avg2=0.
 162. Contini, V., et al. *Manufacturing Cost Analyses of Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications*. 2017 [cited 2018 28.06.2018]; 46]. Available from: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_bop_workshop_contini.pdf.
 163. *Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 kW Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications*, in *DOE Contract No. DE-EE0005250*, B.M. Institute, Editor. 2016.
 164. *Energiestatistik - Preise Elektrizität für Industrieabnehmer und Haushalte 2017S1*. 2017, Statistisches Amt der Europäischen Union (EUROSTAT): <http://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/database>.
 165. Pöhler, F. *Pumpspeicher -Kraftwerke (PSW)*. 2015 [cited 2018 29.04.2018]; Available from: https://www.energie-innovativ.de/fileadmin/user_upload/energie_innovativ/Energiedialog/Dokumente/2015-01-10-Pumpspeicher-Kraftwerke-Poehler.pdf.
 166. Tjarks, G., Betreuer: *PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen*, Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, 2017, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag RWTH Aachen University
 167. Kast, W., *Adsorption aus der Gasphase : ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren* / Werner Kast. 1988: Weinheim [u.a.] VCH 1988.
 168. Ichikawa, M., *Organic liquid carriers for hydrogen storage*. Solid-State Hydrogen Storage: Materials and Chemistry, 2008: p. 500-532.
 169. Teichmann, D., et al., *Energy storage in residential and commercial buildings via Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(10): p. 9044-9054.
 170. Reuß, M., et al., *Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model*. Applied Energy, 2017. **200**: p. 290-302.
 171. Yang, C. and J. Ogden, *Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(2): p. 268-286.
 172. Kim, J.-W., *Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(1): p. 69.
 173. Cussler, E.L., *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. 3. ed., 4. printing ed. 2011, Cambridge: Cambridge Univ. Press. 631.

-
174. Poling, B.E., J.M. Prausnitz, and J.P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*. 5. ed., internat. ed. ed. McGraw-Hill international editions Chemical engineering series. 2001, New York, NY: McGraw-Hill.
 175. Njodzefon, J.-C., et al., *Electrochemical Modeling of the Current-Voltage Characteristics of an SOFC in Fuel Cell and Electrolyzer Operation Modes*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(4): p. F313-F323.

Danksagung

Allen voran danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Detlef Stolten, Institutsleiter des IEK-3, für die Ermöglichung und Betreuung dieser für die Energiewende interessanten Forschungsarbeit. Herrn Prof. Viktor Scherer von der Ruhr-Universität Bochum gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats. Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danke ich Herrn Prof. Peter Jeschke.

Herrn Prof. Ludger Blum, Leiter der Abteilung Festoxidbrennstoffzelle am IEK-3, danke ich für die sehr gute fachliche Unterstützung und für die schöne Zeit in seiner Abteilung. Großer Dank gilt Roland Peters, Gruppenleiter der Festoxidzellen-Systemtechnik, für die überragende Unterstützung während meiner Promotion. Die tiefen fachlichen Diskussionen waren mir stets eine außerordentlich große Hilfe. Robert Deja und Van Nhu Nguyen danke ich ebenfalls für die vielen fachlichen Gespräche. Wilfried Tiedemann, Rabah Lehekal und Ingo Hoven danke ich für ihre tatkräftige und schnelle Unterstützung bei der Planung und dem Aufbau der Teststände für die durchgeführten experimentellen Untersuchungen.

Philipp Thenée, Amin Nouri, Maximilian Genenger und Alina Jia Xiaolin danke ich für die hilfreiche Unterstützung, durch ihre wissenschaftlichen Arbeiten, in diesem Forschungsbereich. Die Betreuung dieser Arbeiten hat mir immer sehr viel Freude bereitet.

Den Kollegen aus der Festoxidzellen-Stackgruppe: Dr. Jingping Fang, Ute de Haart, Dr. David Kennouche, Dr. Dominik Schäfer und Yulin Yan danke ich für die hilfreichen Diskussionen auf der Zellebene.

Allen Doktoranden des IEK-3 danke ich für den gegenseitigen fachlichen Austausch und die schöne Zeit am Institut. Fabian Scheepers, Philipp Jehnichen, Philipp Irmscher, Philipp Heuser, Yanpeng Suo, Marco Schleutker, Sayed Saba und Anne Schulz danke ich darüber hinaus noch für die schönen gemeinsamen Stunden neben dem Institut.

Matthias Klaucke und Marvin Räder danke ich für ihre jahrelange Freundschaft. Klaus Koglin und meiner verlobten Marie-Christin Hammers danke ich von ganzen Herzen für ihre Unterstützung und ihr Verständnis. Besonderer Dank gilt meiner Mutter, Heidemarie Frank, die mir bereits mein ganzes Leben über stets zur Seite stand und so die Promotion überhaupt für mich erst ermöglichte. Deshalb widme ich meiner Mutter diese Arbeit.

Band / Volume 462

Entwicklung von großflächigen PECVD-Prozessen zur kontrollierten, homogenen Abscheidung dünner Siliziumschichten für die Photovoltaik

B. O. Grootenk (2019), 154 pp

ISBN: 978-3-95806-402-7

Band / Volume 463

Simulation of Transport Processes through an Asymmetric Gas Separation Membrane

U. V. Unije (2019), xiv, 101 pp

ISBN: 978-3-95806-403-4

Band / Volume 464

Development, calibration and deployment of an airborne chemical ionization mass spectrometer for trace gas measurements

T. Khattatov (2019), 14, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-404-1

Band / Volume 465

IEK-3 Report 2019

Maßgeschneiderte Energieumwandlung für nachhaltige Kraftstoffe

D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2019), 171 pp

ISBN: 978-3-95806-410-2

Band / Volume 466

Initialinfrastruktur für Wasserstoffmobilität auf Basis von Flotten

F. Grüger (2019), V, 209 pp

ISBN: 978-3-95806-413-3

Band / Volume 467

Techno-ökonomische Analyse alternativer Wasserstoffinfrastruktur

M. E. Reuß (2019), 205 pp

ISBN: 978-3-95806-414-0

Band / Volume 468

Study on a miniaturized satellite payload for atmospheric temperature measurements

J. Liu (2019), 153 pp

ISBN: 978-3-95806-415-7

Band / Volume 469

Partitioning Water Vapor Fluxes by the Use of Their Water Stable Isotopologues: From the Lab to the Field

M. E. Quade (2019), XVI, 113 pp

ISBN: 978-3-95806-417-1

Band / Volume 470

**Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen
mittels thermischer Spritzverfahren**

T. Kalfhaus (2019), VI, 126, XXX pp

ISBN: 978-3-95806-418-8

Band / Volume 471

**Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische
Faserverbundwerkstoffe**

C. S. Gatzert (2019), II, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-422-5

Band / Volume 472

**Coatings for Metallic Bipolar Plates in High-Temperature
Polymer Electrolyte Fuel Cells**

R. Li (2019), II, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-425-6

Band / Volume 473

**Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und
Sauerstoffträgersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der
Biomassevergasung**

M. Ma (2019), VII, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-426-3

Band / Volume 474

**Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und
Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-
Brennstoffzelle**

B. Wienk-Borgert (2019), IV, 141 pp

ISBN: 978-3-95806-428-7

Band / Volume 475

Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

M. H. Frank (2019), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-430-0

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.wzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 475
ISBN 978-3-95806-430-0