

Erneuerbare Energien und Energieeffizienz
Renewable Energies and Energy Efficiency
Band 12 / Vol. 12

Herausgegeben von / Edited by
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schmid, Universität Kassel

Björn Eide

Regelung und Optimierung eines Brennstoffzellensystems
für die Hausenergieversorgung

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Elektrotechnik/Informatik der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schmid
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Vajen

Tag der mündlichen Prüfung

10. Juni 2008

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

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2008
ISBN print: 978-3-89958-696-1
ISBN online: 978-3-89958-697-8
URN: urn:nbn:de:0002-6976

© 2009, kassel university press GmbH, Kassel
www.upress.uni-kassel.de

Umschlaggestaltung: Grafik Design Jörg Batschi, Kassel
Druckerei: Unidruckerei, Universität Kassel
Printed in Germany

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner dreijährigen Tätigkeit als Doktorand in der Forschung und Vorausbildung der *Robert Bosch GmbH* in Gerlingen bei Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schmid, Fachgebiet Rationelle Energiewandlung des Instituts für Elektrische Energietechnik der Universität Kassel, für die gute wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. Klaus Vajen, Fachgebiet Solar- und Anlagentechnik des Instituts für Thermische Energietechnik der Universität Kassel, für die Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Gesine Arends für die gute Betreuung seitens der *Robert Bosch GmbH*. Bei Herrn Wilhelm Amrhein bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe bei den etlichen Fehlersuchen am Teststand. Den Studenten Karsten Hunger, Vincent Orliange, Jörg Wilhelm und Michael Breinfeld spreche ich besonderen Dank für die wertvolle und gute Arbeit im Rahmen von Praktika und Diplomarbeiten aus. Außerdem danke ich meinem Vorgänger Peter Riegger, den Kollegen Uwe Clement, Frederik Dech, Michael Grähn und Wolfgang Volz sowie dem Rest der Gruppe für zukünftige Systeme der Gebäudetechnik CR/AE31 und der Abteilung CR/ARC für die gute technische und moralische Unterstützung während der drei Jahre.

Ferner bedanke ich mich bei Claudia Erdt, der Sekretärin des Fachgebiets Rationelle Energiewandlung, für die stets gute Unterstützung bei allen organisatorischen Angelegenheiten.

Großer Dank gilt Irene Scharschunski und Mark Müller sowie meiner Familie, insbesondere meiner Mutter, Sabine Eide, die mich alle während der gesamten Arbeit in jeder Hinsicht unterstützt haben.

München, im April 2009

Björn Eide

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Nomenklatur	iii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle.....	5
2.2 Gasaufbereitung	11
2.2.1 Dampfreformierung	12
2.2.2 Shift-Reaktion	14
2.2.3 Selektive Oxidation.....	15
2.3 Wärmeintegration und Wärmeauskopplung	16
2.4 Systemwirkungsgrade und Stromkennzahl	17
2.5 Stand der Technik.....	19
3 Aufbau des Brennstoffzellensystems	21
3.1 Gasaufbereitung und Anodenabgasrückführung	23
3.2 Brennstoffzellenstapel und Wechselrichter	27
3.3 Kühlkreis und Wärmeauskopplung	28
3.4 Systemsteuerung.....	29
4 Modellbildung und Simulation	33
4.1 Dynamische Modelle der Systemkomponenten	34
4.1.1 Dampfreformer und Shift-Stufe	35
4.1.2 Anodenabgasrückführung und Reformerbrenner	40

4.1.3	Reformatkühlung und selektive Oxidation	41
4.1.4	Brennstoffzellenstapel	43
4.1.5	Kühlkreis und Nutzwärmekreis	45
4.2	Validierung der Modelle	47
4.2.1	Dampfreformer und Shift-Stufe	47
4.2.2	Kühlkreis und Nutzwärmekreis	49
4.3	Simulationen mit dem Systemmodell	50
4.3.1	Optimierung der Kühlkreisverschaltung	51
4.3.2	Reduzierung der Temperaturspreizung des Brennstoffzellenstapels durch Kühlwasserrückführung	53
4.3.3	Einfluss der Anodenabgasrückführung auf die Reformertemperatur	55
4.3.4	Wirkungsgradabhängigkeiten	57
5	Steuerung und Regelung	63
5.1	Komponenten und Subsysteme	63
5.1.1	Steuerung und Regelung der Medienzuführungen	65
5.1.2	Steuerung und Regelung der Stoffstromverhältnisse	65
5.1.3	Temperaturregelungen	70
5.2	Stromgeführte Systemregelung	74
5.3	Konzept der wärmegeführten Regelung	76
6	Versuchsergebnisse und Diskussion	79
6.1	Anfahrvorgang des Systems	80
6.2	Temperaturregelungen	82
6.3	Stromgeführter Lastwechsel	83
6.4	Kennlinien des Brennstoffzellenstapels	85
6.5	Systemwirkungsgrade und Stromkennzahl	87
7	Zusammenfassung und Ausblick	91
7.1	Zusammenfassung	91
7.2	Ausblick	93
	Literatur und Quellen	95

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Wert / Einheit
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
AB	Airbleedanteil	$[-]$
c	spezifische Wärmekapazität von Feststoffen	$[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$
c_p	spezifische isobare Wärmekapazität von Fluiden	$[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$
$c_{p,m}$	molare isobare Wärmekapazität von Fluiden	$[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
C	Umsatz (engl.: Conversion)	$[-]$
F	Faraday-Konstante	96485 $[\text{C}/\text{mol}]$
G	Kapitel 2: molare Gibbs'sche freie Enthalpie	$[\text{J}/\text{mol}]$
	Kapitel 5: Übertragungsfunktion	
GNG	Gasnutzungsgrad oder H_2 -Nutzung	$[-]$
H	molare Enthalpie	$[\text{J}/\text{mol}]$
H_u	unterer molarer Heizwert	$[\text{J}/\text{mol}]$
k	Wärmedurchgangszahl	$[\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})]$
K	Anzahl der chemischen Elemente	$[-]$
I	elektrischer Strom	$[\text{A}]$
m	Masse	$[\text{kg}]$
M	Molmasse	$[\text{kg}/\text{mol}]$
n_{Zellen}	Anzahl der Zellen im Brennstoffzellenstapel	$[-]$
$\dot{n}$	Molenstrom	$[\text{mol}/\text{s}]$
N	Anzahl der chemischen Verbindungen	$[-]$

Symbol	Bedeutung	Wert / Einheit
T	Temperatur	[K]
p	Druck	[Pa]
P	Leistung	[W]
$\dot{Q}$	Wärmestrom (in Diagrammen: Qdot)	[W]
R	universelle Gaskonstante	8,3145 [J/(mol·K)]
R/B	Verhältnis von Methanheizleistung des Reformers zur Brennerleistung	[-]
s	komplexe Variable	
S	molare Entropie	[J/(mol·K)]
S/C	Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff (engl.: Steam to Carbon Ratio)	[-]
t	Zeit	[s]
U	elektrische Spannung	[V]
V_m^{Norm}	Molvolumen im Normzustand	22,414 [l/mol]
$\dot{V}$	Normvolumenstrom (in Diagrammen: Vdot)	[l/min]
y	Molanteil in der Gasphase	[-]

Griechische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
Δ	Differenz	
η	Wirkungsgrad	[-]
ϑ	Temperatur	[°C]
λ	Verhältnis von tatsächlicher zur stöchiometrischen Stoffmenge	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Wärmestrahlungskoeffizient	[W/(m ² ·K ⁴)]

Abkürzungen, Begriffe und Indizes

Bezeichnung	Bedeutung
0	bei Standardbedingungen ($\vartheta^0 = 25^\circ\text{C}$, $p^0 = 101325 \text{ Pa}$)
AB	geringer Luftstrom (engl.: Airbleed)
AC	Wechselstrom (engl.: Alternating Current)
AGR	Anodenabgasrückführung
AI	Analoger Eingang (engl.: Analog Input)
Ano	Anode
AO	Analoger Ausgang (engl.: Analog Output)
AOG	Anoden-Offgas oder Anodenabgas/-restgas
aus	Austritt
berechn	Wert wird berechnet statt gemessen
BHKW	Blockheizkraftwerk (BZ-BHKW = BZ-System)
Bre	Reformerbrenner
BZ	Brennstoffzelle
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DC	Gleichstrom (engl.: Direct Current)
DI	Digitaler Eingang (engl.: Digital Input)
DI-Wasser	deionisiertes Wasser
DO	Digitaler Ausgang (engl.: Digital Output)
E	Edukt
e ⁻	Elektron
ein	Eintritt
el	elektrisch
fl	flüssig
Frisch	Frischgas: dem Reformerbrenner frisch zudosiertes Methan, also ohne Anodenabgas
GA	Gasaufbereitung
g	dampf- / gasförmig
Gas	Gasstrom, z.B. Edukt-, Produkt- oder Rauchgasstrom
ges	gesamt
H ⁺	Proton
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
Hot	Hot Spot: heißeste Zone im Reformer, unterteilt von 1 bis 3
Hül,inn	innere Hülle der integrierten Reformer-Shift-Stufe

Bezeichnung	Bedeutung
Hül,auß	äußere Hülle der integrierten Reformer-Shift-Stufe
<i>i</i>	Index für Wärmeströme: E, KK, Luft, P, R, RG, Verl, WÜ
I/O	Eingang/Ausgang (engl.: Input/Output)
ist	Istwert
<i>j</i>	Index für Gasbestandteile: CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O _g , N ₂ , O ₂
Kat	Kathode
Komp	Komponente: BZ, Hot, Hül, Ref, SelOx, Shift, Verd, WÜT
max	maximal
M-File	MATLAB [®] -Programm
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl.: Membrane Electrode Assembly)
MFM	Massenflussmesser
MFR	Massenflussregler
Mess	Messung
Misch	Gasgemisch
MSR	Messung, Steuerung und Regelung
N ₂	Stickstoff
Norm	bei Normbedingungen ($\vartheta^{\text{Norm}} = 0^\circ\text{C}$, $p^{\text{Norm}} = 101325 \text{ Pa}$)
Nutz	Nutzwärmekreislauf
Kühl	Kühlkreislauf
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
O ₂	Sauerstoff
Offgas	siehe AOG
P	Produktgas oder Reformatgas
PI-Regler	Regler mit einem Proportional- und einem Integralanteil
R	Kapitel 4: Reaktion Kapitel 5: Regler
Ref	Reformer
rev	reversibel
RG	Rauchgas
RS-232	Serielle Schnittstelle
Rücklauf	in das BZ-BHKW eintretender kalter Nutzwärmestrom
S	Strecke
SA	Störgrößenaufschaltung
Satt	Sättigung
SelOx	Selektive CO-Oxidation (engl.: PrOx, Preferential Oxidation)

Bezeichnung	Bedeutung
Shift	Wasser-Gas-Shift
Sim	Simulation
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell)
soll	Sollwert
Stapel	Serielle Verschaltung mehrerer Brennstoffzellen (engl.: Stack)
stell	Stellgröße
stöch	stöchiometrisch
td	thermodynamisch
therm	thermisch
tr	trocken
U	Umgebung
V	Verdampfung
Verd	Verdampfer
Verl	Verlust
VI	LabVIEW™-Programm (Virtuelles Instrument)
Vorlauf	aus dem BZ-BHKW austretender warmer Nutzwärmestrom
WL	Wärmeleitung
WR	Wechselrichter
WS	Wärmestrahlung
WÜ	Wärmeübergang
WÜT	Wärmeübertrager
Z	Störung

Kapitel 1

Einleitung

Die Erforschung und Entwicklung neuer Technologien zur effizienteren Energiewandlung gewinnt durch steigende Energiekosten sowie durch die Absicht die CO₂-Emissionen zu reduzieren zunehmend an Bedeutung.

Ein Ansatz dabei ist die Energieversorgung privater Haushalte¹ durch kleine Blockheizkraftwerke (Mini-BHKW). Diese kompakten, dezentralen Anlagen beruhen auf dem Prinzip der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK), also der Nutzung der bei der Stromerzeugung entstehenden Wärme. Durch den Einsatz dieser kleinen KWK-Anlagen in Einfamilienhäusern² können aufgrund geringerer Übertragungs- und Verteilungsverluste sowie der gleichzeitigen Nutzung von Strom und Wärme Primärenergieeinsparungen erreicht werden. Zudem können wirtschaftlich günstige Randbedingungen zu Kosteneinsparungen für den Betreiber führen.

Insbesondere bei der Nutzung von Brennstoffzellen (BZ) als Mini-BHKW können durch die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie theoretisch hohe elektrische Wirkungsgrade erzielt werden. In der Praxis wird dies allerdings durch Verluste bei der Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas und durch Peripherieverluste relativiert. Verglichen mit konventionellen

¹ Auf private Haushalte entfallen in Deutschland knapp 30 % des Endenergieverbrauchs [AGE06].

² Einfamilienhäuser stellen neben Eigentumswohnungen den potenziell größten Markt dar.

BHKWs auf Basis von Wärmekraftmaschinen liegen die wesentlichen Vorteile von BHKWs mit Brennstoffzellen im Teillastwirkungsgrad, im großen Modulationsbereich sowie in der bedarfsgerechten Dimensionierung der Leistungsgröße.

Beim Vergleich mit der getrennten Energiewandlung durch Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerke zur Stromerzeugung und durch moderne Brennwertkessel zur Wärmeerzeugung wird der hohe Anspruch an den elektrischen Wirkungsgrad und vor allem an den Gesamtnutzungsgrad eines BZ-Systems zur Energieversorgung deutlich [RIE03]. Systeme für Einfamilienhäuser im Leistungsbereich von 1 kW elektrisch stellen zusätzlich eine besondere Herausforderung hinsichtlich der Primärenergieausnutzung dar. Wesentliches Potenzial ist neben der Optimierung der Hauptkomponenten BZ-Stapel, Gasaufbereitung und Wechselrichter in der Verbesserung der Systemintegration und der Systemsteuerung zu sehen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Steuerung und Regelung sowie die Optimierung der Systemintegration und des Gesamtnutzungsgrades eines BZ-Systems für den Einsatz in Einfamilienhäusern. Dazu wird aufbauend auf der Systemauslegung und dem Aufbau eines BZ-Subsystems einschließlich der Wärmeauskopplung in [RIE03] im ersten Schritt die Gasaufbereitung mit dem Ziel einer energetisch optimalen Systemintegration eingebunden. Beschrieben wird der Aufbau der Laborversion des BZ-Systems in Kapitel 3. Zur Optimierung des Betriebsverhaltens und des Gesamtnutzungsgrades wird in Kapitel 4 ein dynamisches Systemmodell erstellt. Dieses wird anhand von Messungen am aufgebauten BZ-System validiert und es werden Simulationen durchgeführt. Die Entwicklung der Steuerungs- und Regelungsstruktur zur Konstanthaltung von Betriebsparametern in Kapitel 5 erfolgt teilweise mit Hilfe des dynamischen Systemmodells. In Kapitel 6 wird die in der Systemsteuerung implementierte Steuerungs- und Regelungsstruktur durch dynamische Messungen validiert. Des Weiteren werden in Kapitel 6 Versuchsergebnisse aus sowohl stationären sowie dynamischen Messungen zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens diskutiert. Zunächst aber werden in Kapitel 2 die Grundlagen eines BZ-Systems für die Hausenergieversorgung erläutert und der Stand der Technik vorgestellt.

Die Arbeit steht in Zusammenhang mit einem vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) geförderten Forschungsprojekt und wurde in Zusammenarbeit mit externen Projektpartnern in der Forschung und Vorentwicklung der *Robert Bosch GmbH* durchgeführt.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Technik

Verglichen mit konventioneller Stromerzeugung weisen Brennstoffzellen grundsätzlich höhere Wirkungsgrade auf, da die Energiewandlung nicht wie bei Wärmekraftmaschinen über den Umweg der Wärmeenergie geschieht. Der thermodynamische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle η_{td}^{BZ} folgt aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG bezogen auf die Reaktionsenthalpie ΔH und lässt sich auch durch die Temperatur T sowie den Entropiezuwachs ΔS der Reaktion ausdrücken [KOR96]:

$$\eta_{td}^{BZ} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2.1)$$

Im Gegensatz zum für Wärmekraftmaschinen geltenden Carnot-Wirkungsgrad sinkt der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle mit steigender Betriebstemperatur und unterschreitet erst ab einer Temperatur von ca. 900°C den Carnot-Wirkungsgrad, wie in Abb. 2.1 dargestellt³. Daraus wird das Potenzial der

³ Um eine bessere Vergleichbarkeit mit konventionellen Prozessen der Energietechnik zu ermöglichen, werden Wirkungsgrade stets auf den unteren Heizwert H_u bezogen.

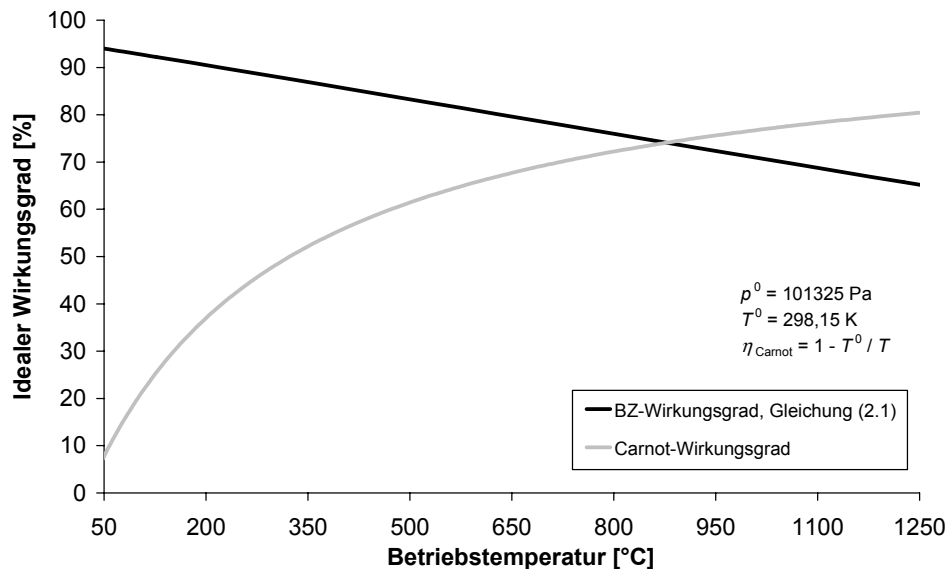


Abb. 2.1: Vergleich des thermodynamischen Wirkungsgrades einer H_2 - O_2 -Brennstoffzelle mit dem Carnot-Wirkungsgrad für Wärmekraftmaschinen in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur

Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen vor allem im Niedertemperaturbereich wie bei der Hausenergieversorgung deutlich.

Ein BZ-System für die Hausenergieversorgung besteht grundsätzlich aus einer Gasaufbereitung, einem BZ-Stapel und einem Wechselrichter. In Abb. 2.2 ist ein System auf Basis von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen dargestellt. Die Gasaufbereitung erzeugt aus Erdgas ein wasserstoffreiches Gas. Durch Verstromung des Wasserstoffs liefert der BZ-Stapel einen Gleichstrom, der durch den Wechselrichter in einen Wechselstrom umgewandelt und ins elektrische Netz eingespeist wird. Zur Erhöhung des Systemwirkungsgrades wird das Anodenabgas⁴ aus dem BZ-Stapel in den Brenner der Gasaufbereitung zurückgeführt. Der Betrieb des Systems findet bei Atmosphärendruck statt.

Das System wird parallel zum Netz betrieben, wobei die elektrische Nettoleistung des hier betrachteten Systems bei 1 kW liegt. Dies entspricht ungefähr der doppelten Grundlast eines Einfamilienhauses, wodurch ein Großteil des Eigenbedarfs an elektrischer Leistung gedeckt wird. Unter der Berücksichtigung, dass gleichzeitig die Wärme entweder durch direkten Verbrauch oder durch Speicherung abgenommen werden muss, siehe Abschnitt 2.3, wird mit der Leistung von 1 kW der größte wirtschaftliche Nutzen erzielt [WIT06].

⁴ Im Anodenabgas sind je nach Gasnutzungsgrad der Brennstoffzellen noch 20 % oder mehr der erzeugten Wasserstoffmenge aus der Gasaufbereitung enthalten.

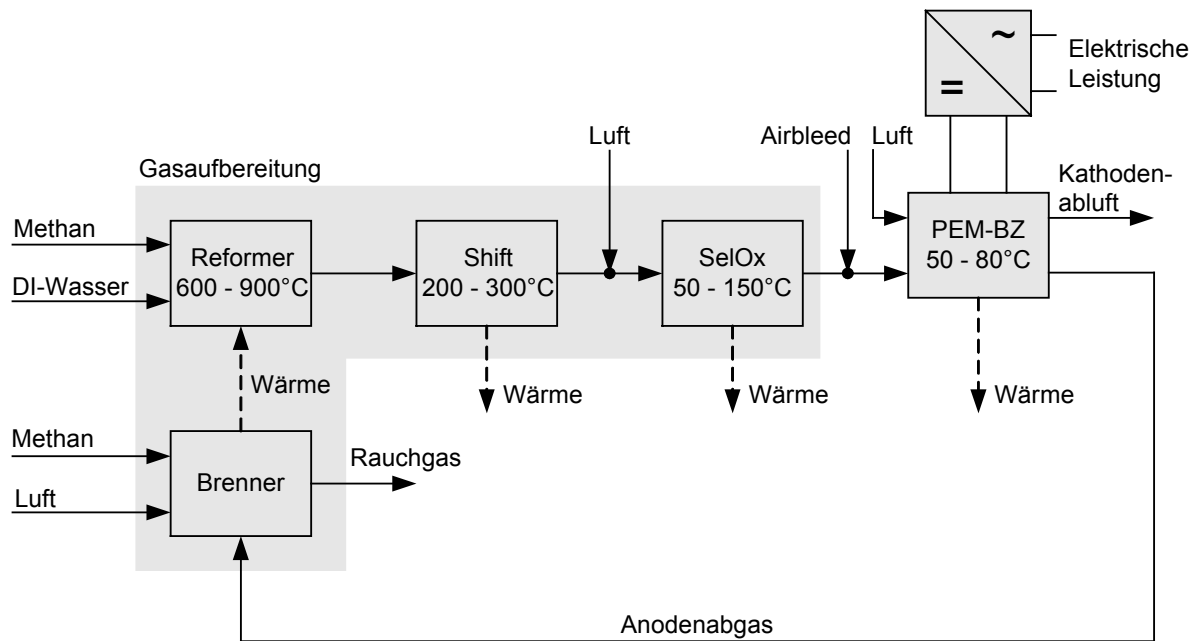


Abb. 2.2: Prinzip eines PEM-BZ-Systems für die Hausenergieversorgung

Die Wärme muss an verschiedenen Stellen im System abgeführt werden und wird zum Teil als Nutzwärme bereitgestellt. Um aufgrund des zeitlich unterschiedlichen Bedarfs an Strom und Wärme die Laufzeit des Systems zu erhöhen sowie die Trägheit der Wärmebereitstellung des Systems auszugleichen, wird in der Regel ein Wärmespeicher verwendet. Für zusätzliche thermische Leistung wird das System durch eine Therme ergänzt. Beides wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet. Details hierzu sind in [BÖH04] und [VET05] zu finden.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle und der Gasaufbereitungsstufen auf Basis der Dampfreformierung erläutert. Ferner wird auf die Wärmeintegration und -auskopplung eingegangen und es werden die wesentlichen Wirkungsgrade definiert. Abschließend folgt eine Übersicht über den Stand der Technik erdgasbetriebener BZ-Systeme für die Hausenergieversorgung.

2.1 Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Stromerzeuger, der chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie umwandelt. Im Gegensatz zu Batterien werden die Reaktanden der Brennstoffzelle kontinuierlich zugeführt [LED01], die somit einen kontinuierlichen Gleichstrom liefert.

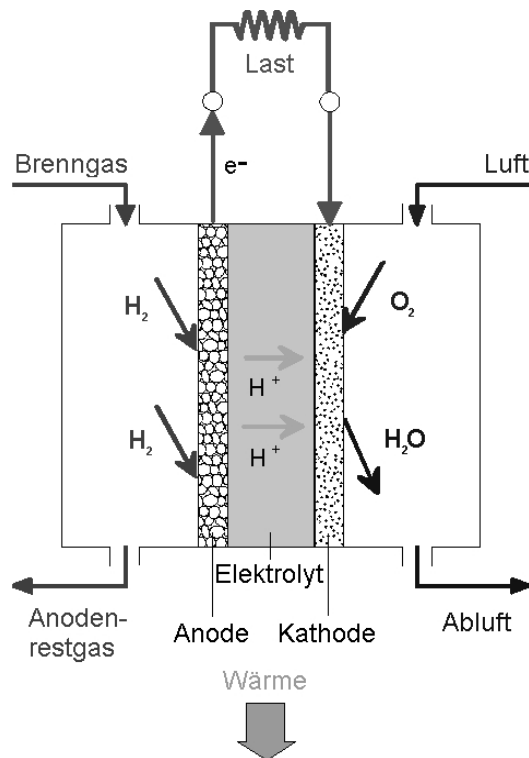


Abb. 2.3: Prinzip einer PEM-Brennstoffzelle [ARE00]

Für die Hausenergieversorgung werden zurzeit vor allem die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) sowie die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) betrachtet. Die PEM-Brennstoffzelle gehört zur Gruppe der Niedertemperatur-Brennstoffzellen und eignet sich, anders als die SOFC, eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, sowohl für stationäre als auch für Antriebsanwendungen, wodurch ihr das größere Kostensenkungspotenzial zugeschrieben wird [LED01].

Die Vorteile der PEM-Brennstoffzelle gegenüber anderen BZ-Typen liegen in ihrer hohen Leistungsdichte, der Möglichkeit des Betriebs mit Umgebungsluft und dem festen Elektrolyten, wodurch dieser weder verbraucht wird, noch Korrosion durch selbigen stattfindet. Außerdem sprechen die hohe Dynamik sowie das prinzipiell gute Kaltstartverhalten und die niedrige Arbeitstemperatur von 50 bis 80°C für die PEM-Brennstoffzelle, wobei für die Wärmeauskoppelung nur der Bereich über 70°C interessant ist. Diese Vorteile werden allerdings bei Betrieb mit Reformat durch die Dynamik und die Aufheizzeit derzeitig verfügbarer Reformersysteme relativiert.

Das Prinzip einer PEM-Brennstoffzelle ist in Abb. 2.3 dargestellt. Der Anodenseite wird Wasserstoff bzw. ein wasserstoffreiches Gas und der Kathodenseite Luftsauerstoff zugeführt, wodurch sich eine Potenzialdifferenz zwischen Anode und Kathode einstellt. Getrieben von dieser Differenz wird der

Wasserstoff H_2 an der Anode oxidiert, es erfolgt also die Aufspaltung in Protonen H^+ und Elektronen e^- :



Die Membran zwischen Anode und Kathode hat zum einen die Aufgabe den Protonentransport von der Anode zur Kathode zu gewährleisten. Dabei ist die Protonenleitfähigkeit stark abhängig von der Feuchte der Membran, was anodenseitig ein feuchtes Gas erfordert. Des Weiteren ist die Gasdichtheit der Membran wichtig, um eine direkte Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu unterbinden. Ebenso bedeutsam ist die elektrische Isolierfähigkeit der Membran, da der Elektronenfluss über die äußere Last geschehen soll um dort elektrische Arbeit zu verrichten. Das flüssige Produktwasser entsteht bei der PEM-Brennstoffzelle auf der Kathodenseite und verdampft, falls die Kathodenluft nicht gesättigt ist. Dadurch ist eine zusätzliche Luftbefeuchtung meist überflüssig. Die Reduktion, also die Elektronenaufnahme des Sauerstoffs O_2 sowie die Verbindung mit den Protonen H^+ auf der Kathodenseite gibt folgende Gleichung wieder:



Die Bruttoreaktion der Brennstoffzelle, die sich aus der Summe der Reaktionsgleichungen (2.2) und (2.3) ergibt, ist die bekannte Knallgasreaktion⁵:

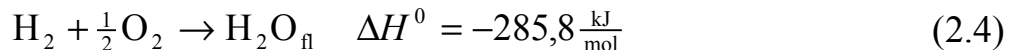


Abb. 2.4 zeigt eine typische Spannungs-Stromdichte-Kennlinie (U - I -Kennlinie) mit den verschiedenen Überspannungsanteilen⁶. Die Potenzialdifferenz zwischen der theoretisch maximal erreichbaren Spannung, der Heizwertspannung von 1,481 V, und der reversiblen Standardspannung U_{rev}^0 von 1,229 V ist auf den Entropiezuwachs durch die Reaktion zurückzuführen. Die reversible Spannung bei Betriebsbedingungen U_{rev} hängt von der Temperatur T sowie den Partialdrücken der Reaktanden p_{H_2} und p_{O_2} ab und liegt beim hier betrachteten

⁵ Für die Berechnung der Zellspannung wird von flüssigem Produktwasser ausgegangen. Da das Wasser aber anschließend verdampft, wird für die Energiebilanz des BZ-Stapels in Gleichung (4.21) der untere Heizwert verwendet: $H_u = -\Delta H^0 = 241,8 \text{ kJ/mol}$

⁶ Als Überspannung bezeichnet man die Differenz zwischen der theoretischen und der tatsächlichen Zellspannung. Die Überspannung ist also ein Verlust und wird in Wärme umgesetzt.

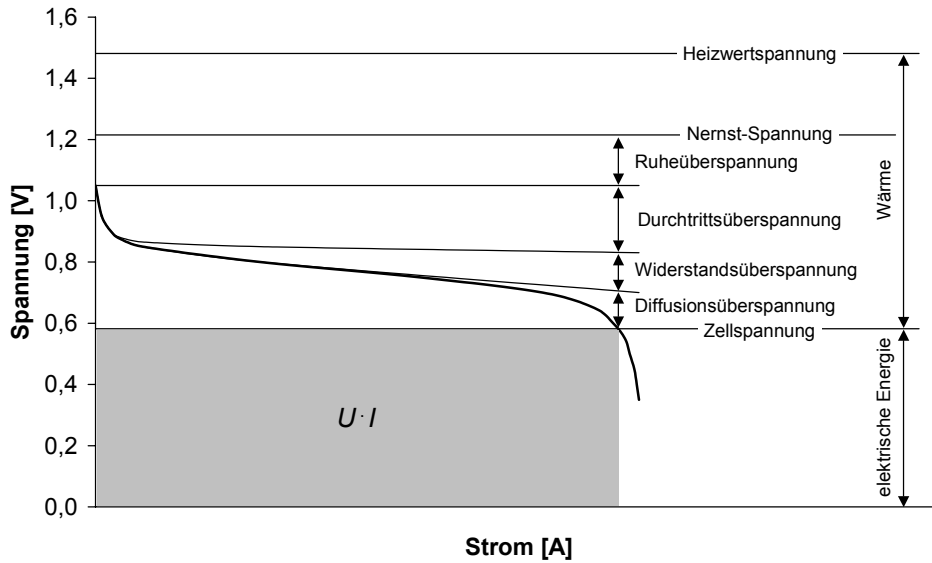


Abb. 2.4: Zusammensetzung der U - I -Kennlinie aus den verschiedenen Überspannungen (der hier aus Zwecken der Darstellung gewählte Betriebspunkt am Ende der U - I -Kennlinie entspricht nicht dem typischen Arbeitsbereich einer Brennstoffzelle, der im linearen Bereich der Kennlinie liegt)

System⁷ mit 1,215 V unterhalb der Standardspannung. Diese Spannung, auch Nernst-Spannung genannt, lässt sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung nach [LAR00] bestimmen:

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2.5)$$

Hierbei sind F die Faraday-Konstante und p^0 der Standarddruck. Der Temperatureinfluss auf die Nernst-Spannung im für PEM-Brennstoffzellen relevanten Temperaturbereich von 50 bis 80°C kann bei einer Variation von weniger als 2 mV vernachlässigt werden. Bei einer Erhöhung des Betriebsdrucks auf der Anoden- sowie auf der Kathodenseite von 100 auf 200 kPa ergibt sich eine um 15 mV höhere Spannung. Somit kann bei Betrieb mit Atmosphärendruck der Druckeinfluss auf die Spannung der Brennstoffzelle ebenfalls vernachlässigt werden. Der Einfluss der Sauerstoff- sowie der H_2 -Konzentration auf die Nernst-Spannung ist ebenso vernachlässigbar. Bei der Verwendung von reinem Sauerstoff anstatt Luftsauerstoff mit 21 Mol-% ergibt sich eine um knapp

⁷ Betriebsbedingungen: Temperatur 70°C, Atmosphärendruck, 21 Mol-% O_2 , 75 Mol-% H_2

12 mV höhere Spannung. Die Erhöhung der H_2 -Konzentration von 75 Mol-% bei Reformat auf 100 Mol-% führt zu einer um 4 mV höheren Spannung.

Der Unterschied zwischen der Nernst-Spannung und der tatsächlich gemessenen Ruhespannung ist zum einen auf eine nichtideale Membran zurückzuführen, die sowohl in geringen Mengen Wasserstoff von der Anode zur Kathode durchlässt als auch eine geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt, was zu internen Strömen führt [LAR00]. Weitere Ursachen sind die gleichzeitige Reduktion von Sauerstoff und die Oxidation von Platin auf der Kathodenseite sowie Verunreinigungen in den Eduktgasen [LED01]. Die resultierende Potenzialdifferenz wird als Ruheüberspannung bezeichnet.

Bei kleinen Stromdichten dominiert die Durchtrittsüberspannung, auch Aktivierungsüberspannung genannt, wobei diese an der Kathode überwiegt. Die Ursache für die Überspannung ist der Durchtritt der Ladungen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, wo sich eine elektrische Doppelschicht ausbildet [SCH02].

Mit steigender Stromdichte nimmt die Widerstandsüberspannung, verursacht durch die ohmschen Verluste, zu. Dies führt zu einem nahezu linearen Abfall im Arbeitsbereich der Kennlinie. Bei großen Stromdichten sorgt die Diffusionsüberspannung als Folge von Stofftransportbegrenzungen für einen starken Abfall der Kennlinie [LED01]. Das Produkt aus Spannung U^{BZ} und Strom I^{BZ} ergibt die elektrische Leistung $P_{\text{el}}^{\text{BZ}}$ einer Brennstoffzelle:

$$P_{\text{el}}^{\text{BZ}} = U^{\text{BZ}} \cdot I^{\text{BZ}} \quad (2.6)$$

Bei Betriebsspannungen von unter einem Volt und einer in der Regel begrenzten zur Verfügung stehenden Fläche ergibt sich die Notwendigkeit mehrere Brennstoffzellen zu einem BZ-Stapel (engl.: Stack) in Reihe zu schalten, um die erforderliche Leistung zu erreichen. Somit wird auch die zur Verfügung stehende Klemmenspannung erhöht und kann so den direkten Antrieb von z.B. Peripherieaggregaten ermöglichen. Solch eine Reihenschaltung ist allerdings mit zusätzlichen Verlusten verbunden, wie z.B. den ohmschen Verlusten der Bipolarplatten. Die Bipolarplatten verbinden die einzelnen Zellen elektrisch und dienen außerdem der Gasverteilung und der Kühlung des Stapels.

Die Beziehung zwischen der stöchiometrisch benötigten Wasserstoffmenge $\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ, stoch}}$ eines BZ-Stapels und dem elektrischen Strom I^{BZ} ergibt sich aus der Anzahl der an der Reaktion pro H_2 -Molekül beteiligten Elektronen, siehe Gleichung (2.2), aus der Anzahl der Brennstoffzellen im Stapel n_{Zellen} und der Faraday-Konstanten F :

$$\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} = \frac{I^{\text{BZ}} \cdot n_{\text{Zellen}}}{2 \cdot F} \quad (2.7)$$

Der Wirkungsgrad eines BZ-Stapels η^{BZ} entspricht der elektrischen Leistung $P_{\text{el}}^{\text{BZ}}$, Gleichung (2.6), bezogen auf den genutzten Wasserstoff $\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}}$, Gleichung (2.7), multipliziert mit dem unteren Heizwert $H_{\text{u,H}_2}$. Aufgrund der Proportionalität zwischen genutztem Wasserstoff und Strom ist der BZ-Wirkungsgrad direkt proportional zur Gesamtspannung U^{BZ} des Stapels:

$$\eta^{\text{BZ}} = \frac{P_{\text{el}}^{\text{BZ}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \cdot H_{\text{u,H}_2}} = \frac{2 \cdot F \cdot U^{\text{BZ}}}{n_{\text{Zellen}} \cdot H_{\text{u,H}_2}} \quad (2.8)$$

Weitere wesentliche Kennzahlen eines BZ-Stapels sind die Luftzahl $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{BZ}}$ sowie der H_2 -Überschuss $\lambda_{\text{H}_2}^{\text{BZ}}$ bzw. der Kehrwert bekannt als H_2 -Nutzung oder als Gasnutzungsgrad GNG . Beide Werte geben das Verhältnis von tatsächlich zugeführter Luftsauerstoff- $\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{BZ,Kat,ein}}$ bzw. H_2 -Menge $\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano,ein}}$ zur stöchiometrisch benötigten Menge $\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{BZ,stöch}}$ bzw. $\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}}$ an⁸:

$$\lambda_{\text{Luft}}^{\text{BZ}} = \frac{\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{BZ,Kat,ein}}}{\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{BZ,stöch}}} = \frac{0,21 \cdot \dot{n}_{\text{Luft}}^{\text{BZ,Kat,ein}}}{0,5 \cdot \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}}} \quad (2.9)$$

$$\lambda_{\text{H}_2}^{\text{BZ}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano,ein}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}}} = \frac{1}{GNG} \quad (2.10)$$

Zur Abfuhr der Wärme aus dem BZ-Stapel befinden sich Kühlkanäle in den Bipolarplatten, die bei KWK-Anwendungen mit Wasser⁹ durchströmt werden. Wichtig ist die Verwendung von deionisiertem Wasser (DI-Wasser), also elektrisch nicht leitendem Kühlwasser, zur Vermeidung eines Kurzschlusses, da über das Wasser die unterschiedlichen Potenziale der einzelnen Brennstoffzellen miteinander verbunden sind.

Für den Betrieb mit Reformat werden die Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) der Brennstoffzelle speziell für die zu erwartende Gaszu-

⁸ Für die Zusammensetzung von Luft wird stets von 21 Mol-% O_2 und 79 Mol-% N_2 ausgegangen.

⁹ Der BZ-Stapel wird zum Zweck der anschließenden Nutzung der ausgekoppelten Wärme mit Wasser gekühlt. Bei anderen BZ-Anwendungen wird auch Luftkühlung eingesetzt.

sammensetzung angepasst, um den negativen Einflüssen von Gasverdünnung¹⁰ und im Reformat bis zu 50 ppm enthaltenem Rest-CO¹¹ auf die BZ-Leistung entgegenzuwirken. Zudem wird in der Regel während des Reformatbetriebs dem Reformat ein geringer Luftstrom (engl.: Airbleed) zudosiert, um auf der Katalysatoroberfläche der BZ-Anode adsorbiertes Kohlenmonoxid zu oxidieren. Die Größenordnung des beigemischten Luftstroms liegt zwischen 1 und 5 % des trockenen Reformatstroms [JIM05], [SMO03]. Dabei sollte ein möglichst niedriger Airbleedanteil angestrebt werden, da ebenso Wasserstoff oxidiert wird und damit der Wirkungsgrad, wenn auch nur geringfügig, sinkt.

2.2 Gasaufbereitung

Aufgrund der vorhandenen Infrastruktur kommt für das stationäre BZ-System Erdgas als Primärenergieträger zum Einsatz. Um den für die Brennstoffzellen erforderlichen Wasserstoff bereitzustellen, muss das Erdgas vorher reformiert werden.

Zur Vereinfachung wird im Rahmen dieser Arbeit sowohl in den Simulationen als auch im experimentellen Teil Methan anstelle von Erdgas verwendet. Somit entfallen die Entschwefelung und der Pre-Reformer zur Aufspaltung der langkettigen in kurzkettige Kohlenwasserstoffe. Aus energetischer Sicht ist die Betrachtung einer reinen CH₄-Reformierung zulässig, da zum einen Methan Hauptbestandteil von Erdgas und außerdem der chemisch stabilste Kohlenwasserstoff ist. Somit ist die Reformierung von Methan energieaufwändiger als die höherer Kohlenwasserstoffe [ROS84].

Die einzelnen Prozessschritte der Gasaufbereitung umfassen, wie in Abb. 2.2 gezeigt, die Dampfreformierung, die Shift-Reaktion und die selektive Oxidation. Diese werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

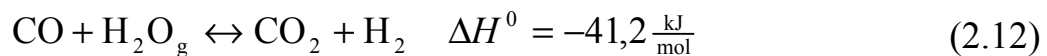
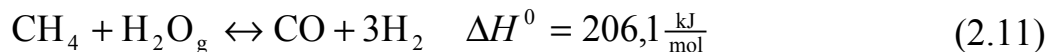
¹⁰ Um den Verdünnungseffekten durch den Inertgasanteil entgegenzuwirken wird die Gasdiffusionsschicht der Anode an den Wasserstoffanteil des Reformats angepasst.

¹¹ Auf dem Platinkatalysator der BZ-Anode adsorbiertes CO verringert die katalytisch aktive Fläche, wodurch die Stromdichte und damit die Leistung der Brennstoffzelle abnimmt. Man spricht auch von einer Vergiftung der Anode. Das Hinzufügen von Ruthenium zum Platin begünstigt das Oxidieren des auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten CO durch Wasserdampf.

2.2.1 Dampfreformierung

Für die Umsetzung von Erdgas in Wasserstoff kommen neben der Dampfreformierung auch die partielle Oxidation und die autotherme Reformierung für ein Hausenergieversorgungssystem auf BZ-Basis in Frage. Der höchste Systemwirkungsgrad wird aber mit einem Dampfreformer erreicht [MAT03]. Dies ist auf den hohen H_2 -Gehalt des Produktgases zurückzuführen. Ursache hierfür ist die physische Trennung der Medienströme für die endotherme CH_4 -Spaltung auf der einen Seite und für die Energiebereitstellung durch die Verbrennung von Erdgas oder anderen Energieträgern auf der anderen Seite [KRA05]. Ein weiterer entscheidender Vorteil liegt in der einfachen thermischen Verwertung des wasserstoffhaltigen Anodenabgases des BZ-Stapels im Reformerbrenner [SCH05].

Die beiden wesentlichen Reaktionen der Dampfreformierung, die ab einer Temperatur von $600^\circ C$ trockene H_2 -Gleichgewichtskonzentrationen von über 75 % liefern, lauten:



Somit folgt für die endotherme Bruttoreaktion der Dampfreformierung durch Summation der Gleichungen (2.11) und (2.12):



Dabei entstehen neben Wasserstoff auch ca. 10 % Kohlenmonoxid und ca. 12 % Kohlendioxid. Weiterhin befinden sich nicht umgesetzte Edukte im Produktgas. Zur Vermeidung von Kohlenstoffabscheidungen im Reformer wird dieser mit einem Wasserdampfüberschuss betrieben. Zudem wird mit dem zusätzlichen Wasserdampf das Reformat für die Brennstoffzellen befeuchtet. Ein weiterer Effekt des Wasserdampfüberschusses ist die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts von Gleichung (2.12) zur rechten Seite hin [RIE03]. Dies hat einen geringeren CO-Anteil nach dem Dampfreformer zur Folge und verhindert somit eine Überhitzung der Shift-Stufe durch die exotherme Shift-Reaktion, siehe Abschnitt 2.2.2. Die relative Menge an Wasserdampf wird durch das Verhältnis von Wasserdampfmenge $\dot{n}_{H_2O}^{Ref,ein}$ zu Methanmenge $\dot{n}_{CH_4}^{Ref,ein}$,

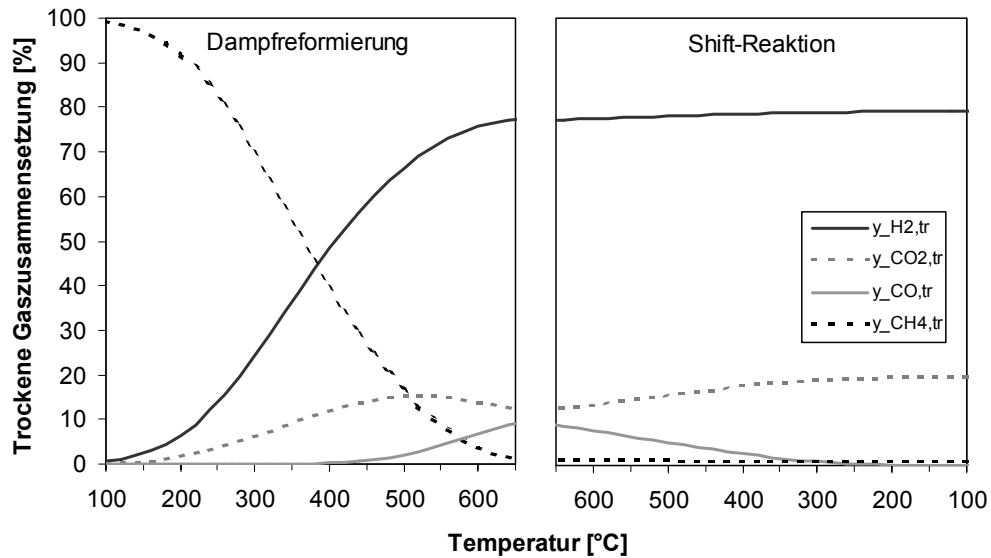


Abb. 2.5: Gleichgewichtszusammensetzung der Methan-Wasserdampf-Reformierung (links) und der Wasser-Gas-Shift-Reaktion (rechts) für S/C -Verhältnis von 3,8 und einem Druck von 101325 Pa

S/C -Verhältnis¹² genannt, ausgedrückt. Bei einem Überschuss muss dieses Verhältnis nach Gleichung (2.13) größer als das stöchiometrische Verhältnis von zwei sein:

$$S / C = \frac{\dot{n}_{H_2O_{fl}}^{Ref,ein}}{\dot{n}_{CH_4}^{Ref,ein}} > 2 \quad (2.14)$$

Typische Werte für das S/C -Verhältnis liegen zwischen 3 und 4 [BRI04], [JAH05], [RIE03]. Die trockene Gleichgewichtszusammensetzung der CH_4 -Reformierung über der Temperatur für ein S/C -Verhältnis von 3,8 ist auf der linken Seite von Abb. 2.5 dargestellt. Die Werte wurden mit dem Simulationsprogramm Cantera [CAN05] berechnet, siehe Abschnitt 4.1.1.

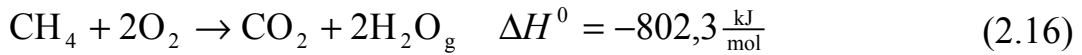
Um eine Beziehung zwischen der Heizleistung des Methans für die Reformierung und der für die endotherme Dampfreformierung benötigten Brennerleistung herzustellen wird das R/B -Verhältnis, ein Maß für die Güte des Reformier-Brenner-Systems, eingeführt:

$$R / B = \frac{\dot{n}_{CH_4}^{Ref,ein} \cdot H_{u,CH_4}}{(\dot{n}_{Frisch,CH_4}^{Bre,ein} + \dot{n}_{AOG,CH_4}^{Bre,ein}) \cdot H_{u,CH_4} + \dot{n}_{AOG,H_2}^{Bre,ein} \cdot H_{u,H_2}} \quad (2.15)$$

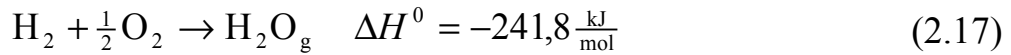
¹² S/C steht für: Steam to Carbon Ratio (engl.) = Verhältnis von Wasserdampf zu Kohlenstoff

Dabei wird hier anders als in [RIE03] und [VET05] die Brennerleistung nicht nur auf die CH₄-Heizleistung des zudosierten Frischgases $\dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}$ bezogen. Es wird auch die Leistung des in den Reformerbrenner zurückgeführten Anodenabgases, bestehend aus im Reformat enthaltenem Restmethan $\dot{n}_{\text{AOG,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}$ und im BZ-Stapel nicht genutztem Wasserstoff $\dot{n}_{\text{AOG,H}_2}^{\text{Bre,ein}}$, berücksichtigt.

Der Anteil der Frischgasheizleistung ist abhängig vom Betriebszustand, d.h. von der Reformertemperatur und von der H₂-Nutzung des BZ-Stapels. Übliche Werte für das R/B-Verhältnis liegen um zwei¹³. Die Verbrennung des Methans wird durch folgende Reaktion beschrieben:



Bei der Verbrennung von Wasserstoff entsteht idealerweise nur Wasser als Produkt:



Die Luftzahl des Reformerbrenners $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{Bre}}$ gibt das Verhältnis der für die Verbrennung zur Verfügung stehenden Luftsauerstoffmenge $\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{Bre,ein}}$ zur für eine vollständige Verbrennung benötigten Sauerstoffmenge $\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{Bre,stöch}}$ an. Dabei muss der Luftbedarf für die Verbrennung des Methans $\dot{n}_{\text{AOG,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}$ und des Wasserstoffs $\dot{n}_{\text{AOG,H}_2}^{\text{Bre,ein}}$ im Anodenabgas berücksichtigt werden. Unter Einbeziehung der Stöchiometrie der Verbrennung nach den Reaktionsgleichungen (2.16) und (2.17) folgt somit für die Luftzahl des Brenners:

$$\lambda_{\text{Luft}}^{\text{Bre}} = \frac{\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{Bre,ein}}}{\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{Bre,stöch}}} = \frac{0,21 \cdot \dot{n}_{\text{Luft}}^{\text{Bre,ein}}}{2 \cdot (\dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}} + \dot{n}_{\text{AOG,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}) + 0,5 \cdot \dot{n}_{\text{AOG,H}_2}^{\text{Bre,ein}}} \quad (2.18)$$

2.2.2 Shift-Reaktion

Das Produktgas der Dampfreformierung enthält je nach Gleichgewichtstemperatur ca. 10 % Kohlenmonoxid. Die Aufgabe der Shift-Reaktion ist die katalytische Umsetzung des für die Brennstoffzellen schädlichen Kohlenmonoxids mit

¹³ Bei Vernachlässigung von Wärmeverlusten ergibt sich bei einer Gleichgewichtstemperatur der Reformierung von 650°C und einem S/C-Verhältnis von 3,8 ein theoretisch maximal mögliches R/B-Verhältnis von 2,36.

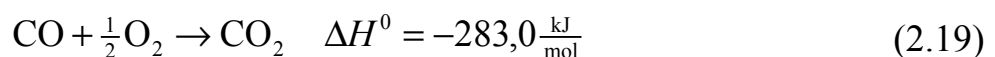
Wasserdampf zu Wasserstoff. Die leicht exotherme Shift-Reaktion, auch Wasser-Gas-Shift genannt, gibt Gleichung (2.12) wieder. Die Rückreaktion zu Methan und Wasserdampf, Gleichung (2.11), wird durch die Selektivität des eingesetzten Katalysators unterbunden.

Abb. 2.5 zeigt die trockene Gleichgewichtszusammensetzung der Shift-Reaktion über der Temperatur, wobei als Eingangswerte die Produktgaszusammensetzung der Dampfreformierung bei 650°C und einem *S/C*-Verhältnis von 3,8 gewählt wurde. Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich das chemische Gleichgewicht mit sinkender Temperatur zur rechten Seite von Gleichung (2.11) verschiebt, also zu niedrigeren CO-Gehalten. Allerdings sinkt mit der Temperatur ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit. Um bei gleichen Eingangsbedingungen den gleichen Umsatz zu erreichen müsste dann zur Erhöhung der Verweildauer des Gases das Reaktorvolumen größer sein. Aus diesem Grund wurde früher die CO-Konvertierung zweistufig realisiert. In einer Hochtemperatur-Shift-Stufe bei ca. 400°C wurde bei einer relativ hohen Umsetzungsgeschwindigkeit ein großer Teil des Kohlenmonoxids konvertiert. Der niedrige CO-Anteil wurde in einer nachgeschalteten Niedertemperatur-Shift-Stufe bei ca. 200°C erzielt [HEI02]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten heutiger Katalysatoren erlauben eine einstufige CO-Konvertierung bei einer Temperatur zwischen 200 und 300°C [WIT06]. In diesem Temperaturbereich verlässt das Produktgas die Shift-Stufe mit einem CO-Anteil von unter 1 %.

2.2.3 Selektive Oxidation

Da die PEM-Brennstoffzelle trotz Airbleed einen CO-Gehalt von nur maximal 50 bis 100 ppm toleriert, siehe Abschnitt 2.1, muss das Produktgas der Shift-Stufe mit einem CO-Anteil in der Größenordnung von 1 % einer Feinreinigung unterzogen werden. Hierzu stehen unterschiedliche Prozesse wie die Druckwechseladsorption, Membrantrennverfahren, die selektive CO-Methanisierung und die selektive CO-Oxidation zur Verfügung [MAT03], [WOL02].

Die selektive Oxidation (SelOx) ist das zurzeit am häufigsten verwendete Verfahren für die Gasfeinreinigung in BZ-Systemen, da weder hohe Drücke wie bei der Druckwechseladsorption und den Membranverfahren erforderlich sind, noch eine CO₂-Entfernung wie bei der CO-Methanisierung nötig ist und geeignete Katalysatoren existieren. Dabei wird unter Zugabe von Luftsauerstoff durch die Selektivität des eingesetzten Katalysators die Oxidation von Kohlenmonoxid gegenüber Wasserstoff bevorzugt:



Allerdings wird mit dem überschüssigen Luftsauerstoff auch Wasserstoff entsprechend Gleichung (2.17) oxidiert, was zu einem Wirkungsgradverlust führt. Aus diesem Grund sollte eine möglichst niedrige Luftzahl gewählt werden. Die Luftzahl $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}}$ setzt den an der Reaktion beteiligten Luftsauerstoff $\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{SelOx,ein}}$ mit dem stöchiometrisch benötigten Sauerstoff $\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{SelOx,stöch}}$ ins Verhältnis:

$$\lambda_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}} = \frac{\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{SelOx,ein}}}{\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{SelOx,stöch}}} = \frac{0,21 \cdot \dot{n}_{\text{Luft}}^{\text{SelOx,ein}}}{0,5 \cdot \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}}} \quad (2.20)$$

Die Luftzahl wiederum beeinflusst den CO-Umsatz $C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}}$ der Gasfeinreinigungsstufe:

$$C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}} - \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,aus}}}{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}}} \quad (2.21)$$

Hierbei sind $\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}}$ der in die Gasfeinreinigungsstufe eintretende und $\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,aus}}$ der aus der SelOx-Stufe austretende CO-Molenstrom. Übliche Werte für die Luftzahl liegen zwischen zwei und vier, wobei Umsätze von über 99,8 % erreicht werden.

Die starke Exothermie der beiden stattfindenden Reaktionen (2.19) und (2.17) stellt eine hohe Anforderung an die Temperaturregelung des SelOx-Reaktors. Durch Einsatz eines Katalysators mit einem breiten Temperaturfenster lässt sich dieses Problem lösen. Der Temperaturbereich der selektiven Oxidation liegt je nach Katalysator zwischen 50 und 150°C.

2.3 Wärmeintegration und Wärmeauskopplung

Bei der Wärmeintegration wird die Abwärme einer Prozessstufe zur Beheizung einer anderen Prozessstufe genutzt. Dies führt zu einer Erhöhung des Systemwirkungsgrades, da für die Wärmebereitstellung keine zusätzliche Primärenergie benötigt, sondern diese durch Abwärme ersetzt wird. Abwärme fällt in einem BZ-BHKW an unterschiedlichen Stellen an. So kann beispielsweise die Abwärme des Produktgases des Dampfreformers vor Eintritt in die Shift-Stufe zur Erwärmung der Edukte für die Reformierung verwendet werden.

Der größte Teil der Abwärme, der aus der Kühlung von Komponenten insbesondere des BZ-Stapels resultiert, muss aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus für die Nutzwärmeauskopplung verwendet werden. Somit kann ein BZ-

System nur bei ausreichender Wärmeabnahme stationär betrieben werden, ohne dass es zu einer Überhitzung einzelner Komponenten kommt.

Neben der Komponentenkühlung hat die Wärmeauskopplung noch weitere Aufgaben. Durch die Kühlung der Kathodenabluft und des Anodenabgases des BZ-Stapels kondensiert ein großer Teil des Wasserdampfes aus und ermöglicht so die Rückgewinnung des Prozesswassers, das für die Dampfreformierung benötigt wird. Je nach Betriebspunkt ist somit eine geschlossene Wasserbilanz des Systems möglich [RIE03]. Außerdem führt die Trocknung des Anodenabgases durch den verminderten Inertgasanteil zu einer höheren Temperatur bei der Verbrennung im Reformerbrenner. Zudem wird durch die Nutzung der latenten Wärme des Wasserdampfes die thermische Leistung erhöht. Die Wärmeleistung $\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}$ des Blockheizkraftwerks ist definiert als:

$$\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}} = \dot{V}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{O}} \cdot (\vartheta_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW,aus}} - \vartheta_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW,ein}}) \quad (2.22)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}$ der Volumenstrom des Nutzwärmekeises, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ und $c_{p,\text{H}_2\text{O}}$ die Dichte bzw. die spezifische isobare Wärmekapazität des Wassers sowie $\vartheta_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW,aus}}$ und $\vartheta_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW,ein}}$ die Temperaturen des in das BZ-BHKW ein- bzw. aus-tretenden Nutzwärmestroms.

2.4 Systemwirkungsgrade und Stromkennzahl

Um das BZ-System und seine Subsysteme bewerten und mit anderen Systemen vergleichen zu können, werden an dieser Stelle die wesentlichen Systemwirkungsgrade eingeführt. Der BZ-Wirkungsgrad wurde bereits in Abschnitt 2.1 definiert.

Der Wirkungsgrad der Gasaufbereitung η^{GA} , Systemgrenze siehe Abb. 2.2, entspricht der Heizleistung des Wasserstoffs $\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{SelOx,aus}}$ nach der SelOx-Stufe bezogen auf die Summe der Heizleistungen der Reform- und Brenneredukte $\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,ein}}$ bzw. $\dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}$ sowie des Anodenabgases $\dot{n}_{\text{AOG,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}$ und $\dot{n}_{\text{AOG,H}_2}^{\text{Bre,ein}}$ [FEI05]:

$$\eta^{\text{GA}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{SelOx,aus}} \cdot H_{u,\text{H}_2}}{(\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,ein}} + \dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}} + \dot{n}_{\text{AOG,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}) \cdot H_{u,\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{AOG,H}_2}^{\text{Bre,ein}} \cdot H_{u,\text{H}_2}} \quad (2.23)$$

Das Verhältnis von elektrischer Leistung $P_{\text{el}}^{\text{BHKW}}$ des BHKWs zur Heizleistung des dem Reformer und dem Brenner zugeführten Methans $\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,ein}}$ bzw. $\dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}$ ergibt den elektrischen Systemwirkungsgrad¹⁴:

$$\eta_{\text{el}}^{\text{BHKW}} = \frac{P_{\text{el}}^{\text{BHKW}}}{(\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,ein}} + \dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}) \cdot H_{\text{u,CH}_4}} \quad (2.24)$$

Dabei kann für die elektrische Leistung die Bruttoleistung an den Klemmen des BZ-Stapels oder die AC-seitige Nettoleistung am Wechselrichter eingesetzt werden [VET05]. Die Differenz zwischen Brutto- und Nettoleistung ist die Summe aus Peripherieleistungen (Sensorik und Aktorik) und Wechselrichter-verlusten.

Der thermische Wirkungsgrad $\eta_{\text{therm}}^{\text{BHKW}}$ des Systems berechnet sich mit der Wärmeleistung $\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}$ analog zum elektrischen Systemwirkungsgrad nach Gleichung (2.24):

$$\eta_{\text{therm}}^{\text{BHKW}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}}{(\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,ein}} + \dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}) \cdot H_{\text{u,CH}_4}} \quad (2.25)$$

Die Summe aus elektrischem und thermischem Wirkungsgrad, Gleichungen (2.24) und (2.25), ist als Gesamtnutzungsgrad $\eta_{\text{ges}}^{\text{BHKW}}$ oder Primärenergieausnutzung definiert. Dabei werden im Folgenden sowohl die elektrische Bruttoleistung wie auch die Nettoleistung verwendet:

$$\eta_{\text{ges}}^{\text{BHKW}} = \frac{P_{\text{el}}^{\text{BHKW}} + \dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}}{(\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,ein}} + \dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre,ein}}) \cdot H_{\text{u,CH}_4}} \quad (2.26)$$

Die Stromkennzahl σ^{BHKW} beschreibt das Verhältnis von elektrischer Leistung $P_{\text{el}}^{\text{BHKW}}$ zu thermischer Leistung $\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}$ einer Anlage:

¹⁴ Alternativ kann der elektrische Bruttosystemwirkungsgrad, also bei Verwendung der Bruttoleistung, aus dem Produkt der Komponentenwirkungsgrade bestimmt werden. Dazu wird der Wirkungsgrad der Gasaufbereitung, Gleichung (2.23), ohne die Anteile des Anodenabgases (AOG) mit dem Gasnutzungsgrad des BZ-Stapels, Gleichung (2.10), und dem BZ-Wirkungsgrad, Gleichung (2.8), multipliziert. Die AOG-Anteile müssen gleich Null gesetzt werden, da diese dem System nicht von außen zugeführt werden und somit auch nicht zum Aufwand zählen.

$$\sigma^{\text{BHKW}} = \frac{P_{\text{el}}^{\text{BHKW}}}{\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}} \quad (2.27)$$

Die Stromkennzahl eines BZ-Systems variiert zwar entsprechend dem elektrischen und thermischen Wirkungsgrad geringfügig über der Leistung, sie kann aber bei gleicher Leistung nicht variiert werden.

2.5 Stand der Technik

Die Entwicklung erdgasbetriebener dezentraler Hausenergieversorgungssysteme auf BZ-Basis wird weltweit in Europa, Nordamerika, Japan und Australien vorangetrieben.

Die Entwicklungsaktivitäten in Europa finden derzeit hauptsächlich bei vier Unternehmen statt. *European Fuel Cell* verfolgt die Entwicklung, Herstellung und Vermarktung eines 1,5 kW_{el}-PEM-BZ-Systems für den europäischen Markt, optimiert auf die Bedürfnisse eines Einfamilienhauses. *Hexis* setzt auf die Entwicklung der Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Technologie und erprobt stationäre 1 kW_{el}-SOFC-BHKW. *Vaillant* entwickelt ein 4,6 kW_{el}-PEM-BZ-System für Mehrfamilienhäuser und Gewerbebetriebe in Kooperation mit *Plug Power*. Bei *Viessmann* werden PEM-BZ-Systeme mit einer Leistung von 2 kW_{el} für Einfamilienhäuser entwickelt.

Weitere Anstrengungen werden in Europa beim *Brennstoffzellennetzwerk Sachsen* (4 kW_{el}-PEM, *Inhouse 4000*), bei der *EBZ Entwicklungs- und Vertriebsgesellschaft Brennstoffzelle* in Dresden (1,5 kW_{el}-SOFC) und beim *Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW)* in Ulm (4 kW_{el}-PEM, *BW-Cell*) unternommen.

Standen anfangs BZ-Systeme im nordamerikanischen Raum zur Notstromversorgung und für den Inselbetrieb im Vordergrund, so hat in letzter Zeit nicht zuletzt durch Kooperationen mit europäischen und japanischen Herstellern die Entwicklung und Vermarktung von BZ-BHKW für die Kraft-Wärme-Kopplung an Bedeutung gewonnen. *Plug Power* entwickelt neben der Kooperation mit *Vaillant* auch ein eigenes 4 und 5 kW_{el}-System auf PEM-Basis. *IdaTech* entwickelt und erprobt 4,6 kW_{el}-BZ-BHKWs auf PEM-Basis für den Einsatz in Mehrfamilienhäusern und Kleingewerben. Das amerikanisch-italienische Unternehmen *Nuvera Fuel Cells* ist mit der Entwicklung eines 4,6 kW_{el}-PEM-Systems beschäftigt und will zusammen mit *Takagi* auch Systeme für den japanischen Markt entwickeln. Die japanisch-kanadische *Ebara Ballard Gruppe* entwickelt ein 1 kW_{el}-PEM-BZ-BHKW ebenfalls für den japanischen Markt.

Weitere Aktivitäten in Japan sind bei *Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI)*, *Matsushita*, *Sanyo* und *Toshiba Fuel Cell Power Systems* zu verzeichnen. Die australische Firma *Ceramic Fuel Cells* entwickelt und erprobt erdgasbetriebene BZ-BHKW auf SOFC-Basis mit einer Leistung von 1 kW_{el}.

Die Marktreife wird bei den meisten Herstellern frühestens für 2010 erwartet. Der Hauptentwicklungsbedarf wird vor allem in den folgenden Punkten gesehen [BLE05], [WIE05]:

- Verlängerung der Lebensdauer der BZ-Stapel
- Systemvereinfachung zur Kostenreduktion
- Erhöhung der Zuverlässigkeit
- Verbesserung der Systemintegration zur Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades
- Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades

Kapitel 3

Aufbau des Brennstoffzellensystems

Die Systemauslegung und der Aufbau des Subsystems BZ-Stapel einschließlich der Wärmeauskopplung ist in [RIE03] beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gasaufbereitung eingebunden und die Laborversion des BZ-Systems mit dem Ziel einer energetisch optimalen Systemintegration fertiggestellt.

Die Nennleistung der Gasaufbereitung beträgt $3,5 \text{ kW}_{\text{therm}}$, wobei sich dieser Wert auf die thermische Leistung des produzierten Wasserstoffs bezieht. Bei einer H_2 -Nutzung von 80 % und einem BZ-Wirkungsgrad von 50 % ergibt sich damit eine BZ-Bruttoleistung von $1,4 \text{ kW}_{\text{el}}$, die nötig ist, um nach Abzug aller Peripherieleistungen und der Wechselrichterverluste die Zielgröße von 1 kW_{el} netto zu erreichen.

Ein wesentlicher Aspekt bei der Integration der Gasaufbereitung war die Anpassung der Systemverschaltung zur Rückführung des Anodenabgases aus dem BZ-Stapel in den Reformerbrenner. Zur Verbesserung der Wärmeintegration sowie zur Vereinfachung der Systemverschaltung (verglichen mit einem separaten Kühlkreis) wurde die Einbindung der SelOx-Kühlung und des Reformatkühlers zwischen Shift- und SelOx-Stufe in den BZ-Kühlkreis realisiert. Des Weiteren wurde eine robuste Steuerungshardware für die zuverlässige und schnelle Ausführung der großen Anzahl an Mess-, Steuerungs- und Regelungsaufgaben (MSR-Aufgaben) implementiert.

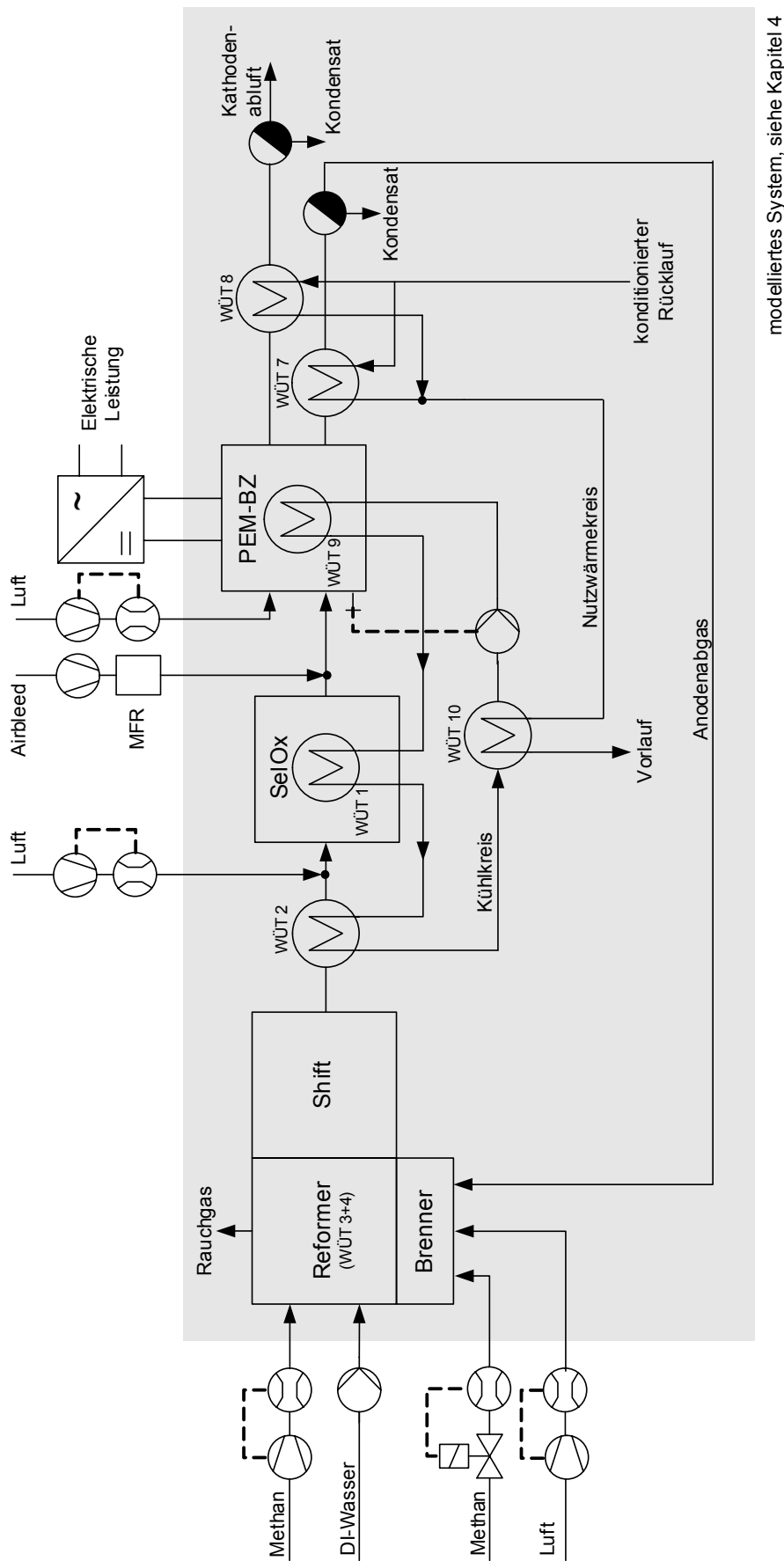


Abb. 3.1: Verfahrensschema der Laborversion des BZ-Systems

Die wesentlichen Komponenten der Laborversion des BZ-Systems sind die Medienzuführungen, die wärmeintegrierte Reformer-Shift-Stufe, die SelOx-Stufe, der BZ-Stapel, die Wärmeauskopplung, der Backup-Brenner, der Gasanalysator, der Wechselrichter, der Messrechner für das System ausschließlich des BZ-Stapels, der Messrechner für das Subsystem BZ-Stapel und die Gaswarnanlage.

Ein Großteil der Systemperipherie wird mit einer Gleichspannung von 24 V betrieben und könnte somit auch direkt vom BZ-Stapel versorgt werden. Zur Systemperipherie zählen Pumpen, Verdichter, Magnetventile und das MSR-System einschließlich der Sensorik. Zur Sensorik gehören Drucksensoren Massenflussmesser, Thermoelemente und der Gasanalysator. Die zur Analyse des Systemverhaltens benötigten Massenflussmesser sowie der mit 230 V AC betriebene Gasanalysator sind bei einem kommerziellen BZ-System nicht mehr Teil des Systems. Ferner gehören die Feuerungsautomaten für die Überwachung des Reformer- und des Backup-Brenners mit den Zündtrafos zur Peripherie, die ebenfalls 230 V AC benötigen. Zur Bilanzierung des Systems wird die Leistungsaufnahme der mit 24 V DC betriebenen Peripherie gemessen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt beim Aufbau eines solchen Systems ist die Implementierung von Sicherheits- und Überwachungsfunktionen, um zum einen Gefahren vom Betreiber der Anlage abzuwenden und zum anderen Systemkomponenten vor kritischen Zuständen zu schützen. Die Gaswarnanlage beispielsweise detektiert den Austritt von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Teststand. Bei Überschreitung gewisser Konzentrationen wird der Betreiber akustisch alarmiert und die elektrische Versorgung von Verdichtern wie auch Magnetventilen wird unterbrochen, wodurch der Gasfluss im System gestoppt wird.

Das Verfahrensschema des realisierten BZ-Systems ist in Abb. 3.1 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde die gleiche Indizierung der Wärmeübertrager wie im Referenzmodell in [RIE03] gewählt. Im Folgenden werden die Subsysteme Gasaufbereitung, BZ-Stapel und Wechselrichter sowie der Kühlkreis, die Wärmeauskopplung und die Systemsteuerung beschrieben.

3.1 Gasaufbereitung und Anodenabgasrückführung

Das Subsystem Gasaufbereitung wurde extern im Rahmen des Projektes für das hier betrachtete System entwickelt. Teile der Gasaufbereitung sind die Reformerstufe einschließlich Reformerbrenner, die Shift- und die SelOx-Stufe. Die Zuführung der gasförmigen Medien wie Reformermethan, Brennerluft und

SelOx-Luft werden von geregelten Membranverdichtern in Kombination mit Massenflussmessern übernommen, siehe Abb. 3.1. Das für die Reformierung benötigte vollentsalzte¹⁵ Wasser wird über eine unregelmäßige Membranpumpe in den Reformer gefördert. Membranverdichter und -pumpen arbeiten nach dem Verdrängerprinzip, wodurch die Fördermenge nahezu unabhängig vom Gegendruck ist. Für die Zuführung des Brenngases in den Brenner reicht der Überdruck von ca. 2 kPa des Niederdrucknetzes im Haus aus, so dass ein geregeltes Proportionalventil mit einem nachgeschalteten Massenflussmesser zum Einsatz kommt. Im Labor wird Methan von Flaschendruck auf 2 kPa Überdruck gedrosselt, um realitätsnahe Bedingungen zu schaffen.

Die Reformer- und die Shift-Stufe sind zusammen in einer Hülle untergebracht, um das System bezüglich der Wärme so weit wie möglich zu integrieren. Abb. 3.2 zeigt das Konzept der beiden Stufen einschließlich der beiden integrierten Wärmeübertrager.

Das Eduktgemisch, bestehend aus flüssigem DI-Wasser und Methan, tritt in das äußere Rohr des Verdampfers ein. Beim Durchströmen des um den Shift-Reaktor spiralförmig angeordneten Wärmeübertragers WÜT 3 kühlt das Edukt das im inneren Rohr nach oben strömende Reformat sowie das außen am WÜT 3 vorbeiströmende Rauchgas im Gegenstrom ab. Dabei wird das Eduktwasser verdampft. Anschließend durchströmt das Edukt den Überhitzer, der den Reformer spiralförmig umschließt, wodurch das aus dem Brennraum kommende Rauchgas abgekühlt und das Edukt weiter erhitzt wird.

Unter Zuführung von Wärme, die vom Reformerbrenner bereitgestellt wird, wird das überhitzte Edukt im Reformer katalytisch zu einem wasserstoffreichen Gas umgesetzt, siehe Abschnitt 2.2.1. Der Reformerbrenner kann sowohl mit reinem Methan als auch mit Anodenabgas betrieben werden. Das Rauchgas wird im Reformerbereich, wie im restlichen System, im Gegenstrom zu den aufzuheizenden Medienströmen geführt, um die Wärme optimal zu nutzen, siehe Abb. 3.2. Die beiden Stoffströme Rauchgas und Edukt bzw. Reformat sind bei der Dampfreformierung stets voneinander getrennt, wodurch gegenüber anderen Verfahren ein höherer H₂-Gehalt des Reformats erreicht wird. Allerdings erhöht die gasdichte Trennung der Medien den konstruktiven Aufwand [Mat03]. Die Temperatur der Reformierung liegt zwischen 600 und 900°C, wobei der obere Wert durch die Grenze in der Temperaturbeständigkeit des sauerstoffunempfindlichen Reformerkatalysators auf Edelmetallbasis gegeben ist. Die optimale Temperatur liegt ohnehin wesentlich unter dieser Grenze,

¹⁵ Zur Vermeidung von Ablagerungen im Verdampfungsbereich des Reformers muss das Wasser entsalzt werden. Dies geschieht durch eine Ionentauscher-Kartusche, die das Wasser zusätzlich noch deionisiert.

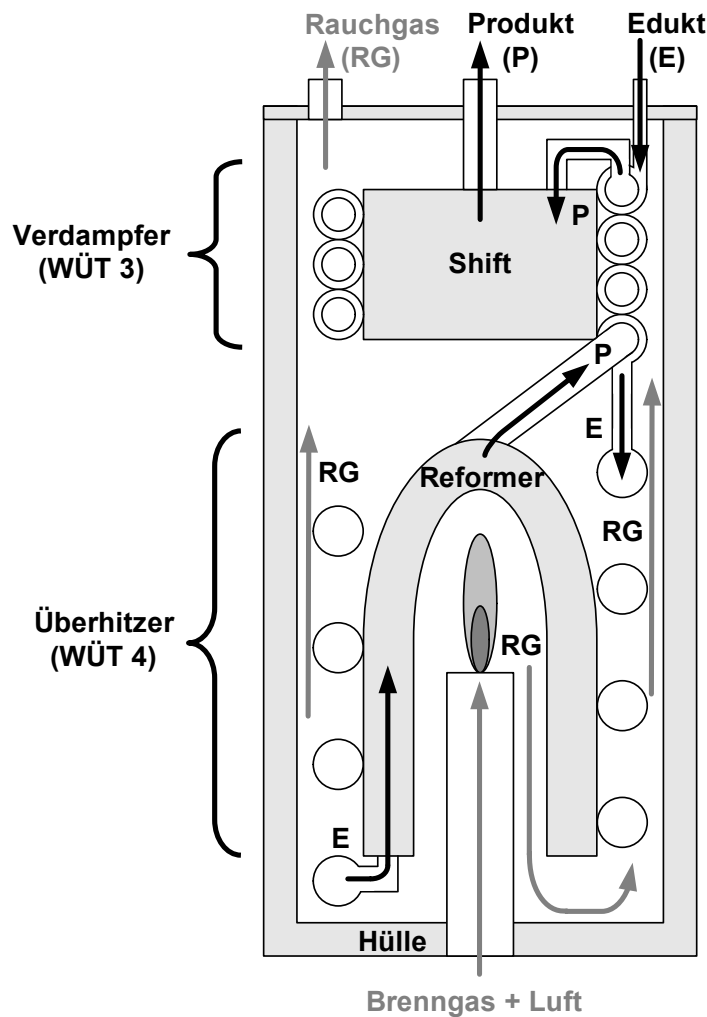


Abb. 3.2: Konzept der wärmeintegrierten Reformer-Shift-Stufe nach [MAH03]

um die produzierte Menge an Kohlenmonoxid zu begrenzen. Für die Temperaturüberwachung des Reformers wird die Temperatur der heißesten Zone herangezogen. Dieser so genannte Hot Spot befindet sich im obersten Punkt des kuppelförmigen Reformers, also dort wo das Material aufgrund der Nähe zur Flamme seine höchste Temperatur erreicht.

Das Produktgas des Reformers gelangt nach Abkühlung durch die Eduktverdampfung im inneren Rohr des spiralförmigen Verdampfers in die Shift-Stufe. Aufgrund eines geeigneten Katalysators kann auf eine zweistufige CO-Konvertierung verzichtet werden, siehe Abschnitt 2.2.2. Das breite Temperaturfenster liegt zwischen 200°C und, bedingt durch die Temperaturgrenze des Katalysators, maximal 300°C. Der Nachteil des kommerziellen Shift-Katalysators auf Nichtedelmetallbasis ist seine pyrophore¹⁶ Eigenschaft. Dies hat Auswirkungen auf die Betriebsstrategien für An- und Abfahrvorgänge, da das System nicht ohne weiteres mit Luft gespült werden kann.

¹⁶ Substanzen werden als pyrophor bezeichnet, wenn sie sich an Luft selbst entzünden.

Nach Verlassen der Hülle des integrierten Reformer-Shift-Systems wird das durch die Shift-Reaktion erhitzte Reformat in einem weiteren Wärmeübertrager WÜT 2, der in den Wasserkühlkreis des BZ-Stapels eingebunden ist, abgekühlt. Grund hierfür ist das niedrigere Temperaturniveau der nachfolgenden SelOx-Stufe.

In der SelOx-Stufe, die letzte Stufe der Gasaufbereitung, wird durch Luftzugabe ein Großteil des restlichen Kohlenmonoxids katalytisch oxidiert. Die Temperierung der wassergekühlten SelOx-Stufe ist aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus, bei dem der SelOx-Katalysator bereits umgesetzt, durch den Kühlkreis des BZ-Stapels möglich. Dies ist insbesondere bei Anfahrvorgängen des kalten Systems wichtig und verringert die Systemkomplexität, da kein zusätzlicher Kreislauf benötigt wird. Weiterhin ist ein breites Temperaturfenster nach oben hin wichtig, da die Regelung der BZ-Temperatur über den Volumenstrom des Kühlkreises erfolgt, siehe Abschnitt 5.1.3. Dabei kann keine Rücksicht auf die Temperatur der SelOx-Stufe genommen werden, da die Einhaltung der BZ-Temperatur Priorität hat. Der Bereich der Betriebstemperatur des verwendeten SelOx-Katalysators auf Edelmetallbasis fängt bereits bei 50°C an und geht bis weit über 100°C und ist damit deutlich breiter als das für den BZ-Betrieb angestrebte Temperaturfenster.

Zur Erhöhung des Systemwirkungsgrades wird das im Anodenabgas des BZ-Stapels enthaltene brennbare Gas, bestehend aus Wasserstoff und Methan, im Reformerbrenner thermisch verwertet. Bei niedrigen Gasnutzungsgraden oder bei Lastabwürfen durch die BZ-Steuerung, siehe Abschnitt 3.2, ist die Heizleistung des Anodenabgases höher als die im Reformer benötigte Wärmemenge, was zu einer Überhitzung des Reformers führen würde, siehe auch Abschnitt 4.3.3. In diesen Fällen wird das Gas auf einen Backup-Brenner geschaltet und unter Abgabe der thermischen Energie an die Umgebung komplett verbrannt. Der Backup-Brenner als Sicherheitseinrichtung ist nicht in Abb. 3.1 dargestellt und wird nicht weiter betrachtet. Zu beachten ist, dass bei Rückführung des Anodenabgases die Reformatgasstrecke bestehend aus Gasaufbereitung, BZ-Stapel und Anodenabgaskühler WÜT 7 mit der Rauchgasstrecke verbunden ist und Störungen innerhalb der Strecke Auswirkungen auf die gesamte Strecke haben. Zudem müssen der CH₄-Verdichter und die Wasserpumpe des Reformers den gesamten Gegendruck aus Summe der Druckverluste beider Strecken aufbringen.

Zur Erfassung der Betriebszustände und Überwachung der Gasaufbereitung wird an mehreren Stellen, wie z.B. im Hot Spot des Reformers, im Katalysator der Shift- und der SelOx-Stufe, die Temperatur kontinuierlich gemessen und überwacht. Des Weiteren werden an den Ein- und Ausgängen der Reaktoren die Drücke erfasst und ebenfalls überwacht. Außerdem wird die trockene Zusammensetzung des Reformats (H₂, CO₂, CH₄, und CO) nach der Shift-Stufe

gemessen. Bei Überschreitung des H_2 -Anteils von 80 % wird ein Alarm ausgegeben, da dies ein Hinweis auf Cracken des Methans im Reformier aufgrund zu wenig Wassers ist. Zusätzlich wird der CO-Gehalt am Austritt der SelOx-Stufe bestimmt. Beim Erreichen des Grenzwertes von 50 ppm Kohlenmonoxid wird der Benutzer gewarnt und bei einem Wert von 80 ppm wird das Reformat zum Schutz der Brennstoffzellen in einen Ausweichpfad geleitet. Der Ausweichpfad ist in Abb. 3.1 nicht dargestellt. Die Steuerung und Überwachung des Reformier- und des Backup-Brenners übernehmen Feuerungsautomaten in Kombination mit der Steuerungssoftware, siehe Abschnitt 3.3. Dabei werden die Brennerflammen von Ionisationselektroden detektiert.

3.2 Brennstoffzellenstapel und Wechselrichter

Der PEM-BZ-Stapel, siehe Abb. 3.3, wurde vom Projektpartner *Proton Motor* entwickelt. Der Stapel besteht aus 34 in Reihe geschalteter Brennstoffzellen, wodurch eine Betriebsspannung von ca. 24 V DC erreicht werden soll um die Peripherieaggregate versorgen zu können.

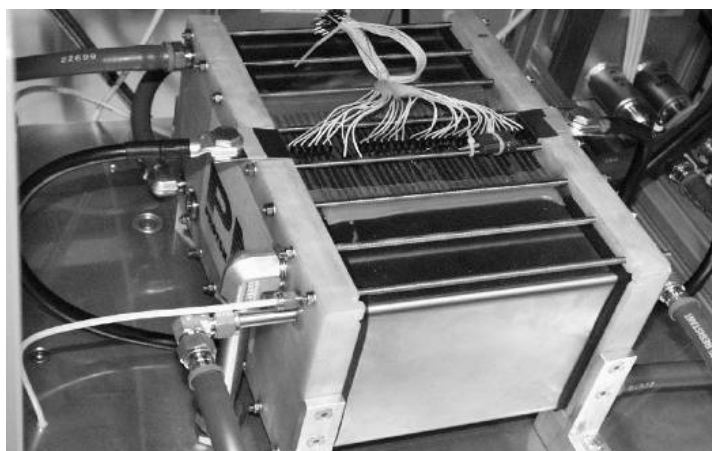


Abb. 3.3: PEM-BZ-Stapel von *Proton Motor*, Foto aus [RIE03]

Die Reaktionsluft wird dem BZ-Stapel aus der Umgebung über einen mit einem Massenflussmesser geregelten Luftverdichter zugeführt. Der Vordruck für das Airbleed, die Luftdosierung in den Brenngaspfad, wird über einen Verdichter geliefert und die Menge über einen Massenflussregler eingestellt. Das Brenngas der Brennstoffzellen wird über den CH_4 -Verdichter und die Wasserpumpe des Reformers dosiert. Um die Brennstoffzellen im Laborbetrieb vor Degradation¹⁷

¹⁷ Bei niedrigen ($< 0,3$ V), aber auch bei hohen ($> 0,8$ V) Zellspannungen laufen an der Anode unerwünschte Nebenreaktionen ab, die zur Degradation der Elektrode führen.

wie auch vor Überlast¹⁸ zu schützen, werden die Einzelzellspannungen, siehe Abb. 3.3, gemessen und überwacht. Bei Unterschreitung der Grenzwertspannung einer Brennstoffzelle wird die elektrische Last durch das Steuerungsprogramm über einen Hauptschütz abgeworfen. Außerdem werden der elektrische Strom, die gas- und kühlwasserseitigen Temperaturen sowie die Drücke am Ein- und Ausgang von Anode und Kathode gemessen und überwacht. Die Gesamtspannung des BZ-Stapels ergibt sich aus der Addition der Einzelzellspannungen. Eine detaillierte Beschreibung der Entwicklung des BZ-Stapels ist in [WIT06] zu finden.

Der BZ-Stapel gibt die produzierte elektrische Leistung an den Wechselrichter ab. Dort wird die niedrige Gleichspannung von unter 30 V in eine für die Netzeinspeisung erforderliche Wechselspannung umgewandelt. Um die Verluste so klein wie möglich zu halten, sollte der Wechselrichterwirkungsgrad deutlich über 90 % liegen. Wesentliche Parameter bei der Auslegung von Wechselrichtern und somit entscheidend für den Wirkungsgrad sind das Niveau der Eingangsspannung sowie das Verhältnis von maximaler zu minimaler Eingangsspannung des Wechselrichters [ENG05]. Dies entspricht dem Verhältnis von der Leerlaufspannung des BZ-Stapels zur Betriebsspannung bei Volllast und liegt bei knapp zwei. Eine weitere Anforderung ist eine möglichst geringe durch den Wechselrichter verursachte Welligkeit des Stroms auf der DC-Seite. Durch die Rückwirkung der Gleichstromwelligkeit auf die Brennstoffzellen wird die Welligkeit auch auf den Gasnutzungsgrad übertragen, siehe Gleichung (2.10) und (2.7), und kann bei hoher H₂-Nutzung zu einer Überschreitung des maximal zulässigen Gasnutzungsgrades führen. Dies bedeutet eine Unterversorgung der Brennstoffzellen und führt somit zum Abfall der Zellspannungen.

3.3 Kühlkreis und Wärmeauskopplung

Die Wärmeabnahme des BZ-Stapels geschieht über einen Wasserkühlkreis, der ebenfalls die SelOx-Stufe und den Wärmeübertrager WÜT 2 zwischen Shift- und SelOx-Stufe durchströmt, siehe Abb. 3.1. Auf diese Weise sind alle Wärmequellen mit ähnlichem Temperaturniveau in einen Kreislauf eingebunden. Die Wärmequellen werden in Richtung steigender Temperatur durchströmt, siehe auch Abschnitt 4.3.1. Die Umwälzung des Kühlwassers übernimmt eine Drehschieberpumpe. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses im BZ-Stapel muss

¹⁸ Überlast führt durch zu hohe Stromdichten zu lokalen Überhitzungen der Polymer-Membran.

deionisiertes Kühlwasser verwendet werden, siehe Abschnitt 2.1. Als Wärmesenke des Kühlkreises dient WÜT 10, der die Wärme an den Nutzwärmekreis abgibt.

Als Nutzwärmekreis wird der Wasserkühlkreis des Labors in Kombination mit einer Therme und einer Mischarmatur verwendet. Somit kann die Rücklauf-temperatur in gewissen Grenzen variiert und der Volumenstrom eingestellt werden. Bevor der Nutzwärmekreis über WÜT 10 die Wärme aus dem Kühlkreis auskoppelt, durchströmt er mit möglichst niedriger Rücklauf-temperatur WÜT 7 und 8 parallel. Durch Kondensation des im Anodenabgas und in der Kathodenabluft enthaltenen Wasserdampfes wird zum einen die latente Wärme und zum anderen das Prozesswasser zurückgewonnen. Zur Bilanzierung der Wärmeströme existieren mehrere Temperaturmessstellen, sowohl gas- als auch wasserseitig, und der Nutzwärmeevolumenstrom wird gemessen. Die Nutzwärmeauskopplung einschließlich WÜT 7, 8 und 10 wird ausführlich in [RIE03] beschrieben. Die Wärmeverluste an die Umgebung werden durch Wärmedämmung der SelOx-Stufe, des BZ-Stapels, aller Wärmeübertrager und der Rohrleitungen minimiert.

3.4 Systemsteuerung

Das BZ-System wird durch den Benutzer über zwei Rechner gesteuert, da für das Subsystem BZ-Stapel vom Projektpartner *Proton Motor* ein separates Programm zur Steuerung und vor allem zur Überwachung bereitgestellt wurde [WIT06]. Die Steuerungsarchitektur des Systems zeigt Abb. 3.4.

Den Kernteil der Steuerungshardware bilden die beiden modularen FieldPoint™-I/O-Systeme von *National Instruments*, die als Schnittstelle zwischen den Steuerungsprogrammen auf den beiden Rechnern und der Sensorik und Aktorik des Systems fungieren. Das eingebundene robuste Compact-FieldPoint™-System, das für alle MSR-Aufgaben des Systems ausschließlich der des BZ-Subsystems zuständig ist, ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Die Steuerungsprogramme für das BZ-Subsystem und für das restliche System basieren auf der grafischen Programmierungsumgebung LabVIEW™ (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) von *National Instruments*. Die Anwendung des BZ-Subsystem-Programms beschränkt sich auf die reine Steuerung und Überwachung des Subsystems. Über eine Software-Schnittstelle ist die Kommunikation zwischen beiden Programmen möglich, so dass die wesentlichen Komponenten des BZ-Subsystems auch über die Systemsteuerung auf dem System-Rechner angesprochen werden können. Die Systemsteuerung besteht aus einem Hauptprogramm, das für die Verarbeitung

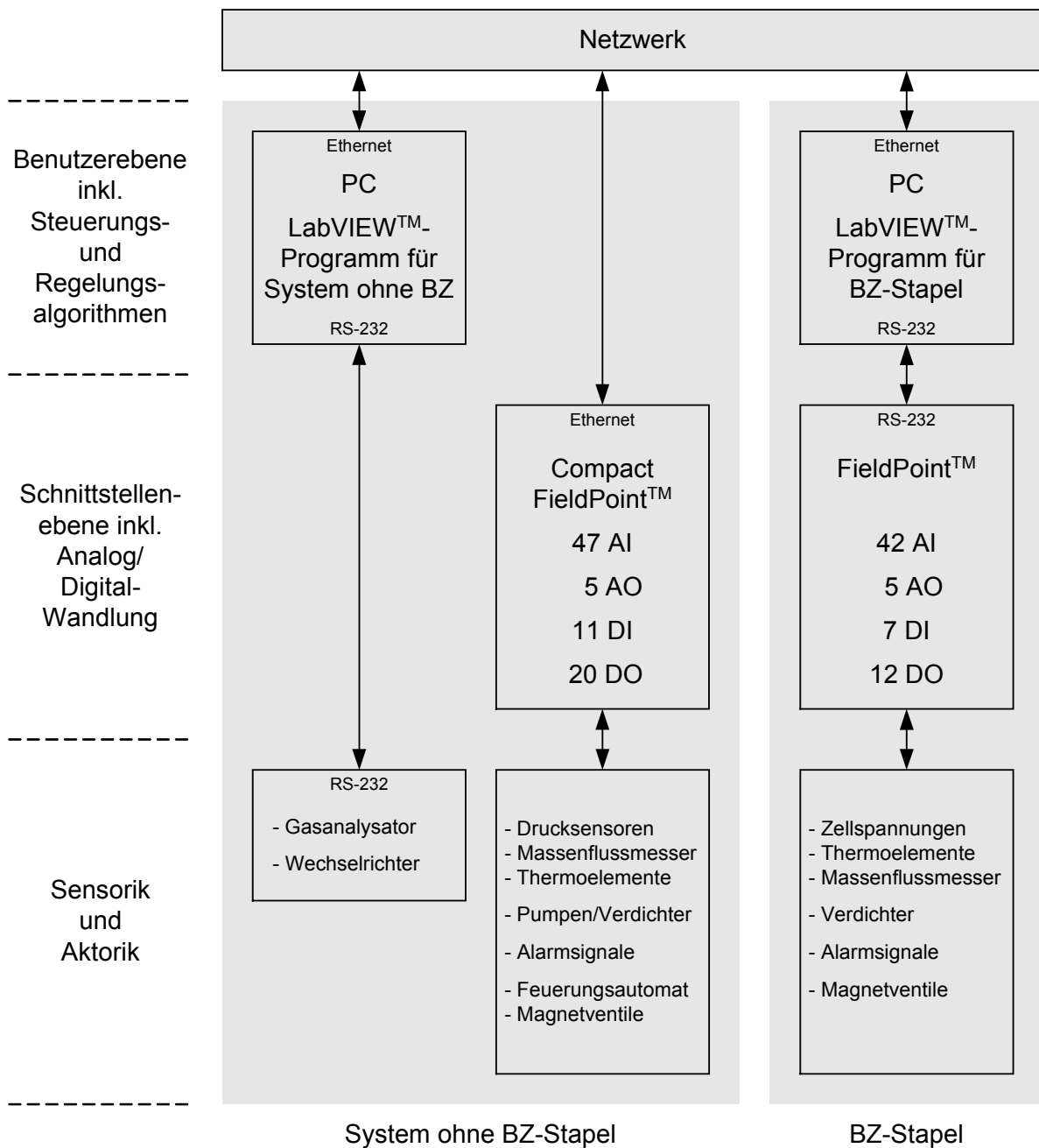


Abb. 3.4: Steuerungsarchitektur des BZ-Systems

von Eingaben durch den Benutzer, die Protokollierung und Visualisierung von Messwerten, Berechnungen und Überwachungen verantwortlich ist. Die Schnittstellen zu externen Geräten, wie z.B. FieldPoint™-I/O-Module oder Wechselrichter, Regelungen und Automatisierungen werden durch Unterprogramme, so genannte Sub-VIs (Virtuelle Instrumente), realisiert. Der Vorteil in der Verwendung von Unterprogrammen liegt in der Parallelität des Programmablaufs, wodurch die Sub-VIs geschwindigkeitsunabhängig vom Hauptprogramm laufen. Als Beispiel für eine Automatisierungsanwendung sei das Brenner-VI genannt [BRE05]. Durch Betätigen der Zündung im Hauptprogramm wird automatisch ein kontrollierter Zündprozess einschließlich der Luft- und

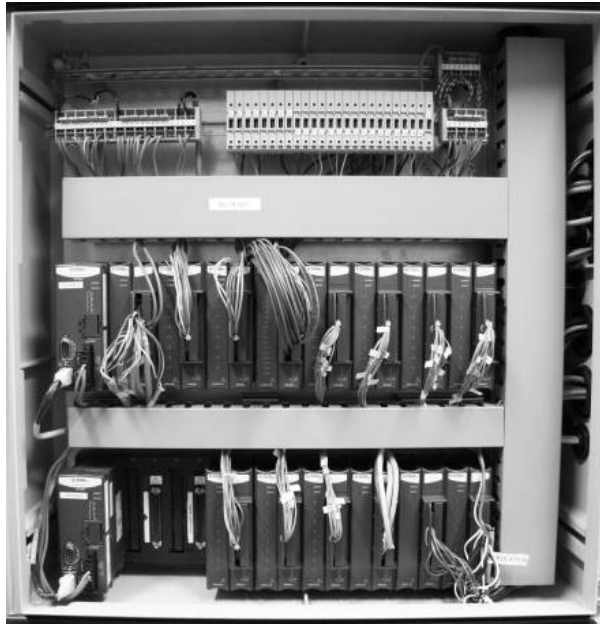


Abb. 3.5: Compact FieldPoint™-I/O-System von *National Instruments*

Brenngasversorgung eingeleitet. Dabei wird unterschieden, ob der Reformerbrenner mit Frischgas (Methan und Luft) im Aufheizbetrieb, mit Frischgas im Reformierbetrieb oder mit Anodenabgas im Reformierbetrieb gezündet wird.

Kapitel 4

Modellbildung und Simulation

Für die Optimierung des BZ-Systems bezüglich Betriebsverhalten und Gesamtnutzungsgrad sowie für die Unterstützung der Regelungsentwicklung wurde in MATLAB[®]/Simulink[®] 5.0 ein thermodynamisches Systemmodell aufgebaut. Die Programmiersprache MATLAB[®] (Matrix Laboratory) von *MathWorks* eignet sich für technische Berechnungen und bietet eine interaktive Umgebung für Algorithmenentwicklung, Visualisierung und Analyse von Daten sowie für numerische Berechnungen. Die Erweiterung Simulink[®] ist eine grafische Programmierumgebung für die Simulation dynamischer Systeme, die durch Differenzialgleichungen in Datenflussform abgebildet werden, und eignet sich insbesondere für die Entwicklung von Regelungen [MAT06].

In der Literatur sind mehrere Kategorien von Systemmodellen für BZ-BHKWs zu finden, die sich nach dem Detaillierungsgrad unterscheiden lassen. Bei der Systemauslegung kommen Systemmodelle, bestehend aus stationären nulldimensionalen Komponentenmodellen¹⁹, zur Berechnung von chemischen Gleichgewichten und Bilanzierung von Energie- und Stoffmengen zum Einsatz. Häufig wird dabei das verfahrenstechnische Simulationswerkzeug Aspen Plus[®]

¹⁹ Nulldimensionale Modelle werden häufig auch als konzentrierte Modelle oder als Einknotenmodelle bezeichnet. Dabei werden örtliche Mittelwerte verwendet, es erfolgt also keine Diskretisierung des Raumes.

von *AspenTech* verwendet [ASP06], wie beispielsweise in [RIE03] und in [MAT03]. Aber auch Simulink[®] wird für die stationäre Systemauslegung eingesetzt [HEI04].

Für die Optimierung einzelner Komponenten, z.B. Reaktoren, existieren eindimensionale dynamische Komponentenmodelle einschließlich der Berechnung von Reaktionskinetiken. Hierbei kommen Kontinuumsmodelle mit einem kontinuierlichen Verlauf der Zustandsgrößen im Reaktor [SOM03] sowie Komponentenmodelle als Reihenschaltung idealer Rührkessel [MON03] zur Anwendung. Für diese relativ detaillierten Modelle, die zudem noch in Systemmodelle eingebunden sind, wird in der Regel Simulink[®] verwendet.

Für die Systemanalyse und die Regelungsentwicklung sind dynamische nulldimensionale Modelle auf Basis von Energie- und Stoffbilanzen einschließlich der Berechnung von chemischen Gleichgewichten am zweckmäßigsten. Diese sind in der Literatur am weitesten verbreitet und werden auch in dieser Arbeit verwendet. Beispiele sind in [ALM03], [BÖH04], [JAH05], [LIN06] und [VET05] zu finden. Dabei kommen neben Simulink[®] ebenso Programmierumgebungen wie ColSim [WIT99] und TRNSYS [TRN06] zum Einsatz.

Im Folgenden werden die Komponenten des dynamischen Systemmodells beschrieben und einzelne Subsystemmodelle validiert. Anschließend wird das Systemmodell für die Optimierung des Betriebsverhaltens und des Gesamtnutzungsgrades verwendet. In Kapitel 5 kommt das dynamische Systemmodell bei der Regelungsentwicklung zum Einsatz.

4.1 Dynamische Modelle der Systemkomponenten

Die hier verwendeten physikalischen Modelle basieren auf der Erhaltung von Energie und Stoffmenge. Für die Untersuchung von Aufheizvorgängen und Auslegung von Temperaturreglern wird zusätzlich die thermische Dynamik berücksichtigt. Da die chemischen und elektrochemischen Prozesse schnell im Vergleich zu thermischen Ausgleichsvorgängen ablaufen, werden auftretende Reaktionen entweder durch die Berechnung des chemischen Gleichgewichts oder durch die direkte Vorgabe von Stoffumsätzen einbezogen. Die Dynamik der Strömungen sowie Druckverluste werden nicht betrachtet. Der Druck im gesamten System wird bei 101325 Pa als konstant angenommen, da die Auswirkungen der im System auftretenden Druckvariationen von maximal 25 kPa auf Reaktionsgleichgewichte und Wärmeübertragungsvorgänge vernachlässigbar sind. Weitere Modellannahmen sind ein idealer Wärmeübergang zwischen Komponenten und den sie durchströmenden Medien, d.h. Gase oder Flüssigkeiten, das ideale Verhalten der Gase, dies betrifft die Berechnung der Enthalpien,

sowie die Vernachlässigung des Wasserdampfanteils der Umgebungsluft. Die verwendeten Stoffwerte wurden [ASP06], [BAE96] und [MCB93] entnommen.

Die Temperatur und Stoffmenge einer Systemkomponente sind örtliche Mittelwerte, es erfolgt keine Diskretisierung des Raumes. Es handelt sich bei den thermodynamischen Modellen somit um gewöhnliche Differenzialgleichungen, da nur Ableitungen nach der Zeit auftreten.

Das Systemmodell wird durch die Definition geeigneter Schnittstellen modular aufgebaut. Die Aufteilung in Subsystem- und Komponentenmodelle entspricht dem tatsächlichen Systemaufbau, wie in Abb. 3.1 gezeigt. Dabei werden mit Ausnahme des Wechselrichters und der Fördereinheiten für die Medienzuführungen alle Komponenten thermodynamisch modelliert.

4.1.1 Dampfreformer und Shift-Stufe

Das Modell der integrierten Reformer- und Shift-Stufe wird entsprechend der internen Verschaltung in mehrere Komponenten und Zonen mit unterschiedlichen Temperaturniveaus und thermischen Kapazitäten aufgeteilt. Abb. 4.1 zeigt die Ableitung des Reformer-Shift-Modells aus dem konstruktiven Aufbau. Dabei sind Medienströme durch durchgezogene Linien und Wärmeübergänge aufgrund von Leitung und/oder Strahlung durch gestrichelte Linien dargestellt. Neben den in Abschnitt 4.1 getroffenen Annahmen liegen dem Modell folgende Annahmen zugrunde:

- Wärmeverluste an die Umgebung werden aufgrund der guten Isolierung der Reformer-Shift-Stufe vernachlässigt
- das Edukt verdampft vollständig im Verdampfer
- die Rauchgastemperatur nach dem Reformerbrenner ergibt sich aus der Berechnung einer adiabaten Verbrennungstemperatur, siehe hierzu Abschnitt 4.1.2
- in der Reformer- und in der Shift-Stufe wird chemisches Gleichgewicht erreicht
- in der Shift-Stufe findet aufgrund der Selektivität des Katalysators keine Methanisierung statt => Methan ist inert

Die instationäre Energiebilanz einer Komponente mit der thermischen Masse m , der spezifischen Wärmekapazität c , der Temperatur ϑ und den zu- und abfließenden Wärmeströmen $\dot{Q}_i$ lautet in integraler Form allgemein:

$$m \cdot c \cdot \frac{d\vartheta}{dt} = \sum_i \dot{Q}_i \quad (4.1)$$

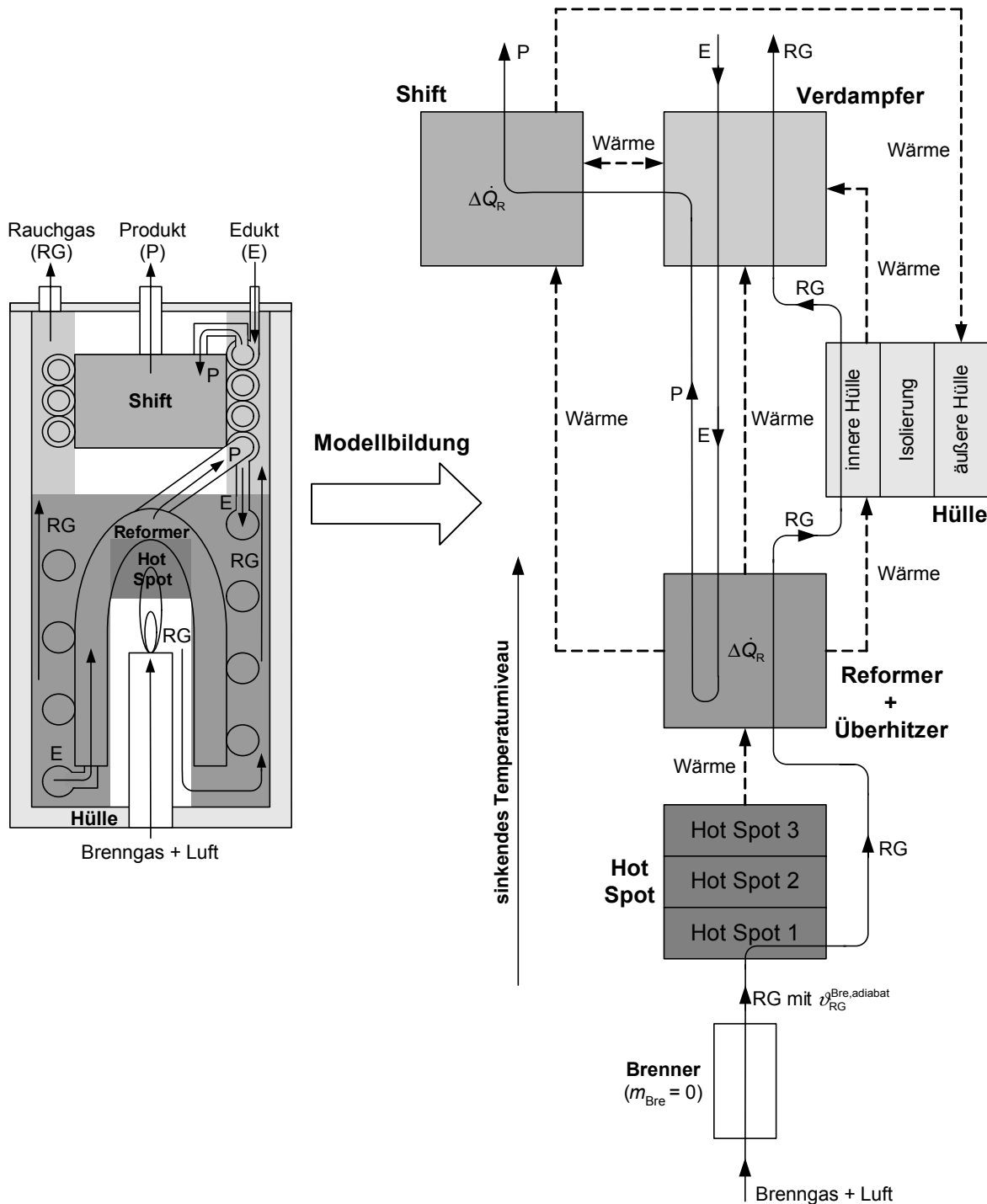


Abb. 4.1: Modellbildung der Reformer-Shift-Stufe mit verteilten thermischen Kapazitäten

Aus der Energiebilanz jeder Zone aus Abb. 4.1 ergibt sich für das Reformer-Shift-Modell ein System gekoppelter Differenzialgleichungen mit der jeweiligen Komponententemperatur als Zustandsgröße. Der Übersicht halber werden nur die wesentlichen Differenzialgleichungen, nämlich Gleichung (4.2) für den Verdampfer, Gleichung (4.3) für die Reformerstufe einschließlich Überhitzer sowie Gleichung (4.4) für die Shift-Stufe gezeigt. Die Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{Komp}}$

zwischen den Gasströmen wie Edukt (E), Produkt (P) oder Rauchgas (RG) und der jeweiligen Komponente wie Verdampfer (Verd), Reformerstufe (Ref) oder Shift-Stufe (Shift) sind mit den Abhängigkeiten von den Komponententemperaturen ϑ^{Verd} , ϑ^{Ref} , ϑ^{Shift} , $\vartheta^{\text{Hül,inn}}$, ϑ^{Hot1} , ϑ^{Hot3} , $\vartheta^{\text{Hül,auß}}$ und der Umgebungstemperatur ϑ^{U} dargestellt. Hierauf wird in Gleichung (4.5) näher eingegangen. Des Weiteren werden die Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{WÜ}}^{\text{Komp1-2}}$ zwischen den Komponenten sowie die Reaktionswärmeleistungen $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Ref}}$ und $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Shift}}$ in der Reform- bzw. Shift-Stufe in die Energiebilanz einbezogen:

$$\frac{d\vartheta^{\text{Verd}}}{dt} = \frac{1}{m^{\text{Verd}} \cdot c^{\text{Verd}}} \cdot \left[\dot{Q}_{\text{E}}^{\text{Verd}}(\vartheta^{\text{Verd}}, \vartheta^{\text{U}}) + \dot{Q}_{\text{P}}^{\text{Verd}}(\vartheta^{\text{Verd}}, \vartheta^{\text{Ref}}) + \dot{Q}_{\text{RG}}^{\text{Verd-Komp2}}(\vartheta^{\text{Verd}}, \vartheta^{\text{Hül,inn}}) + \dot{Q}_{\text{WÜ}}^{\text{Verd}}(\vartheta^{\text{Verd}}, \vartheta^{\text{Hül,inn}}, \vartheta^{\text{Ref}}, \vartheta^{\text{Shift}}) \right] \quad (4.2)$$

$$\frac{d\vartheta^{\text{Ref}}}{dt} = \frac{1}{m^{\text{Ref}} \cdot c^{\text{Ref}}} \cdot \left[\dot{Q}_{\text{E}}^{\text{Ref}}(\vartheta^{\text{Ref}}, \vartheta^{\text{Verd}}) + \dot{Q}_{\text{RG}}^{\text{Ref}}(\vartheta^{\text{Ref}}, \vartheta^{\text{Hot1}}) + \dot{Q}_{\text{WÜ}}^{\text{Ref-Komp2}}(\vartheta^{\text{Ref}}, \vartheta^{\text{Hül,inn}}, \vartheta^{\text{Hot3}}, \vartheta^{\text{Shift}}, \vartheta^{\text{Verd}}) + \Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Ref}}(\vartheta^{\text{Ref}}, \vartheta^{\text{Hot3}}) \right] \quad (4.3)$$

$$\frac{d\vartheta^{\text{Shift}}}{dt} = \frac{1}{m^{\text{Shift}} \cdot c^{\text{Shift}}} \cdot \left[\dot{Q}_{\text{P}}^{\text{Shift}}(\vartheta^{\text{Shift}}, \vartheta^{\text{Verd}}) + \dot{Q}_{\text{WÜ}}^{\text{Shift-Komp2}}(\vartheta^{\text{Shift}}, \vartheta^{\text{Hül,auß}}, \vartheta^{\text{Ref}}, \vartheta^{\text{Verd}}) + \Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Shift}}(\vartheta^{\text{Shift}}) \right] \quad (4.4)$$

Aufgrund des idealen Wärmeübergangs und der ungleich höheren Wärmekapazität der Feststoffkomponenten nehmen eintretende Gasströme mit der Temperatur $\vartheta_{\text{Gas}}^{\text{Komp,ein}}$ die Temperatur ϑ^{Komp} der Komponente an. Dazu werden die Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{E}}^{\text{Komp}}$, $\dot{Q}_{\text{P}}^{\text{Komp}}$, und $\dot{Q}_{\text{RG}}^{\text{Komp}}$ zum Temperatenausgleich zwischen der Komponente und dem aufzuheizenden oder abzukühlenden Gas, die im Folgenden allgemein als $\dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{Komp}}$ bezeichnet werden, in den Gleichungen (4.2), (4.3) und (4.4) berücksichtigt:

$$\dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{Komp}} = - \sum_j \dot{n}_j \cdot c_{\text{p,m},j} \cdot (\vartheta^{\text{Komp}} - \vartheta_{\text{Gas}}^{\text{Komp,ein}}) \quad (4.5)$$

Hierbei sind $\dot{n}$ der Molenstrom und $c_{\text{p,m}}$ die molare isobare Wärmekapazität des Gases. Der Index j steht für die einzelnen Bestandteile des Gasgemisches (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O_g , N_2 , O_2).

In der Energiebilanz des Verdampfers (4.2) wird bei der Eduktaufheizung zusätzlich die Verdampfung des flüssigen Prozesswassers berücksichtigt. Dazu wird der Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{CH}_4}^{\text{Verd}}$ zur Aufheizung des Methans nach Gleichung (4.5)

berechnet. Für die Berechnung des Wärmestroms $\dot{Q}_{\text{H}_2\text{Ofl}}^{\text{Verd}}$ zur Aufheizung des Wassers wird eine vollständige Verdampfung angenommen:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\text{E}}^{\text{Verd}} &= \dot{Q}_{\text{CH}_4}^{\text{Verd}} + \dot{Q}_{\text{H}_2\text{Ofl}}^{\text{Verd}} \\ &= \dot{Q}_{\text{CH}_4}^{\text{Verd}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{Ofl}} \cdot \left[c_{p,m,\text{H}_2\text{Ofl}} \cdot (\vartheta_V - \vartheta^U) \right. \\ &\quad \left. + \Delta H_V + c_{p,m,\text{H}_2\text{Og}} \cdot (\vartheta^{\text{Verd}} - \vartheta_V) \right] \quad \text{mit } \vartheta^{\text{Verd}} \geq \vartheta_V\end{aligned}\tag{4.6}$$

Hierbei sind $\dot{n}_{\text{H}_2\text{Ofl}}$ die zu verdampfende Wassermenge, $c_{p,m,\text{H}_2\text{Ofl}}$ und $c_{p,m,\text{H}_2\text{Og}}$ die molare isobare Wärmekapazität des flüssigen Wassers bzw. des Wasserdampfes, ΔH_V die molare Verdampfungsenthalpie, ϑ_V die Verdampfungstemperatur, ϑ^U die Umgebungstemperatur und ϑ^{Verd} die Temperatur des Verdampfers. Die Verdampfungstemperatur wird mit Hilfe der Dampfdruckkurve ermittelt.

Dem Wärmeübergang durch Leitung und/oder Strahlung zwischen zwei Komponenten 1 und 2, wie beispielsweise zwischen Reformer und innerer Hülle, wird in den Energiebilanzen durch folgenden Ausdruck Rechnung getragen:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\text{WÜ}}^{\text{Komp1-2}} &= -k_{1-2} \cdot A_{\text{WL},1-2} \cdot (\vartheta^{\text{Komp1}} - \vartheta^{\text{Komp2}}) \\ &\quad - \sigma_{1-2} \cdot A_{\text{WS},1-2} \cdot \left[(T^{\text{Komp1}})^4 - (T^{\text{Komp2}})^4 \right]\end{aligned}\tag{4.7}$$

Hierbei sind k_{1-2} die Wärmedurchgangszahl, σ_{1-2} der Wärmestrahlungskoeffizient, $A_{\text{WL},1-2}$ und $A_{\text{WS},1-2}$ die wärmeübertragende Fläche bei Leitung bzw. Strahlung, ϑ^{Komp1} , ϑ^{Komp2} , T^{Komp1} und T^{Komp2} die Komponententemperaturen in Grad Celsius bzw. in Kelvin. Die Bestimmung von k_{1-2} und σ_{1-2} erfolgt aus dem Vergleich von Messung und Simulation, siehe Abschnitt 4.2.

Die Reaktionswärmeleistung $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Ref}}$ und $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Shift}}$ in den Energiebilanzen für die Reformer- und für die Shift-Stufe, Gleichung (4.3) und (4.4), ergibt sich aus dem Stoffumsatz, der durch das chemische Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur und der Eduktzusammensetzung bestimmt wird. Dabei wird die Gleichgewichtsberechnung im Reformer auf die mittlere Temperatur zwischen der heißesten Zone des Reformers, dem Hot Spot, und dem restlichen Reformer bezogen. Messungen haben gezeigt, dass dies der tatsächlichen Temperatur der Reformierung entspricht.

Für die Berechnung des Gleichgewichts wird der Gleichgewichtslöser von Cantera 1.6.0, eine kostenlose Software zur Berechnung chemisch reagierender Strömungen, verwendet [CAN06]. Eine Schnittstelle zu MATLAB[®] ermöglicht die Einbindung von Cantera in das Modell. Somit können die Gleichgewichts-

zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Eduktzusammensetzung simultan berechnet werden²⁰.

Die Schnittstelle von Simulink[®] zu Cantera wird über in MATLAB[®] geschriebene M-Files realisiert. Dort werden in jedem Zeitschritt die Temperatur, der Druck und die Eduktzusammensetzung an Cantera übergeben. Cantera liefert die Reaktionswärmeleistung pro Mol und die Molanteile. Aus den Kohlenstoffbilanzen für die Dampfreformierung sowie für die Shift-Reaktion ergeben sich die Gesamtmolenströme $\dot{n}_{\text{ges}}^{\text{Ref,aus}}$ und $\dot{n}_{\text{ges}}^{\text{Shift,aus}}$ nach den Reaktionen:

$$\dot{n}_{\text{ges}}^{\text{Ref,aus}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,ein}}}{y_{\text{CH}_4}^{\text{Ref,aus}} + y_{\text{CO}}^{\text{Ref,aus}} + y_{\text{CO}_2}^{\text{Ref,aus}}} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{ges}}^{\text{Shift,aus}} &= \dot{n}_{\text{ges ohne CH}_4}^{\text{Shift,aus}} + \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Shift,ein}} \\ &= \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{Shift,ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{Shift,ein}}}{(y_{\text{CO}}^{\text{Shift,aus}} + y_{\text{CO}_2}^{\text{Shift,aus}})_{\text{ohne CH}_4}} + \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Shift,ein}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Hierbei sind $\dot{n}_j$ der Molenstrom und y_j der Molanteil des Gasbestandteils j . Durch Multiplikation des Gesamtmolenstroms mit der Reaktionswärmeleistung pro Mol erhält man die absolute Reaktionswärmeleistung $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Ref}}$ und $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{Shift}}$ der Dampfreformierung bzw. der Shift-Reaktion. Die Einzelmolenströme nach den jeweiligen Stufen folgen aus dem Produkt des Gesamtmolenstroms mit den Molanteilen, wobei die resultierenden Molenströme des Reformers den Eduktmolenströmen der Shift-Stufe entsprechen. In der Kohlenstoffbilanz (4.9) für die Shift-Stufe wird das Methan separat betrachtet, da es nicht an der Reaktion teilnehmen soll, siehe Abschnitt 2.2.2.

²⁰ Cantera benutzt eine nicht-stöchiometrische Methode zur Gleichgewichtsberechnung. Dabei wird ein Gleichungssystem mit K nichtlinearen algebraischen Gleichungen gelöst, wobei K der Anzahl der an den Reaktionen beteiligten chemischen Elemente entspricht. Bei stöchiometrischen Methoden, wie der Minimierung der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie, wird ein System $(N-K)$ nichtlinearer algebraischer Gleichungen gelöst, wobei N für die Anzahl der chemischen Verbindungen steht. Weitere Details hierzu sind in [SMI82] nachzulesen. Die Berechnung des chemischen Gleichgewichts für die Dampfreformierung durch Minimierung der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie nach [HEI04] führt zu den gleichen Ergebnissen wie der Gleichgewichtslöser von Cantera.

4.1.2 Anodenabgasrückführung und Reformerbrenner

Im Reformerbrenner wird sowohl reines Methan als auch Anodenabgas (Offgas) mit und ohne Zumischung von zusätzlichem Methan (Frischgas) verbrannt. Bei der unter konstantem Druck stattfindenden und als adiabat angenommenen Mischung von Offgas $\dot{n}_{\text{AOG}}^{\text{Bre},\text{ein}}$ mit Frischgas $\dot{n}_{\text{Frisch}}^{\text{Bre},\text{ein}}$ und der Verbrennungsluft $\dot{n}_{\text{Luft}}^{\text{Bre},\text{ein}}$ folgt aus einer stationären Energiebilanz folgender Ausdruck für die Gemischtemperatur $\vartheta_{\text{Misch}}^{\text{Bre},\text{ein}}$ vor der Verbrennung:

$$\vartheta_{\text{Misch}}^{\text{Bre},\text{ein}} = \frac{\sum_j \dot{n}_{\text{AOG},j}^{\text{Bre},\text{ein}} \cdot c_{\text{m,p},j} \cdot \vartheta^{\text{WÜT7}} + \sum_j \dot{n}_{\text{Luft+Frisch},j}^{\text{Bre},\text{ein}} \cdot c_{\text{m,p},j} \cdot \vartheta^{\text{U}}}{\sum_j \dot{n}_{\text{AOG},j}^{\text{Bre},\text{ein}} \cdot c_{\text{m,p},j} + \sum_j \dot{n}_{\text{Luft+Frisch},j}^{\text{Bre},\text{ein}} \cdot c_{\text{m,p},j}} \quad (4.10)$$

Dabei wurde angenommen, dass Methan und Verbrennungsluft die Umgebungstemperatur ϑ^{U} haben. Die Temperatur $\vartheta^{\text{WÜT7}}$ des Offgases entspricht der des Wärmeübertragers WÜT 7, durch den das Offgas abgekühlt wird. Bei der Berechnung ist die Abhängigkeit der Wärmekapazitäten $c_{\text{m,p},j}$ der Gasbestandteile j auf der rechten Seite im Nenner von der Gemischtemperatur $\vartheta_{\text{Misch}}^{\text{Bre},\text{ein}}$ auf der linken Seite von Gleichung (4.10) zu berücksichtigen.

Die Stoffbilanz für die einzelnen Gasbestandteile j der adiabaten Mischung, aus der sich das zu verbrennende Gasgemisch $\dot{n}_{\text{Misch},j}^{\text{Bre},\text{ein}}$ ergibt, ist eine Addition der Stoffströme des Anodenabgases $\dot{n}_{\text{AOG},j}^{\text{Bre},\text{ein}}$, siehe Gleichung (4.23), und des Frischgases $\dot{n}_{\text{Frisch},j}^{\text{Bre},\text{ein}}$:

$$\dot{n}_{\text{Misch},j}^{\text{Bre},\text{ein}} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{Misch,CH}_4}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{Misch,CO}}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{Misch,CO}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{Misch,H}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{Misch,H}_2\text{O}_g}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{Misch,O}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{Misch,N}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{AOG,CH}_4}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ 0 \\ \dot{n}_{\text{AOG,CO}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,H}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,H}_2\text{O}_g}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ 0 \\ \dot{n}_{\text{AOG,N}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{Frisch,CH}_4}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \\ \dot{n}_{\text{Luft,N}_2}^{\text{Bre},\text{ein}} \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Für die Bestimmung der Rauchgastemperatur wird eine adiabate Verbrennung angenommen. Die adiabate Verbrennungstemperatur $\vartheta_{\text{RG}}^{\text{Bre},\text{adiabat}}$ lässt sich eben-

falls aus der Energieerhaltung ableiten²¹ [BAE96]. Im Modell wird die Berechnung der Verbrennung von Cantera übernommen. Dazu wird über ein M-File die Temperatur $\vartheta_{\text{Misch}}^{\text{Bre,ein}}$ sowie die Zusammensetzung $\dot{n}_{\text{Misch},j}^{\text{Bre,ein}}$ an Cantera übergeben. Cantera wiederum liefert die adiabate Verbrennungstemperatur und die Molanteile $y_j^{\text{Bre,aus}}$ der Bestandteile j des Rauchgases. Zur Berechnung des Gesamtmolenstroms $\dot{n}_{\text{ges}}^{\text{Bre,aus}}$ und der anschließenden Bestimmung der Einzelmolenströme wird wiederum eine Kohlenstoffbilanz verwendet:

$$\dot{n}_{\text{ges}}^{\text{Bre,aus}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{Bre,ein}} + \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{Bre,ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{Bre,ein}}}{y_{\text{CH}_4}^{\text{Bre,aus}} + y_{\text{CO}}^{\text{Bre,aus}} + y_{\text{CO}_2}^{\text{Bre,aus}}} \quad (4.12)$$

4.1.3 Reformatkühlung und selektive Oxidation

Das die Shift-Stufe verlassende Produktgas wird im Wärmeübertrager WÜT 2 auf die Temperatur des Wärmeübertragers abgekühlt. Die Temperatur $\vartheta^{\text{WÜT2}}$ ergibt sich aus der Energiebilanz des Wärmeübertragers:

$$\frac{d\vartheta^{\text{WÜT2}}}{dt} = \frac{1}{m^{\text{WÜT2}} \cdot c^{\text{WÜT2}}} \cdot \left[\dot{Q}_{\text{p}}^{\text{WÜT2}}(\vartheta^{\text{WÜT2}}, \vartheta^{\text{Shift}}) + \dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{WÜT2}}(\vartheta^{\text{WÜT2}}, \vartheta^{\text{SelOx}}) + \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{WÜT2}}(\vartheta^{\text{WÜT2}}, \vartheta^{\text{U}}) \right] \quad (4.13)$$

Hierbei sind $m^{\text{WÜT2}}$ die Masse und $c^{\text{WÜT2}}$ die spezifische Wärmekapazität des Wärmeübertrager WÜT 2. Für den Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{p}}^{\text{WÜT2}}$ vom Reformat an den Wärmeübertrager gilt Gleichung (4.5) und der Kühlstrom $\dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{WÜT2}}$ wird nach Gleichung (4.25) berechnet. Den Wärmeverlust $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{WÜT2}}$ an die Umgebung über die Fläche $A_{\text{WÜT2-U}}$ beschreibt der folgende Ausdruck, wobei die Bestimmung der Wärmedurchgangszahl des Wärmeübertragers an die Umgebung $k_{\text{WÜT2-U}}$ in Abschnitt 4.2 erfolgt:

$$\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{WÜT2}} = -k_{\text{WÜT2-U}} \cdot A_{\text{WÜT2-U}} \cdot (\vartheta^{\text{WÜT2}} - \vartheta^{\text{U}}) \quad (4.14)$$

²¹ Im Gegensatz zur Berechnung der adiabaten Gemischtemperatur, Gleichung (4.10), muss bei der Berechnung der adiabaten Verbrennungstemperatur die Änderung der stofflichen Zusammensetzung durch die Verbrennung berücksichtigt werden, da unterschiedliche Stoffe beim Referenzzustand unterschiedliche Enthalpien besitzen. Somit muss bei der Bildung der Enthalpiedifferenzen der Referenzzustand explizit mit einbezogen werden [SAT06].

Nach der Abkühlung in WÜT 2 wird das Reformat in der SelOx-Stufe einer Feinreinigung unterzogen. Für das SelOx-Modell gelten folgende Annahmen:

- der CO-Umsatz ist konstant mit $C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} = 99,8 \%$, was einer Reduzierung der CO-Konzentration von 1 % auf 20 ppm entspricht
- der gesamte Restsauerstoff oxidiert den Wasserstoff

Die Bilanzierung der Energie der SelOx-Stufe ergibt den folgenden Ausdruck für die Temperatur ϑ^{SelOx} :

$$\frac{d\vartheta^{\text{SelOx}}}{dt} = \frac{1}{m^{\text{SelOx}} \cdot c^{\text{SelOx}}} \cdot \left[\dot{Q}_{\text{P}}^{\text{SelOx}}(\vartheta^{\text{SelOx}}, \vartheta^{\text{WÜT2}}) + \dot{Q}_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}}(\vartheta^{\text{SelOx}}, \vartheta^{\text{U}}) + \dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{SelOx}}(\vartheta^{\text{SelOx}}, \vartheta^{\text{BZ}}) + \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{SelOx}}(\vartheta^{\text{SelOx}}, \vartheta^{\text{U}}) + \Delta \dot{Q}_{\text{R}}^{\text{SelOx}}(\vartheta^{\text{SelOx}}) \right] \quad (4.15)$$

Hierbei sind m^{SelOx} die Masse und c^{SelOx} die spezifische Wärmekapazität der SelOx-Stufe. Die Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{P}}^{\text{SelOx}}$ vom Reformatgas (Produkt) und $\dot{Q}_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}}$ an die Luft werden nach Gleichung (4.5) berechnet. Die Berechnung des Wärmestroms $\dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{SelOx}}$ an den Kühlkreis erfolgt analog zu Gleichung (4.25). Dabei sind die Wärmeströme abhängig von der Temperatur der vorgeschalteten Komponenten. Im Fall des Kühlkreises ist dies die BZ-Temperatur ϑ^{BZ} . Der Wärmeverlust $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{SelOx}}$ der SelOx-Stufe hängt von der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Umgebung ab und wird analog zu Gleichung (4.14) berechnet. Die Reaktionswärmeleistung $\Delta \dot{Q}_{\text{R}}^{\text{SelOx}}$ berücksichtigt die Oxidation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, Reaktionsgleichung (2.19) bzw. (2.17). Mit den Gleichungen (2.20) und (2.21) folgt für den Stoffumsatz des Kohlenmonoxids $\Delta \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx}}$ und des Wasserstoffs $\Delta \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{SelOx}}$: in der SelOx-Stufe:

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} = C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} \cdot \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}} \quad (4.16)$$

$$\Delta \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{SelOx}} = 2 \cdot \left(\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{SelOx,ein}} - \frac{1}{2} \cdot \Delta \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} \right) = \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}} \cdot \left(\lambda_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}} - C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} \right) \quad (4.17)$$

Hierbei sind $C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}}$ der CO-Umsatz, $\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}}$ und $\dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{SelOx,ein}}$ der in die SelOx-Stufe eintretende CO- bzw. Sauerstoffmolenstrom sowie $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}}$ die Luftzahl der SelOx-Stufe. Unter Einbeziehung der Stoffumsätze (4.16) und (4.17) wird die Abhängigkeit der Reaktionswärmeleistung $\Delta \dot{Q}_{\text{R}}^{\text{SelOx}}$ der SelOx-Stufe von der CO- und der Luftmenge deutlich:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{Q}_{\text{R}}^{\text{SelOx}} &= \Delta \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} \cdot H_{\text{u,CO}} + \Delta \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{SelOx}} \cdot H_{\text{u,H}_2} \\ &= \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{SelOx,ein}} \cdot \left[C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} \cdot H_{\text{u,CO}} + \left(\lambda_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}} - C_{\text{CO}}^{\text{SelOx}} \right) \cdot H_{\text{u,H}_2} \right] \end{aligned} \quad (4.18)$$

Hierbei sind $H_{u,CO}$ und H_{u,H_2} die unteren molaren Heizwerte von Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff. Mit den Gleichungen (4.16), (4.17) und (2.20) folgt aus der Stoffbilanz für die austretenden Stoffströme $\dot{n}_j^{SelOx,aus}$ der einzelnen Gasbestandteile j der SelOx-Stufe:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{CH_4}^{SelOx,aus} \\ \dot{n}_{CO}^{SelOx,aus} \\ \dot{n}_{CO_2}^{SelOx,aus} \\ \dot{n}_{H_2}^{SelOx,aus} \\ \dot{n}_{H_2O_g}^{SelOx,aus} \\ \dot{n}_{O_2}^{SelOx,aus} \\ \dot{n}_{N_2}^{SelOx,aus} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{CH_4}^{SelOx,ein} \\ \dot{n}_{CO}^{SelOx,ein} - \Delta \dot{n}_{CO}^{SelOx} \\ \dot{n}_{CO_2}^{SelOx,ein} + \Delta \dot{n}_{CO}^{SelOx} \\ \dot{n}_{H_2}^{SelOx,ein} - \Delta \dot{n}_{H_2}^{SelOx} \\ \dot{n}_{H_2O_g}^{SelOx,ein} + \Delta \dot{n}_{H_2}^{SelOx} \\ 0 \\ \dot{n}_{Luft,N_2}^{SelOx,ein} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{CH_4}^{SelOx,ein} \\ (1 - C_{CO}^{SelOx}) \cdot \dot{n}_{CO}^{SelOx,ein} \\ \dot{n}_{CO_2}^{SelOx,ein} + C_{CO}^{SelOx} \cdot \dot{n}_{CO}^{SelOx,ein} \\ \dot{n}_{H_2}^{SelOx,ein} - \dot{n}_{CO}^{SelOx,ein} \cdot (\lambda_{Luft}^{SelOx} - C_{CO}^{SelOx}) \\ \dot{n}_{H_2O_g}^{SelOx,ein} + \dot{n}_{CO}^{SelOx,ein} \cdot (\lambda_{Luft}^{SelOx} - C_{CO}^{SelOx}) \\ 0 \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{0,79}{0,21} \cdot \lambda_{Luft}^{SelOx} \cdot \dot{n}_{CO}^{SelOx,ein} \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

4.1.4 Brennstoffzellenstapel

In der Literatur sind etliche BZ-Modelle beschrieben. Eine Übersicht hierüber geben [BIY05] und [HAR03]. Für das in dieser Arbeit verwendete Modell gelten neben den Annahmen aus Abschnitt 4.1 folgende Punkte:

- der Umsatz der Brennstoffzellen basiert auf einer am betrachteten System gemessenen P - I -Kennlinie unabhängig von Druck, Temperatur und Konzentrationen
- das Kohlenmonoxid wird durch das Airbleed oxidiert
- der Überschuss an Airbleed oxidiert den Wasserstoff

Die Annahme bezüglich der BZ-Kennlinie ist zulässig, da der BZ-Stapel Teil eines geregelten Gesamtsystems ist, in dem die relevanten Parameter annähernd konstant gehalten werden. Die Temperatur ϑ^{BZ} des BZ-Stapels folgt aus der Energiebilanz:

$$\frac{d\vartheta^{BZ}}{dt} = \frac{1}{m^{BZ} \cdot c^{BZ}} \cdot \left[\dot{Q}_P^{BZ}(\vartheta^{BZ}, \vartheta^{SelOx}) + \dot{Q}_{Luft}^{BZ}(\vartheta^{BZ}, \vartheta^U) + \dot{Q}_{AB}^{BZ}(\vartheta^{BZ}, \vartheta^U) + \dot{Q}_{Kühl}^{BZ}(\vartheta^{BZ}, \vartheta^{WÜT10}) + \dot{Q}_{Verl}^{BZ}(\vartheta^{BZ}, \vartheta^U) + \Delta \dot{Q}_R^{BZ}(\vartheta^{BZ}) \right] \quad (4.20)$$

Hierbei sind m^{BZ} die Masse und c^{BZ} die spezifische Wärmekapazität des BZ-Stapels. Die Berechnung der Wärmeströme $\dot{Q}_P^{BZ}$, $\dot{Q}_{Luft}^{BZ}$ und $\dot{Q}_{AB}^{BZ}$ zwischen BZ-

Stapel und Reformat, Luft bzw. Airbleed erfolgt nach Gleichung (4.5). Die Wärmeabgabe $\dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{BZ}}$ an den BZ-Kühlkreis wird nach Gleichung (4.25) bestimmt und der Wärmeverlust $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{BZ}}$ an die Umgebung analog zu Gleichung (4.14) berechnet. Die Reaktionswärmeleistung $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{BZ}}$ des BZ-Stapels ergibt sich aus der Summe der im Stapel ablaufenden irreversiblen Prozesse. Die Stromerzeugung trägt hierbei den größten Teil zur Reaktionswärme bei. Aber auch die anodenseitigen Oxidationen des restlichen Kohlenmonoxids $\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{BZ,Ano,ein}}$ und vor allem des Wasserstoffs $\Delta\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano}}$ durch das Airbleed werden berücksichtigt. Unter Einbeziehung der Gleichungen (2.6) und (2.7) folgt für die Reaktionswärmeleistung $\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{BZ}}$ des BZ-Stapels:

$$\begin{aligned}\Delta\dot{Q}_{\text{R}}^{\text{BZ}} &= \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \cdot H_{\text{u,H}_2} - P_{\text{el}}^{\text{BZ}} + \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{BZ,Ano,ein}} \cdot H_{\text{u,CO}} + \Delta\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano}} \cdot H_{\text{u,H}_2} \\ &= I^{\text{BZ}} \cdot \left(\frac{n_{\text{Zellen}}}{2 \cdot F} \cdot H_{\text{u,H}_2} - U^{\text{BZ}} \right) + \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{BZ,Ano,ein}} \cdot H_{\text{u,CO}} + \Delta\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano}} \cdot H_{\text{u,H}_2}\end{aligned}\quad (4.21)$$

Hierbei sind n_{Zellen} die Anzahl der Zellen, F die Faraday-Konstante, U^{BZ} die elektrische Spannung und $H_{\text{u,H}_2}$ sowie $H_{\text{u,CO}}$ die unteren Heizwerte von Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid. Der elektrische Strom I^{BZ} ergibt sich aus der im Modell hinterlegten P - I -Kennlinie, wobei dem Modell die elektrische Leistung vorgegeben wird. Die Beziehung für den H_2 -Umsatz $\Delta\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano}}$ aufgrund der Oxidation durch das nach der Oxidation des Kohlenmonoxids $\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{BZ,Ano,ein}}$ vorhandene restliche Airbleed $\dot{n}_{\text{AB,O}_2}^{\text{BZ,Ano,ein}}$ ist:

$$\Delta\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano}} = 2 \cdot \left(\dot{n}_{\text{AB,O}_2}^{\text{BZ,Ano,ein}} - \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{BZ,Ano,ein}} \right) \quad (4.22)$$

Für das Anodenabgas $\dot{n}_j^{\text{BZ,Ano,aus}}$, das im Brenner thermisch verwertet wird, resultieren unter Berücksichtigung des H_2 -Überschusses $\lambda_{\text{H}_2}^{\text{BZ}}$, Gleichung (2.10), folgende Ausdrücke aus der anodenseitigen Stoffbilanz:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{AOG,CH}_4}^{\text{Bre,ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,CO}}^{\text{Bre,ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,CO}_2}^{\text{Bre,ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,H}_2}^{\text{Bre,ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,H}_2\text{O}_g}^{\text{Bre,ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,O}_2}^{\text{Bre,ein}} \\ \dot{n}_{\text{AOG,N}_2}^{\text{Bre,ein}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{BZ,Ano,aus}} \\ \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{BZ,Ano,aus}} \\ \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{BZ,Ano,aus}} \\ \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano,aus}} \\ \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{BZ,Ano,aus}} \\ \dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{BZ,Ano,aus}} \\ \dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{BZ,Ano,aus}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{BZ,Ano,ein}} \\ 0 \\ \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{BZ,Ano,ein}} + \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{BZ,Ano,ein}} \\ \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \cdot (\lambda_{\text{H}_2}^{\text{BZ}} - 1) - \Delta\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano}} \\ \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{BZ,Ano,ein}} + \Delta\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,Ano}} \\ 0 \\ \dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{BZ,Ano,ein}} + \dot{n}_{\text{AB,N}_2}^{\text{BZ,Ano,ein}} \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Unter Einbeziehung der Kathodenreaktion (2.3) und der Gleichung (2.9) für die Luftzahl $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{BZ}}$ des BZ-Stapels ergeben sich aus der Stoffbilanz der Kathodenseite folgende Beziehungen für die austretenden Stoffströme $\dot{n}_j^{\text{BZ,Kat,aus}}$:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{BZ,Kat,aus}} \\ \dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{BZ,Kat,aus}} \\ \dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{BZ,Kat,aus}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \\ \dot{n}_{\text{Luft,O}_2}^{\text{BZ,Kat,ein}} - \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \\ \dot{n}_{\text{Luft,N}_2}^{\text{BZ,Kat,ein}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \\ \frac{1}{2} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \cdot (\lambda_{\text{Luft}}^{\text{BZ}} - 1) \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{0,79}{0,21} \cdot \lambda_{\text{Luft}}^{\text{BZ}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}} \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

Die Berechnung der stöchiometrisch benötigten Wasserstoffmenge $\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{BZ,stöch}}$ des BZ-Stapels in der anodenseitigen Stoffbilanz, Gleichung (4.23), wie auch in der kathodenseitigen Stoffbilanz, Gleichung (4.24), erfolgt durch die Faradaysche Gleichung (2.7).

4.1.5 Kühlkreis und Nutzwärmekreis

Das Kühlwasser durchströmt den BZ-Stapel, die SelOx-Stufe, den Wärmeübertrager WÜT 2, der das aus der Shift-Stufe kommende Produktgas entsprechend Gleichung (4.5) abkühlt, und Wärmeübertrager WÜT 10, der die Wärme an den Nutzwärmekreis abgibt. Dabei nimmt der Kühlwasserstrom $\dot{n}_{\text{Kühl}}$ mit der isobaren Wärmekapazität $c_{p,m,\text{H}_2\text{O}_n}$ beim Durchströmen der Komponenten die Wärme $\dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{Komp}}$ auf:

$$\dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{Komp}} = -\dot{n}_{\text{Kühl}} \cdot c_{p,m,\text{H}_2\text{O}_n} \cdot (\vartheta^{\text{Komp}} - \vartheta_{\text{Kühl}}^{\text{Komp,ein}}) \quad (4.25)$$

Aufgrund der Annahme, dass der Kühlstrom die jeweilige Komponententemperatur ϑ^{Komp} annimmt, ist die Temperatur $\vartheta_{\text{Kühl}}^{\text{Komp,ein}}$ des eintretenden Kühlstroms gleich der Temperatur der zuvor durchströmten Komponente. Somit lautet die Energiebilanz des Wärmeübertragers WÜT 10:

$$\begin{aligned} \frac{d\vartheta^{\text{WÜT10}}}{dt} &= \frac{1}{m^{\text{WÜT10}} \cdot c^{\text{WÜT10}}} \cdot \left[\dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{WÜT10}}(\vartheta^{\text{WÜT10}}, \vartheta^{\text{WÜT2}}) \right. \\ &\quad \left. + \dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{WÜT10}}(\vartheta^{\text{WÜT10}}, \vartheta_{\text{Misch}}^{\text{WÜT7+8}}) + \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{WÜT10}}(\vartheta^{\text{WÜT10}}, \vartheta^{\text{U}}) \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

Hierbei sind $\vartheta^{\text{WÜT10}}$ die Temperatur, $m^{\text{WÜT10}}$ die Masse und $c^{\text{WÜT10}}$ die spezifische Wärmekapazität des Wärmeübertragers WÜT10. Die beiden Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{Kühl}}^{\text{WÜT10}}$ und $\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{WÜT10}}$ vom Kühlkreis bzw. an den Nutzwärmekreis lassen sich analog zu Gleichung (4.25) berechnen. Für den Verlustwärmestrom $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{WÜT10}}$ gilt

Gleichung (4.14). Über eine Pumpe, die durch eine Verzögerung 1. Ordnung modelliert wird und für die Umwälzung des Kühlstroms verantwortlich ist, wird das Kühlkreismodell geschlossen.

Vor dem Eintritt in WÜT 10 des Kühlkreises kühlt der Nutzwärmekreis das Anodenabgas und die Kathodenabluft des BZ-Stapels in WÜT 7 bzw. WÜT 8 ab und nimmt die durch Kondensation des Wasserdampfs freiwerdende latente Wärme auf. Dazu wird der Nutzwärmekreis in zwei gleich große Ströme aufgeteilt, um die beiden Wärmeübertrager parallel zu durchströmen. Die Energiebilanz der Wärmeübertrager, hier exemplarisch für WÜT 7, lautet:

$$\frac{d\vartheta^{\text{WÜT7}}}{dt} = \frac{1}{m^{\text{WÜT7}} \cdot c^{\text{WÜT7}}} \cdot \left[\dot{Q}_P^{\text{WÜT7}}(\vartheta^{\text{WÜT7}}, \vartheta^{\text{BZ}}) + \dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{WÜT7}}(\vartheta^{\text{WÜT7}}, \vartheta_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW,ein}}) + \dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{WÜT7}}(\vartheta^{\text{WÜT7}}, \vartheta^{\text{U}}) \right] \quad (4.27)$$

Hierbei sind $\vartheta^{\text{WÜT7}}$ die Temperatur, $m^{\text{WÜT7}}$ die Masse und $c^{\text{WÜT7}}$ die spezifische Wärmekapazität des Wärmeübertragers WÜT7. Für die beiden Wärmeströme $\dot{Q}_{\text{Nutz}}^{\text{WÜT7}}$ und $\dot{Q}_{\text{Verl}}^{\text{WÜT7}}$ gelten Gleichung (4.25) bzw. Gleichung (4.14). Der Wärmestrom $\dot{Q}_P^{\text{WÜT7}}$, um den das Anodenabgas abgekühlt wird, setzt sich aus $\dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{WÜT7}}$, siehe Gleichung (4.5), und der Kondensationswärme zusammen. Vereinfachend wird dabei zuerst von einer Abkühlung des feuchten Anodenabgases auf die Temperatur $\vartheta^{\text{WÜT7}}$ von Wärmeübertrager WÜT7 um den Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{WÜT7}}$ und anschließender Kondensation ausgegangen:

$$\dot{Q}_P^{\text{WÜT7}} = \dot{Q}_{\text{Gas}}^{\text{WÜT7}}(\vartheta^{\text{WÜT7}}, \vartheta^{\text{BZ}}) + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{fl}}^{\text{WÜT7,aus}} \cdot \Delta H_V \quad (4.28)$$

Hierbei ist ΔH_V die Verdampfungs- bzw. Kondensationsenthalpie. Die auskondensierte Wassermenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{fl}}^{\text{WÜT7,aus}}$ ergibt sich aus der Differenz zwischen der in den Wärmeübertrager eintretenden Wasserdampfmenge und der bei $\vartheta^{\text{WÜT7}}$ gesättigten Wasserdampfmenge. Für den Fall, dass die Wasserdampfmenge des in den WÜT 7 eintretenden Gasstroms geringer ist als die Sattdampfmenge, kondensiert kein Wasser aus:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{fl}}^{\text{WÜT7,aus}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{g}}^{\text{WÜT7,ein}} - \min\left(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{g}}^{\text{WÜT7,ein}}, \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{g}}^{\text{Satt}}\right) \quad (4.29)$$

Hierbei ist $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{g}}^{\text{WÜT7,ein}}$ der in den Wärmeübertrager WÜT7 eintretende Wasserdampfstrom. Die Sattdampfmenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_\text{g}}^{\text{Satt}}$ ergibt sich aus der Stoffbilanz des abgekühlten Anodenabgases, wobei der Sättigungsdruck $p_{\text{H}_2\text{O}_\text{g}}^{\text{Satt}}$ mit Hilfe der Dampfdruckkurve ermittelt wird:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{Satt}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{Satt}}}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{Satt}}} \cdot \dot{n}_{\text{tr}}^{\text{WÜT7, ein}} \quad \text{mit} \quad y_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{Satt}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{Satt}} (v^{\text{WÜT7}})}{p} \quad (4.30)$$

Hierbei sind $y_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{Satt}}$ der Sattdampfanteil im Anodenabgas, $\dot{n}_{\text{tr}}^{\text{WÜT7, ein}}$ der trockene Anodenabgasstrom und p der Druck. Das abgekühlte und getrocknete Anodenabgas wird zur thermischen Nutzung in den Reformerbrenner zurückgeführt, siehe Abschnitt 4.1.2. Die Zusammenführung des Nutzwärmeckreises nach WÜT 7 und 8 geschieht im Modell über die Addition der beiden Wasserströme und die Berechnung einer adiabaten Mischtemperatur analog zu Gleichung (4.10).

4.2 Validierung der Modelle

Durch die Verwendung physikalischer Modelle, die die wesentlichen Vorgänge des realen Systems abbilden, erreicht man eine qualitative Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Zur Anwendung des Modells für die Regelungsentwicklung reicht die qualitative Übereinstimmung allein nicht aus. Es müssen mit dem Modell auch quantitative Aussagen getroffen werden können. Dazu wird das Modell folgendermaßen parametrisiert:

1. Identifikation der unbestimmten Parameter im Modell
2. Abschätzung der Wertebereiche für diese Parameter
3. Bestimmung der exakten Werte durch Vergleich von Messung und Simulation

Die unbestimmten Parameter der im vorigen Abschnitt beschriebenen Modelle sind spezifische Wärmekapazitäten c der Reaktorkomponenten einschließlich Katalysatoren, thermische Massen m , Wärmeübertragungsflächen A , Wärmedurchgangszahlen k und Wärmestrahlungskoeffizienten σ . In den folgenden beiden Abschnitten wird das parametrisierte Modell anhand von weiteren Messungen validiert.

4.2.1 Dampfreformer und Shift-Stufe

Das Reformer-Shift-Modell wurde anhand von Aufheizvorgängen mit anschließender Reformierung bezüglich Temperaturen und Gaszusammensetzungen parametrisiert und validiert. Die Aufheizphase des Reformersystems wurde unter N_2 -Spülung durchgeführt. Eine Beschleunigung des Anfahrvorgangs

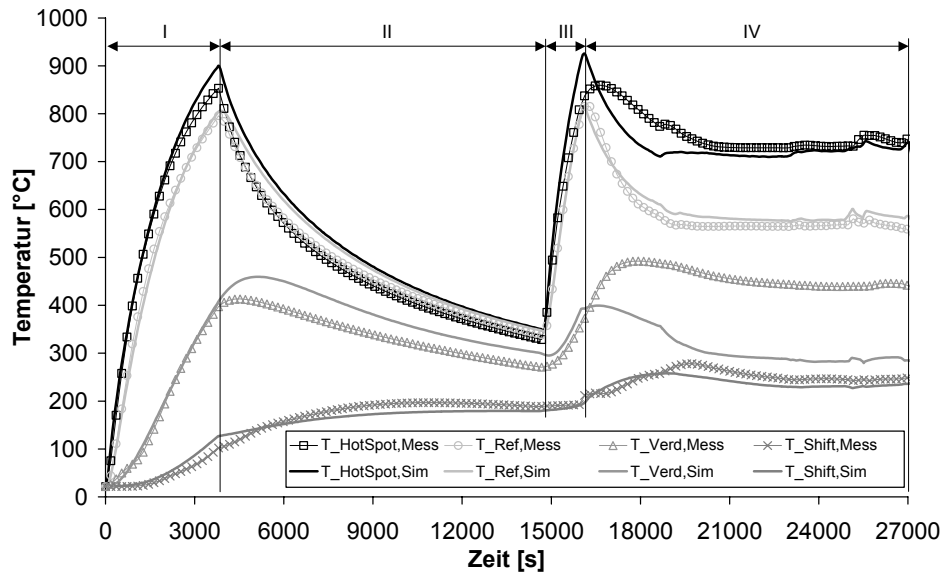


Abb. 4.2: Vergleich der gemessenen und simulierten Temperaturen der integrierten Reformer-Shift-Stufe während des Aufheizvorgangs (Phase I bis III) und während der Reformierung (Phase IV)

kann durch Aufheizung mit Wasserdampf erreicht werden, wofür eine Anpassung der Medienführungen innerhalb des Reformersystems nötig ist, siehe Abschnitt 6.1.

Für die Simulation wurden die gleichen und zum Teil zeitlich veränderlichen Randbedingungen gewählt, die während der Messung verwendet wurden. Dazu gehören die Eduktströme für die Reformierung und für die Verbrennung sowie die Umgebungstemperatur.

Abb. 4.2 zeigt einen Vergleich der Temperaturen für vier unterschiedliche Betriebsphasen. In Phase I wird das System durch den Reformerbrenner unter N_2 -Spülung aufgeheizt, bis eine maximale zulässige Temperatur von knapp 900°C erreicht ist. Anschließend wird der Brenner in Phase II ausgeschaltet, während das System weiterhin mit Stickstoff gespült wird. Durch hauptsächlich konvektiven Wärmetransport von der Reformer- zur Shift-Stufe wird diese weiter aufgeheizt und der Reformer kühlt ab. Zur Erreichung seiner Betriebstemperatur wird der Reformer in Phase III nochmals mit dem Brenner aufgeheizt, bevor in Phase IV die Reformierung beginnt, wobei der Brenner weiter in Betrieb bleibt. Deutlich ist hier die Endothermie der Dampfreformierung am starken Abfall der Reformer- und der Hot-Spot-Temperatur (heißeste Zone des Reformers) bei Reformierbeginn zu erkennen. Der Unterschied zwischen der gemessenen und der simulierten Verdampfertemperatur in Phase IV resultiert aus der Lage des Thermoelementes im Verdampfer. Dieses befindet sich am Austritt des Verdampfers, also dort wo bereits ein Großteil des Wassers verdampft ist und somit auch der Kühleffekt geringer ist. Das Modell hingegen liefert eine mittlere Temperatur des Verdampfers.

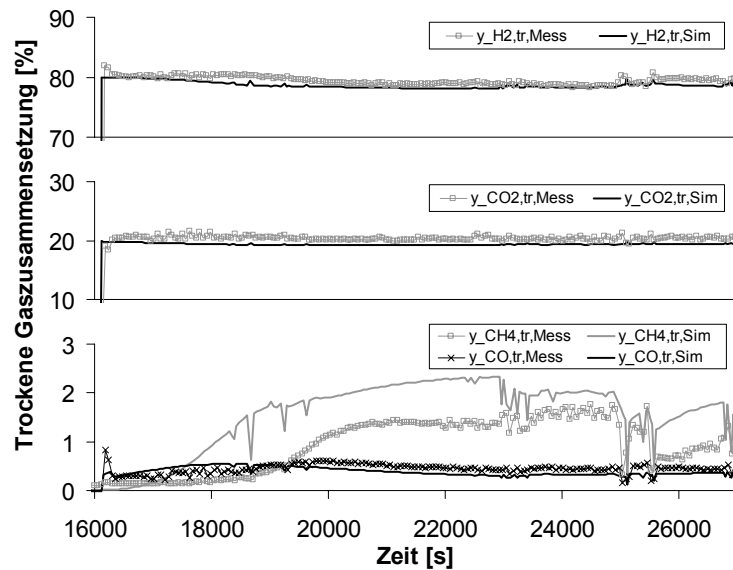


Abb. 4.3: Vergleich der gemessenen und simulierten trockenen Gaszusammensetzung am Austritt der integrierten Reformer-Shift-Stufe während der Reformierung (Phase IV aus Abb. 4.2)

Die Zusammensetzung des Reformats am Austritt der Shift-Stufe während Phase IV ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die relativ gute Übereinstimmung von Messung und Simulation rechtfertigt die in Abschnitt 4.1.1 getroffene Annahme der Erreichung des Reaktionsgleichgewichts. Die Abweichung des CH_4 -Gehalts ist auf den Unterschied zwischen der gemessenen und der simulierten Gleichgewichtstemperatur der Reformierung, die sich aus dem Mittelwert der Hot-Spot- und der Reformertemperatur ergibt, zurückzuführen. Aufgrund des höheren simulierten CH_4 -Gehalts ergibt sich entsprechend der Kohlenstoffbilanz eine niedrigere simulierte CO - sowie CO_2 -Konzentration.

4.2.2 Kühlkreis und Nutzwärmekreis

Zur Parametrierung und Validierung des Kühlkreis- und des Nutzwärmekreismodells bestehend aus Wärmeübertrager WÜT 2, SelOx-Stufe und BZ-Stapel bzw. WÜT 7, 8 und 10, siehe Abb. 3.1, wurde der Kühlkreis über den Nutzwärmekreis anstatt über den BZ-Stapel aufgeheizt. Der Grund hierfür ist der instabile BZ-Betrieb bei Umgebungstemperatur. Als Randbedingung für die Simulation wurde der zeitliche Verlauf der warmen Eintrittstemperatur des Nutzwärmekreises aus der Messung verwendet. Ein Vergleich der gemessenen und simulierten Aufheizkurven von WÜT 7, 8, 10 und des BZ-Stapels nach Anpassung der unbestimmten Parameter ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die simulierte Temperatur von WÜT 7 und 8 liegt zwischen der gemessenen Rücklauf-temperatur des Nutzwärmekreises (Eintritt von WÜT 7 und 8) und der gemessenen Austrittstemperatur von WÜT 7 und 8, da das Modell mittlere

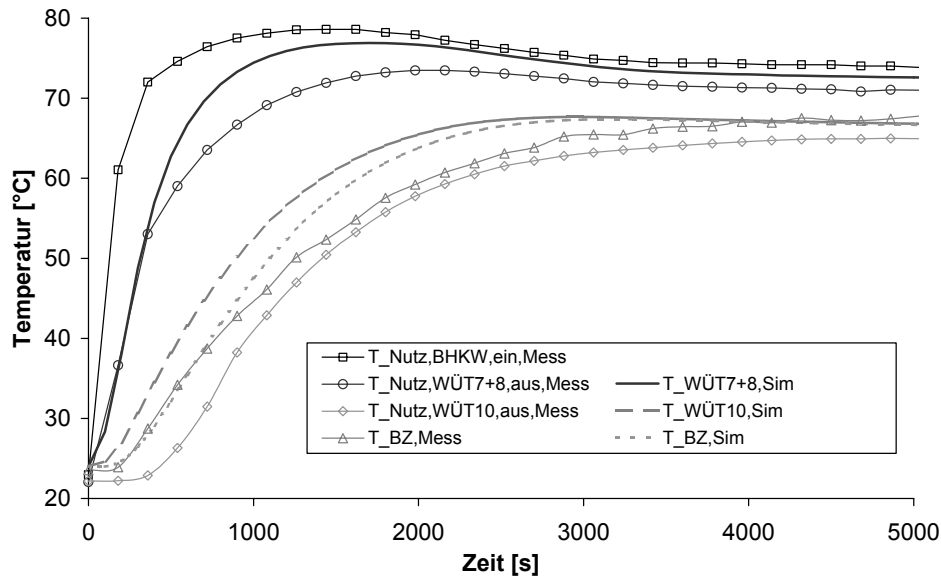


Abb. 4.4: Vergleich der gemessenen und simulierten Temperaturen des BZ-Stapels und der Wärmeübertrager WÜT 7, 8, 10 während des Aufheizens über den Nutzwärmekreis

Komponententemperaturen abbildet. Die Temperaturen von WÜT 7 und 8 wurden hier zusammengefasst, da die beiden baugleichen Wärmeübertrager mit dem gleichen Volumenstrom bei gleicher Temperatur durchströmt werden. Die simulierte mittlere Temperatur von WÜT 10 liegt ebenfalls zwischen der gemessenen Eintritts- und Austrittstemperatur von WÜT 10. Die Eintrittstemperatur von WÜT 10 entspricht der Austrittstemperatur von WÜT 7 und 8. Ebenso stimmen die zeitlichen Verläufe der simulierten und der gemessenen BZ-Temperatur relativ gut überein.

4.3 Simulationen mit dem Systemmodell

Zur Optimierung des Betriebsverhaltens und des Gesamtnutzungsgrades werden mit Hilfe des Systemmodells die Systemverschaltung sowie Betriebsparameter variiert. In den Simulationen werden, sofern nicht abweichend angegeben, die Parameterwerte aus Tab. 4.1 verwendet. Zur Konstanthaltung der Parameter sind die in Kapitel 5 beschriebenen Regelungen der Stoffstromverhältnisse und der Temperaturen bereits im Systemmodell implementiert.

Tab. 4.1: Verwendete Parameter in den Simulationen

Parameter	Wert
Umgebungstemperatur ϑ^U	22°C
Luftzahl Reformerbrenner $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{Bre}}$	1,1
Solltemperatur Reformer $\vartheta_{\text{soll}}^{\text{Ref}}$	600°C
Wasserdampf-Methan-Verhältnis S/C	3,8
Luftzahl SelOx-Stufe $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}}$	2,5
Airbleedanteil AB	1 %
Luftzahl BZ-Stapel $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{BZ}}$	2,0
Gasnutzungsgrad GNG	80 %
Solltemperatur BZ-Stapel $\vartheta_{\text{soll}}^{\text{BZ}}$	70°C
Isttemperatur Rücklauf $\vartheta_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW,ein}}$	40°C
Solltemperatur Vorlauf $\vartheta_{\text{Nutz,soll}}^{\text{BHKW,aus}}$	50°C

4.3.1 Optimierung der Kühlkreisverschaltung

Zu den Komponenten des Kühlkreises gehören der Wärmeübertrager WÜT 2, der das Reformat zwischen Shift- und SelOx-Stufe abkühlt, die SelOx-Stufe selbst, der BZ-Stapel und WÜT 10, über den die Wärme an den Nutzwärmekreis abgegeben wird. Über die ersten drei Komponenten wird aufgrund der exothermen Reaktionen in der Shift-Stufe, der SelOx-Stufe und dem BZ-Stapel Wärme in den Kühlkreis eingekoppelt. Die Wärmesenken des Kühlkreises sind WÜT 10 und die Verluste an die Umgebung. Für die Anordnung der Komponenten im geschlossenen Kühlkreis ergeben sich sechs mögliche Kombinationen, wobei die folgenden Kriterien erfüllt werden sollen:

- Zur Vermeidung von gaseitiger Kondensation sollte die Temperatur von WÜT 2 oberhalb des Taupunktes von ca. 69°C liegen. Das Auskondensieren von Wasserdampf aus dem Reformat hätte eine geringere Feuchtigkeit zur Folge und würde sich negativ auf die Stabilität des BZ-Betriebs auswirken.
- Zur Einhaltung des Temperaturfensters der SelOx-Stufe und zur Vermeidung von Kondensation sollte die Temperatur der SelOx-Stufe in dem relativ kalten Kühlkreis möglichst hoch sein.
- Für die Stabilität der Brennstoffzellen und zur Vermeidung von lokaler Überhitzung ist ein gleichmäßiges Temperaturfeld von Bedeutung. Als Kriterium hierfür wird die Temperaturdifferenz zwischen Kühl-

wassereintritt und -austritt des BZ-Stapels herangezogen, die für den hier eingesetzten Stapel unter 20 K liegen sollte.

- Für einen stabilen BZ-Betrieb sollte ebenfalls die Betriebstemperatur des BZ-Stapels von 70°C durch die Temperaturregelung über den Volumenstrom des Kühlkreises eingehalten werden.

Um die optimale Verschaltung der Kühlkreiskomponenten, die nach Möglichkeit alle geforderten Kriterien erfüllt, zu bestimmen, werden mit dem Systemmodell die Verschaltungsvarianten simuliert. Die Ergebnisse der Simulation sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2: Erfüllung der Kriterien der Verschaltungsvarianten des Kühlkreises

Kühlkreisverschaltung	$T^{\text{WÜT2}} > 69^\circ\text{C}$	$T^{\text{SelOx}} > 60^\circ\text{C}$	$\Delta T^{\text{BZ}} < 20 \text{ K}$	$T^{\text{BZ}} = 70^\circ\text{C}$
1. WÜT2→SelOx→WÜT10→BZ	✓	✓	(✓)	✓
2. WÜT2→WÜT10→SelOx→BZ	✓	-	✓	✓
3. WÜT2→BZ→WÜT10→SelOx	-	-	✓	✓
4. WÜT2→WÜT10→BZ→SelOx	✓	✓	(✓)	✓
5. WÜT2→BZ→SelOx→WÜT10	-	✓	(✓)	✓
6. WÜT2→SelOx→BZ→WÜT10	-	-	✓	✓

Wie aus Tab. 4.2 hervorgeht, genügen lediglich Variante 1 und 4 weitestgehend den Anforderungen an die Kühlkreisverschaltung. Bei beiden Varianten werden im Gegensatz zu den restlichen Verschaltungen die Wärmesenke WÜT 10 und der BZ-Stapel hintereinander und in dieser Reihenfolge durchströmt, so dass weder die SelOx-Stufe noch WÜT 2 zu stark abkühlen. Durch die BZ-Temperaturregelung werden die geforderten 70°C des BZ-Stapels stets erreicht.

Gegenüber Verschaltungsvariante 1 bietet Variante 4 die folgenden Vorteile: Zum einen durchströmt hier der Kühlkreislauf die Wärmequellen in Richtung steigendem Temperaturniveau, was geringere Wärmeübertragungsverluste aufgrund geringerer Temperaturdifferenzen zur Folge hat. Zum anderen werden während des Aufheizens des BZ-Stapels, der SelOx-Stufe und des WÜT 2 beim Anfahrvorgang über den Nutzwärmekreis, siehe auch Abschnitt 6.1, diese Komponenten in der Reihenfolge abnehmender Wichtigkeit der Erreichung der Betriebstemperatur durchströmt. Somit wird der Kühlkreis entsprechend Variante 4 verschaltet.

In Tab. 4.3 sind die simulierten Temperaturen und Wärmeleistungen der Kühlkreiskomponenten für einen repräsentativen Betriebspunkt aufgelistet. Dabei ist der BZ-Stapel für den größten Teil der in den Kühlkreis eingekoppelten Wärme verantwortlich.

Tab. 4.3: Simulierte Temperaturen und Wärmeleistungen abzgl. Wärmeverlusten der Kühlkreis-komponenten bei einer BZ-Leistung von 1000 W und einem Rücklauf des Nutzwärme-kreises von 40°C und 1,5 l/min

Komponente	Temperatur [°C]	Wärmeleistung [W]
BZ-Stapel	70,0	892
SelOx-Stufe	70,7	36
WÜT 2	72,1	79
WÜT 10	53,3	-1006

Die Erreichung der erforderlichen Temperaturspreizung von unter 20 K ist von der aus dem Kühlkreis aus- und eingekoppelten Wärmeleistung abhängig. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.5 dargestellt. Für eine gegebene BZ-Leistung ist die Temperaturspreizung des BZ-Stapels umso höher, je höher der Volumenstrom des Nutzwärme-kreises ist, da dann die Temperatur von WÜT 10 (Eintrittstemperatur BZ-Stapel) sinkt und mehr Wärme aus dem Kühlkreis ausgekoppelt wird.

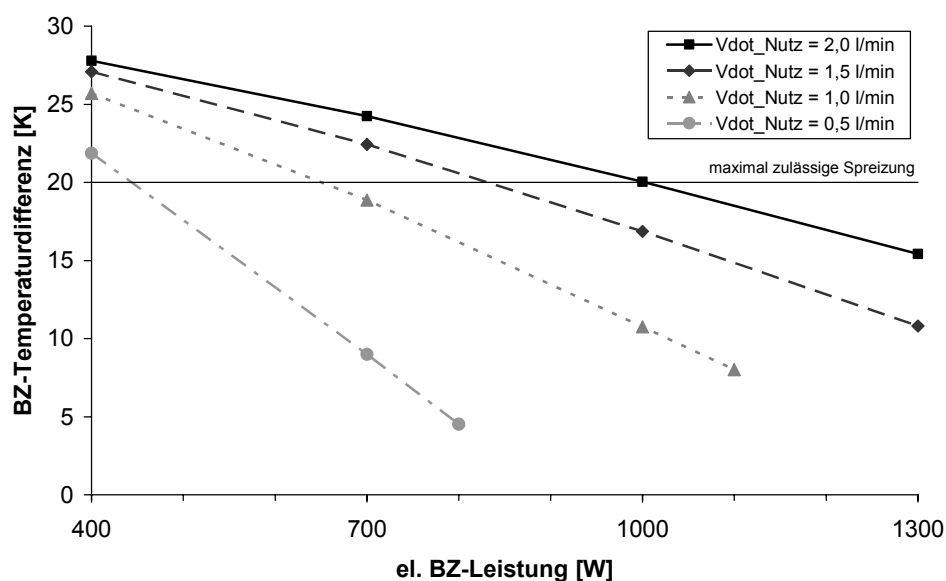


Abb. 4.5: Simulierter Einfluss der el. BZ-Leistung und des Volumenstroms des Nutzwärme-kreises ($\dot{V}_{\text{Nutz}}$) auf die Temperaturspreizung des BZ-Stapels bei einer Rücklaufftemperatur von 40°C (Vorlaufftemperaturregelung, siehe Abschnitt 5.3, ist nicht aktiv)

4.3.2 Reduzierung der Temperaturspreizung des Brennstoffzellenstapels durch Kühlwasserrückführung

Für einen größeren Betriebsbereich des BZ-Systems hinsichtlich der Variation der Rücklaufmenge des Nutzwärme-kreises muss die Temperaturspreizung des

BZ-Stapels reduziert werden, um unterhalb der maximal zulässigen Spreizung von 20 K zu bleiben, siehe Abb. 4.5. Dies kann, wie bereits in [RIE03] vorgeschlagen, durch die Rückführung eines Teilstroms des erwärmten Kühlwassers vom Austritt zum Kühlwassereintritt des BZ-Stapels erreicht werden. Die Verschaltung mit Kühlkreis-Bypass ist in Abb. 4.6 dargestellt.

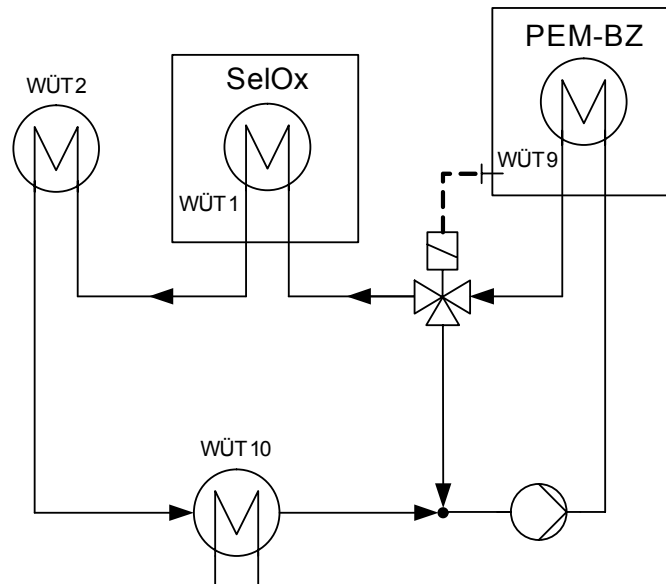


Abb. 4.6: Verschaltung des Kühlkreises mit Rückführung zur Reduzierung der Temperaturspreizung des BZ-Stapels

Die Kühlkreispumpe fördert in dieser simulierten Anordnung unabhängig von der BZ-Leistung einen konstant hohen Kühlwasserstrom durch den BZ-Stapel. Durch die Rückführung eines warmen Teilstroms wird die Temperaturspreizung über den BZ-Stapel reduziert. Gleichzeitig kann so die Solltemperatur des BZ-Stapels auf 70°C gehalten werden, indem nur ein Teil der Wärme über Wärmeübertrager WÜT 10 ausgekoppelt wird. Dabei wird das Proportionalventil als Stellglied der BZ-Temperaturregelung verwendet. Die maximale Stellgröße des Ventils sollte auf einen Bypassanteil²² von z.B. 95 % begrenzt werden, um jederzeit eine minimale Durchströmung der SelOx-Stufe und des WÜT 2 zur Vermeidung lokaler Überhitzung in der SelOx-Stufe sicherzustellen.

Je höher der Kühlkreisstrom, desto geringer ist die Temperaturdifferenz zwischen Kühlwassereintritt und -austritt des BZ-Stapels, da zur Konstanthaltung der BZ-Temperatur der Bypassanteil erhöht wird, wodurch die Kühlwassereintrittstemperatur steigt. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 4.7 dargestellt.

²² Der Bypassanteil ist der Anteil des durch den BZ-Stapel fließenden Kühlwasserstroms, der direkt vom Kühlwasseraustritt zum Eintritt des BZ-Stapels zurückgeführt wird.

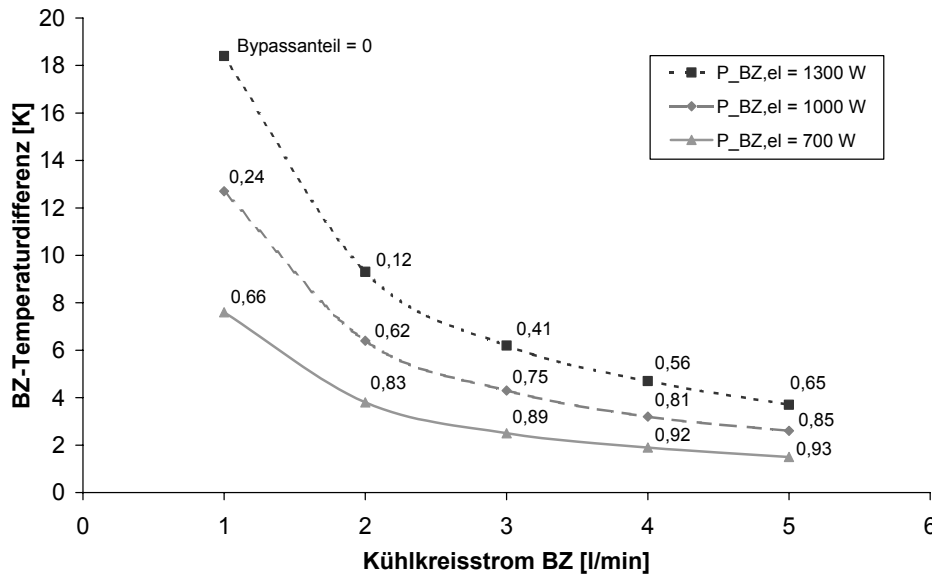


Abb. 4.7: Simulierte BZ-Temperaturspreizung in Abhängigkeit des Kühlkreisstroms und der el. BZ-Leistung ($P_{BZ,el}$) bei einem Rücklauf des Nutzwärmekeises von 1,5 l/min und 40°C

Bei einer BZ-Leistung von 1300 W, einem Kühlkreisstrom von 1 l/min und einem Rücklauf des Nutzwärmekeises von 1,5 l/min bei 40°C wird die minimale Stellgröße der BZ-Temperaturregelung erreicht, d.h. der Bypassanteil ist Null. In diesem Fall ist der Kühlkreisstrom zu gering, da nicht genügend Wärme über WÜT 10 ausgekoppelt wird, um die Solltemperatur der Brennstoffzellen von 70°C einzuhalten. Folglich überhitzen die Brennstoffzellen.

Bei einem Lastwechsel von beispielsweise 1300 W auf 700 W bei einem konstanten Kühlkreisstrom von 2 l/min steigt nach Abb. 4.5 der Bypassanteil von 0,12 auf 0,83, damit der BZ-Stapel aufgrund der geringeren Wärmeleistung nicht auskühlt. Verglichen mit den Werten aus Abb. 4.5 sind die Temperaturdifferenzen für die Verschaltung des Kühlkreises mit Rückführung deutlich geringer.

4.3.3 Einfluss der Anodenabgasrückführung auf die Reformertemperatur

Die von einem Methan-Luft-Gemisch sehr unterschiedliche Zusammensetzung des Anodenabgases hat bei Rückführung in den Reformerbrenner zur thermischen Nutzung Auswirkungen auf die Temperatur des Reformers. Der hohe Anteil an Inertgas (H_2O_g , N_2 , CO_2) im Offgas führt bei Gasnutzungsgraden über 55 % zu einer niedrigeren Verbrennungstemperatur (Kühleffekt) als bei Verwendung von reinem Frischgas (Methan und Luft) im Brenner (keine Anodenabgasrückführung). Da bei Rückführung des Anodenabgases trotzdem eine Reformertemperatur von 600°C erreicht werden soll, muss entsprechend mehr

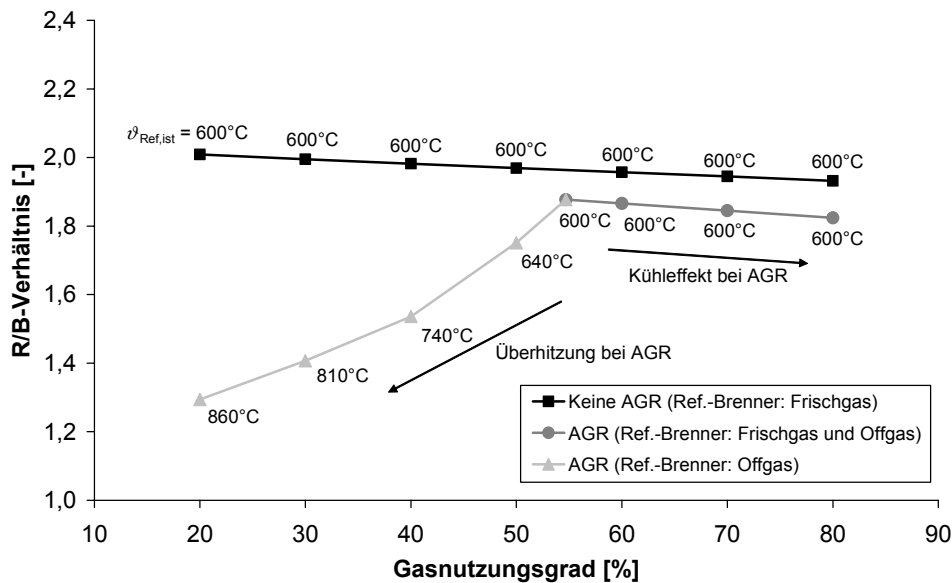


Abb. 4.8: Simulierter Einfluss der Anodenabgasrückführung (AGR) auf die Reformertemperatur in Abhängigkeit des Gasnutzungsgrades bei einer el. BZ-Leistung von 1000 W, einer Solltemperatur des Reformers von 600°C und einer Luftzahl des Reformerbrenners von 1,1

Brennerleistung durch Erhöhung der Frischgasmenge zur Verfügung gestellt werden. Dies führt zu einem um ca. 0,1 kleineren R/B -Verhältnis und ist in Abb. 4.8 für eine BZ-Leistung von 1000 W dargestellt.

Bei Gasnutzungsgraden unter 55 % kann die Reformertemperatur von 600°C nicht mehr eingeregelt werden. Die Frischgasmenge ist bereits Null und die Menge an ungenutztem Wasserstoff im Anodenabgas steigt mit sinkendem Gasnutzungsgrad weiter an. Als Folge übersteigt die Heizleistung des Wasserstoffs den Wärmebedarf der endothermen Reaktion und das R/B -Verhältnis sinkt. Dies führt letztlich zu einer Überhitzung des Reformers, siehe Abb. 4.8. In diesem Bereich des Gasnutzungsgrades ist die einzige Stellgröße zur Regelung der Reformertemperatur die Luftzahl des Brenners. Durch Erhöhung der Luftzahl vom üblichen Wert von 1,1 auf z.B. 1,5 bei einem Gasnutzungsgrad von 40 % kann die Reformertemperatur durch die zusätzliche überschüssige Luft bei der Verbrennung um 60 K auf 680°C gesenkt werden. Die Grenze hierbei ist die Stabilität der Brennerflamme. Die Grenze des Gasnutzungsgrades von 55 %, unterhalb derer die Solltemperatur des Reformers von 600°C bei einer Luftzahl des Reformerbrenners von 1,1 nicht mehr eingeregelt werden kann, ist wegen der niedrigen Wärmeverluste nahezu unabhängig von der Leistung.

4.3.4 Wirkungsgradabhängigkeiten

Zur Bestimmung der wesentlichen Einflussgrößen auf den Wirkungsgrad der Gasaufbereitung und auf den elektrischen Systemwirkungsgrad sowie zur Wirkungsgradoptimierung wurden mit Hilfe des Systemmodells die wesentlichen Betriebsparameter des Systems bei Konstanthaltung der restlichen Parameter aus Tab. 4.1 variiert. Die Ergebnisse werden für die Messungen in Kapitel 6 verwendet.

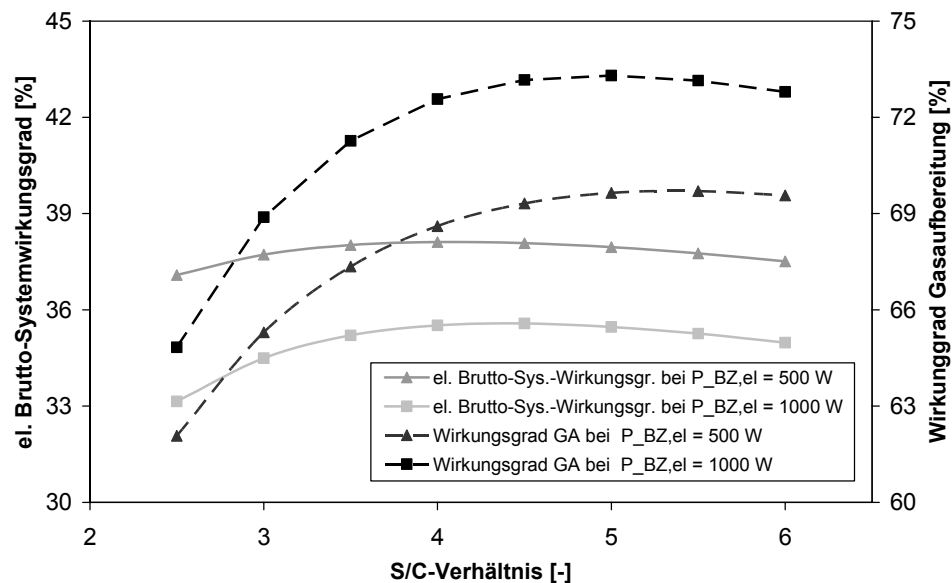


Abb. 4.9: Simulierte el. Systemwirkungsgrade und Wirkungsgrade der Gasaufbereitung (GA) abhängig vom S/C -Verhältnis bei einer el. BZ-Leistung ($P_{BZ,el}$) von 500 W und 1000 W und bei einer Reformertemperatur von 600°C

In Abb. 4.9 sind die Wirkungsgrade über dem S/C -Verhältnis für zwei BZ-Leistungen aufgetragen. Für die Gasaufbereitung ergibt sich bei einem relativ hohen S/C -Verhältnis von ca. 5 ein Optimum. Die Ursache liegt in zwei gegenläufigen Effekten. Zum einen steigt mit dem S/C -Verhältnis der H_2 -Anteil im Reformat, wodurch bei gleicher Leistung weniger Methan für die Reformierung benötigt wird. Zum anderen steigt die Verdampfungs- und damit die Brennerleistung, was sich wiederum negativ auf den Wirkungsgrad auswirkt. Der höhere H_2 -Anteil im Reformat bei einem höheren S/C -Verhältnis ist auf die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Reaktionen (2.11) und (2.12) zur rechten Seite hin zurückzuführen [RIE03]. Die damit verbundenen niedrigeren H_2 -Verluste in der SeO_x -Stufe aufgrund eines niedrigeren CO -Anteils tragen nur geringfügig zu einem höheren H_2 -Anteil bei.

Für das System ist das Optimum bezüglich des elektrischen Wirkungsgrades zu einem niedrigeren S/C -Verhältnis von ca. 4 verschoben. Der Grund hierfür liegt in der mit steigendem S/C -Verhältnis sinkenden CH_4 -Menge im

Offgas aufgrund des höheren CH_4 -Umsatzes bei der Reformierung. Um die Reformertemperatur konstant zu halten wird die geringere CH_4 -Menge im Offgas durch die Zuführung einer höheren Frischgasmenge in den Reformerbrenner ausgeglichen. Dies führt bei Betrachtung des Systemwirkungsgrades, siehe Gleichung (2.24), zu einem größeren Energieaufwand und somit zu der in Abb. 4.9 gezeigten Verschiebung des Optimums. Auf den Wirkungsgrad der Gasaufbereitung hat die mit steigendem S/C -Verhältnis sinkende Offgasheizleistung keinen Einfluss, da sowohl die Offgas- als auch die Frischgasheizleistung als Aufwand in die Berechnung des Wirkungsgrades, Gleichung (2.23), eingehen.

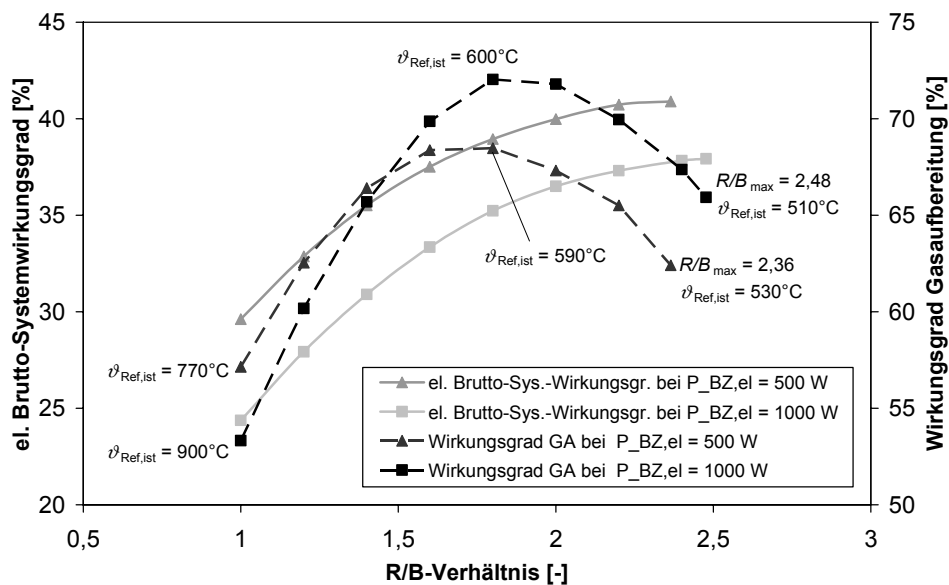


Abb. 4.10: Simulierte el. Systemwirkungsgrade und Wirkungsgrade der Gasaufbereitung (GA) abhängig vom R/B -Verhältnis bei einer el. BZ-Leistung ($P_{BZ,el}$) von 500 W und 1000 W

Die Simulation der Wirkungsgradabhängigkeiten vom R/B -Verhältnis, dargestellt in Abb. 4.10, wurde ohne die Regelung der Reformertemperatur, siehe Abschnitt 5.2.3, durchgeführt. Stattdessen wurde jeder Simulationsdurchlauf mit einem jeweils fest eingestellten R/B -Verhältnis bei konstanter BZ-Leistung und konstantem Gasnutzungsgrad durchgeführt. Der Wirkungsgrad der Gasaufbereitung besitzt ein Optimum bei $R/B = 1,8$. Dies entspricht einer Reformertemperatur von ca. 600°C , was sich mit den Erkenntnissen von [BRI04] deckt. Das Optimum ist auf die gegenläufigen Effekte einer bei steigendem R/B -Verhältnis sinkenden Brennerleistung auf der einen Seite und eines sinkenden H_2 -Anteils auf der anderen Seite zurückzuführen. Das Sinken des H_2 -Anteils im Reformat ist auf die niedrigere Gleichgewichtstemperatur der Reformierung und damit auf eine Verschiebung des Gleichgewichts zur linken Seite von Gleichung (2.11) zurückzuführen. Der Einfluss eines geringeren CO -

Anteils durch die sinkende Gleichgewichtstemperatur und den damit verbundenen geringeren Verlusten in der SelOx-Stufe ist klein, so dass der Einfluss des sinkenden H_2 -Anteils auf den Wirkungsgrad überwiegt.

Das Optimum des Systemwirkungsgrades ist gegenüber dem Optimum der Gasaufbereitung zu einem höheren R/B -Verhältnis hin verschoben. Der Grund ist der bei steigendem R/B -Verhältnis und damit niedrigerer Brennerleistung steigende CH_4 -Anteil im Offgas. Dies liegt am sinkenden CH_4 -Umsatz der Reformierung aufgrund der sinkenden Gleichgewichtstemperatur. Während der Anstieg des Methans im Offgas keinen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Gasaufbereitung hat, da Offgas wie auch Frischgas als Aufwand in die Berechnung des Wirkungsgrades, Gleichung (2.23), eingehen, wirkt sich der steigende CH_4 -Gehalt positiv auf den Systemwirkungsgrad, Gleichung (2.24), aus. Dies führt zu der in Abb. 4.10 dargestellten Verschiebung des Systemwirkungsgrades gegenüber des Wirkungsgrades der Gasaufbereitung. Für das R/B -Verhältnis gibt es in Abhängigkeit der Leistung eine maximale Grenze, so dass der sinkende Ast des Systemwirkungsgrades nicht existiert²³. Diese Grenze wird erreicht, wenn die Menge des nicht umgesetzten Methans im Reformier so hoch ist, dass die Frischgasheizleistung des Brenners Null wird und lediglich reines Offgas im Reformerbrenner thermisch genutzt wird. Wie Messungen gezeigt haben wird in Realität der Einfluss des R/B -Verhältnisses im oberen Bereich auf den Systemwirkungsgrad relativiert, da durch einen sinkenden H_2 -Anteil der BZ-Wirkungsgrad fällt. Somit wird der Anstieg des Systemwirkungsgrades in Abb. 4.10 bei einem steigenden R/B -Verhältnis bzw. einer sinkenden Reformertemperatur abgeschwächt und sogar umgekehrt. Dieser Effekt wird durch die Simulation nicht erfasst, da die Abhängigkeit des BZ-Wirkungsgrades vom H_2 -Anteil im BZ-Modell nicht berücksichtigt wurde.

Aus Abb. 4.9 sowie aus Abb. 4.10 ist zu erkennen, dass der Einfluss des Wirkungsgrades der Gasaufbereitung auf den Systemwirkungsgrad begrenzt ist. Die Ursache liegt in der Rückführung des Anodenabgases zur thermischen Nutzung. Bei einem beispielsweise hohen Wirkungsgrad der Gasaufbereitung ist der CH_4 -Anteil im Reformat gering, was bei gleichem Gasnutzungsgrad und gleicher Leistung des BZ-Stapels eine geringere Offgasheizleistung zur Folge hat. Dadurch wiederum benötigt der Reformerbrenner für die Wärmebereit-

²³ Bei der hier nicht dargestellten Simulation des Systemwirkungsgrades ohne Anodenabgasrückführung in Abhängigkeit des R/B -Verhältnisses existiert auch der sinkende Ast. In diesem Fall ist der Systemwirkungsgrad gegenüber dem Wirkungsgrad der Gasaufbereitung nicht verschoben. Der Systemwirkungsgrad profitiert dann nämlich nicht von einer mit dem R/B -Verhältnis steigenden Offgasleistung, da diese nicht genutzt wird.

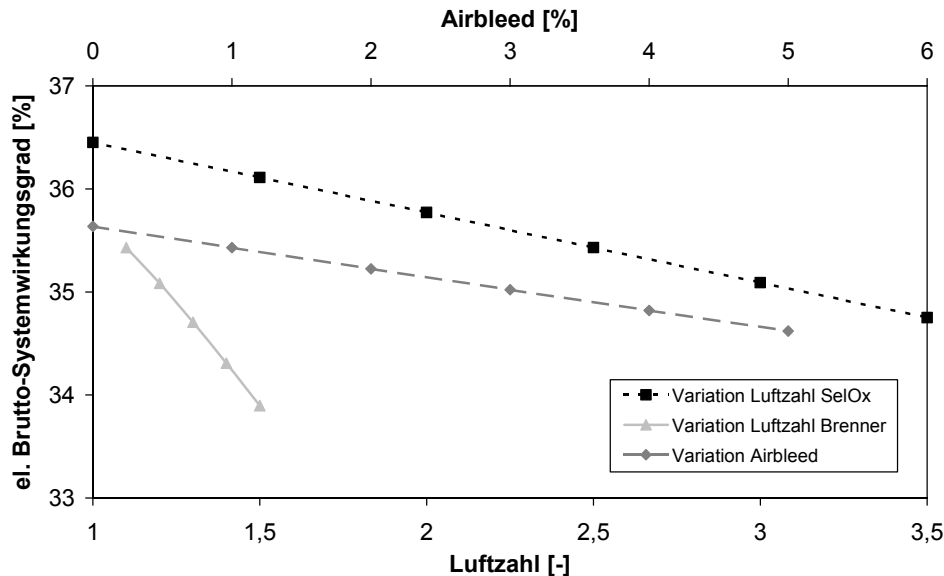


Abb. 4.11: Simulierter Einfluss der Reformerbrenner- und der SelOx-Luftzahl und des Airbleeds auf den el. Brutto-Systemwirkungsgrad bei 1000 W el. BZ-Leistung

stellung mehr Methan (Frischgas), was sich negativ auf den Systemwirkungsgrad, nicht aber auf den Wirkungsgrad der Gasaufbereitung auswirkt.

Der Einfluss des Airbleeds und der Luftzahlen des Brenners und der SelOx-Stufe auf den Systemwirkungsgrad ist in Abb. 4.11 dargestellt. Eine höhere Luftzahl des Brenners wirkt sich aufgrund des Kühleffekts negativ auf den Wirkungsgrad aus. Bei einer Erhöhung der SelOx-Luftzahl und des Airbleedanteils wird durch den überschüssigen Luftsauerstoff eine größere Menge an Wasserstoff oxidiert und führt somit ebenso zu einem niedrigeren Systemwirkungsgrad. Diese drei Parameter sollten also möglichst klein gewählt werden, allerdings groß genug, dass stets die Stabilität der Flamme des Reformerbrenners bzw. eine ausreichende CO-Oxidation gewährleistet ist.

Ein Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade mit und ohne Anodenabgasrückführung in Abhängigkeit des Gasnutzungsgrades des BZ-Stapels wird in Abb. 4.12 gezeigt. Dabei wird das Potenzial der Anodenabgasrückführung deutlich. Außerdem ist erkennbar, dass der Einfluss des Gasnutzungsgrades auf den Wirkungsgrad mit Anodenabgasrückführung geringer ist, da das Offgas thermisch genutzt wird. Da allerdings die Erzeugung des Wasserstoffs bereits mit Verlusten behaftet ist, sollte statt der thermischen Nutzung eine möglichst hohe Nutzung des Wasserstoffs im BZ-Stapel, also ein hoher Gasnutzungsgrad, angestrebt werden, wie aus Abb. 4.12 ersichtlich.

In Abb. 4.13 sind die wesentlichen Wirkungsgrade über der Bruttoleistung des Systems, der BZ-Leistung, dargestellt. Der Wirkungsgradverlauf des BZ-Stapels zeigt das typische Teillastverhalten, während der Wirkungsgrad der Gasaufbereitung mit zunehmender Leistung leicht ansteigt. Der Grund für diese Zunahme sind die geringeren anteiligen Wärmeverluste über das Rauchgas der

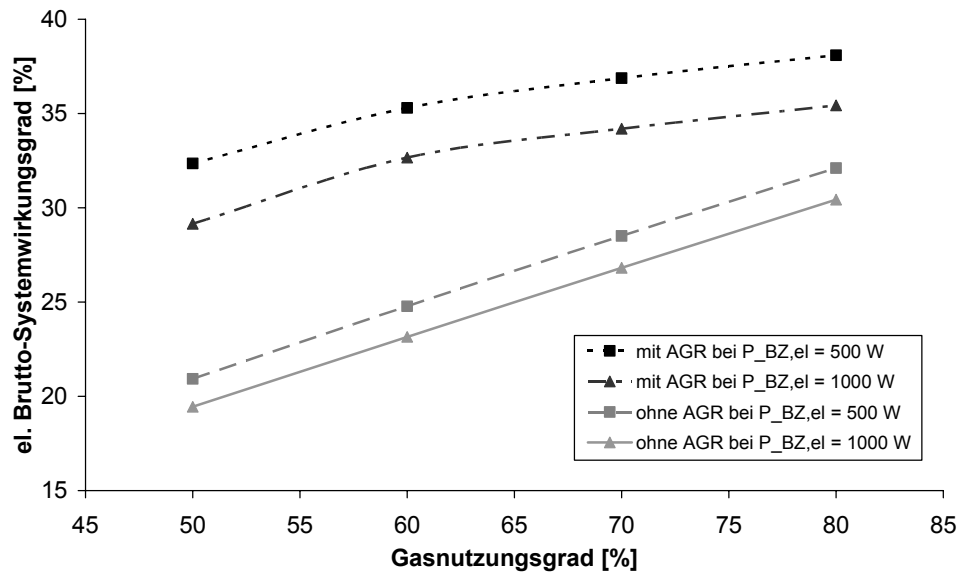


Abb. 4.12: Vergleich der simulierten el. Brutto-Systemwirkungsgrade mit und ohne Anodenabgasrückführung (AGR) bei 500 W und bei 1000 W el. BZ-Leistung ($P_{BZ,el}$)

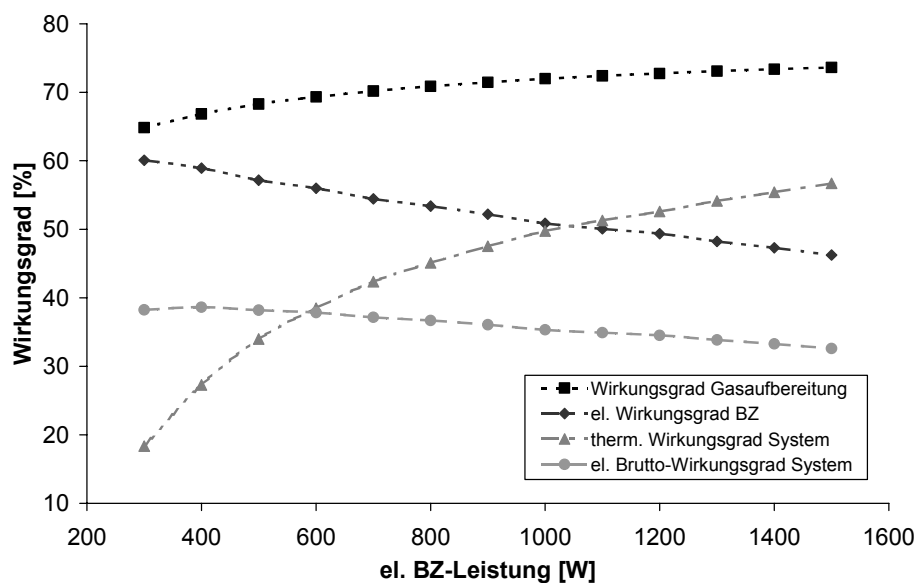


Abb. 4.13: Simulierte Wirkungsgrade bei Anodenabgasrückführung in Abhängigkeit der el. BZ-Leistung

Gasaufbereitung. Der Verlauf des elektrischen Brutto-Systemwirkungsgrades ergibt sich aus der Überlagerung der Wirkungsgrade des BZ-Stapels und der Gasaufbereitung. Für den thermischen Wirkungsgrad des Systems ergibt sich ein mit der BZ-Leistung steigender Verlauf aufgrund der überproportional steigenden Wärmeproduktion im BZ-Stapel.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei der Optimierung des Systemwirkungsgrades stets das Gesamtsystem betrachtet werden sollte, da das Optimum der Gasaufbereitung nicht immer dem Systemoptimum entspricht.

Die Parameter mit dem größten Optimierungspotenzial hinsichtlich des Systemwirkungsgrades sind das R/B -Verhältnis bzw. die Reformertemperatur und der Gasnutzungsgrad.

Kapitel 5

Steuerung und Regelung

Die Aufgabe der Steuerung und Regelung ist die Konstanthaltung von Betriebsparametern, um zum einen stabiles und energetisch optimales Betriebsverhalten zu gewährleisten und zum anderen kritische Betriebszustände zu vermeiden. Dies gilt für den stationären Betrieb sowie für Lastwechsel.

Bezüglich der Steuerung und Regelung von BZ-Systemen sind in der Literatur größtenteils Regelungskonzepte für einzelne Komponenten und Subsysteme zu finden, wie z.B. in [JUR05], [KOM04], [LIN06] und [REU04]. Auf die Regelung des gesamten Systems wird in [VAR03] und [VET05] anhand von Modellen eingegangen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Steuerung und Regelung wurde im Hinblick auf die praktische Umsetzbarkeit an einer realen Anlage entwickelt. Es werden eine minimale Anzahl an Sensoren benötigt und einfache Regler verwendet, um den Programmieraufwand bei der Implementierung in LabVIEW™ gering zu halten. Die Validierung der implementierten Steuerung und Regelung erfolgt in Kapitel 6.

5.1 Komponenten und Subsysteme

Der Betriebszustand des BZ-Systems kann von außen über die Medienzuführungen der Gasaufbereitung und des BZ-Stapels, die Leistung des Wechselrichters und die Leistung der Kühlkreispumpe beeinflusst werden. Die Steuerung

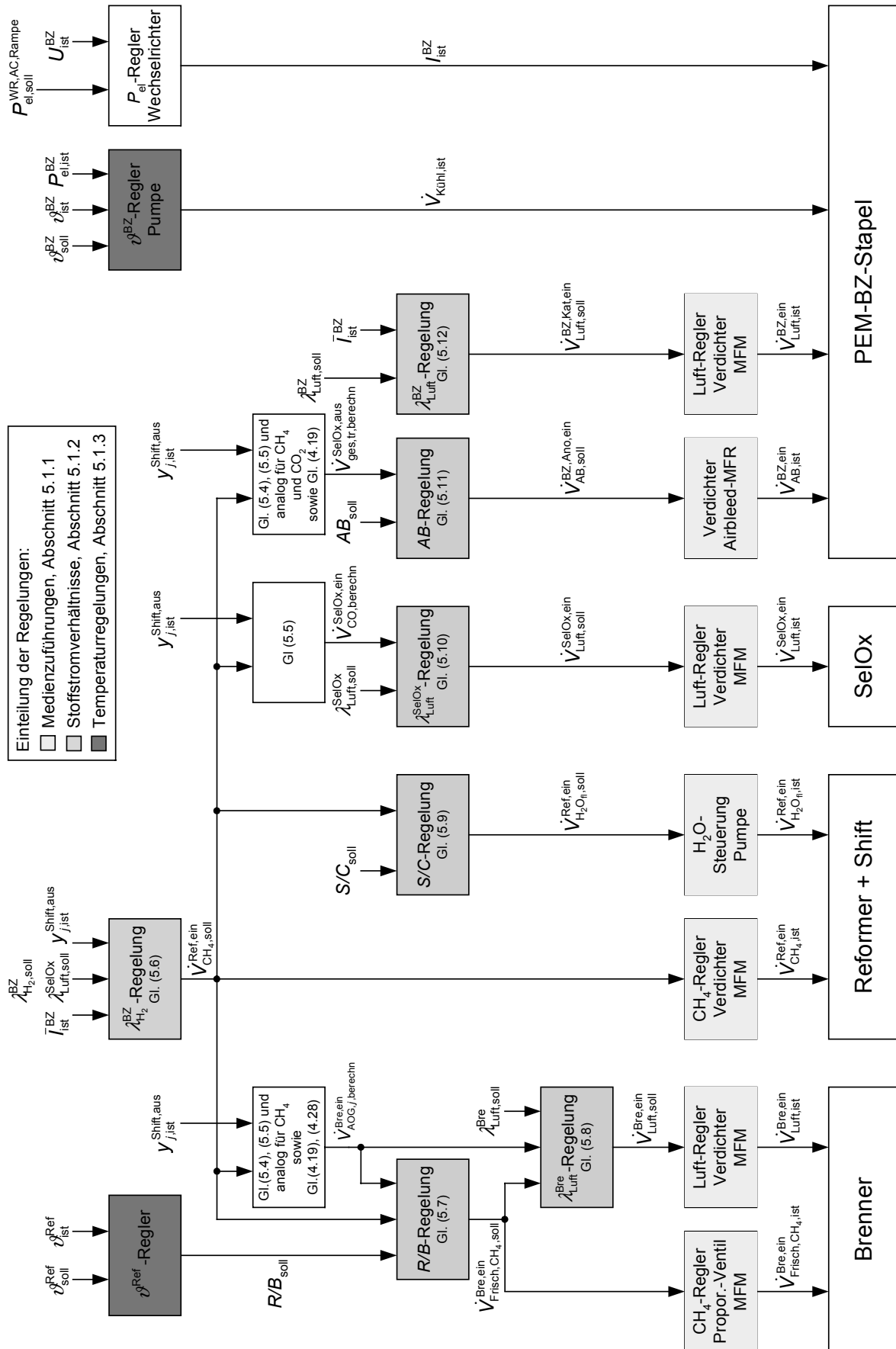


Abb. 5.1: Implementierte Regulationsstruktur des BZ-Systems

und Regelung der Komponenten und Subsysteme kann in die Steuerung und Regelung der Medienzuführungen sowie der Stoffstromverhältnisse und in Temperaturregelungen aufgeteilt werden. Durch die Verknüpfung der Regelungen ergibt sich die in Abb. 5.1 dargestellte implementierte Regelungsstruktur des Systems. Im Folgenden wird die Steuerung und Regelung hinsichtlich ihrer Aufgaben und Wechselwirkungen beschrieben. Auf den Leistungsregler des Wechselrichters wird in Abschnitt 5.2 kurz eingegangen.

5.1.1 Steuerung und Regelung der Medienzuführungen

Zur Steuerung und Regelung der Medienzuführungen, die die unterste Regelungsebene bildet, siehe Abb. 5.1, gehören die Regelung der CH_4 - und Luftmenge des Reformerbrenners, die Regelung der CH_4 - und die Steuerung der Wassermenge des Reformers, die Regelung der Luftmenge der SeOx -Stufe sowie die Regelung der Airbleed- und der Luftmenge des BZ-Stapels. Mit der Einstellung der Wassermenge des Reformers über eine Steuerung wird eine ausreichende Genauigkeit erreicht, da die Wasserpumpe gegenüber Störungen in der Steuerstrecke unempfindlich ist.

Der Regelkreis einer Medienzuführung besteht aus einem Regler, einem Stellglied sowie einem Sensor. Bis auf den Luftmengen-Regler des BZ-Stapels, der zusätzlich noch einen D-Anteil besitzt, kommen PI-Regler zum Einsatz. Die Regler wurden nach Messungen der Sprungantworten mit gängigen Reglersyntheseverfahren wie empirischen Einstellregeln im Zeitbereich und im Rahmen einer Diplomarbeit [BRE05] mittels Bodediagrammen sowie Wurzelortskurven im Frequenzbereich entworfen. Als Stellglied wird in den meisten Fällen ein regelbarer Verdichter verwendet, der sowohl die Stellgröße liefert als auch für den nötigen Vordruck sorgt. Eine Ausnahme bilden die Regelungen der CH_4 -Menge des Reformerbrenners und der Airbleedmenge, deren Stellglieder ein Proportionalventil bzw. ein Massenflussregler sind. Der Vordruck wird in diesen Fällen über den bereits vorhandenen Überdruck des Methans, siehe Abschnitt 3.1, bzw. über einen nicht regelbaren Verdichter für das Airbleed bereitgestellt. Als Sensoren kommen Massenflussmesser zur Erfassung des Normvolumenstroms zum Einsatz. Der in Abschnitt 5.1.3 in Abb. 5.2 dargestellte innere Regelkreis zeigt die Regelung einer Medienzuführung am Beispiel der CH_4 -Menge des Brenners.

5.1.2 Steuerung und Regelung der Stoffstromverhältnisse

Für einen stabilen Betrieb des BZ-Systems ist die Konstanthaltung der verschiedenen Stoffstromverhältnisse wie der H_2 -Überschuss, das R/B -Verhältnis,

die Luftzahl des Reformerbrenners, das S/C -Verhältnis, die Luftzahl der SelOx-Stufe, der Airbleedanteil und die Luftzahl des BZ-Stapels im stationären Betrieb wie auch während Lastwechsel von Bedeutung.

Statt der in Kapitel 2 und 4 verwendeten Molenströme $\dot{n}$ basieren die folgenden Gleichungen, wie auch im LabVIEWTM-Steuerungsprogramm, auf Normvolumenströmen $\dot{V}^{\text{Norm}}$. Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe des Molvolumens V_m^{Norm} im Normzustand ($T^{\text{Norm}} = 273,15 \text{ K}$, $p^{\text{Norm}} = 101325 \text{ Pa}$):

$$\dot{V}^{\text{Norm}} = \dot{n} \cdot \frac{R \cdot T^{\text{Norm}}}{p^{\text{Norm}}} = \dot{n} \cdot V_m^{\text{Norm}} \quad (5.1)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante. Der Übersichtlichkeit halber wird bei den im Folgenden verwendeten Normvolumenströmen auf den Index „Norm“ verzichtet.

Zur Steuerung und Regelung der Stoffstromverhältnisse müssen die Normvolumenströme an verschiedenen Stellen im System bekannt sein. Um dabei eine minimale Anzahl an Sensoren zu verwenden, werden viele der Volumenströme aus Stoffbilanzen ermittelt. Diese berechneten Volumenströme sind mit dem Index „berechn“ gekennzeichnet.

Die Grundlage für die Regelung des BZ-Systems bildet der Zusammenhang zwischen dem Sollwert des CH_4 -Normvolumenstroms $\dot{V}_{\text{CH}_4, \text{soll}}^{\text{Ref}, \text{ein}}$ für den Reformier und dem gemessenen elektrischen Strom $\bar{I}_{\text{ist}}^{\text{BZ}}$, dargestellt durch Gleichung (5.6). Im Folgenden wird diese Beziehung, die für die Regelung des H_2 -Überschusses verwendet wird, siehe Abb. 5.1, hergeleitet. Dabei wird berücksichtigt, dass lediglich die Messwerte der Gaszusammensetzung nach der Shift- bzw. vor der SelOx-Stufe sowie der elektrische Strom für die Berechnung zur Verfügung stehen. Der Ausgangspunkt ist eine H_2 -Bilanz für die SelOx-Stufe. Dabei wird der H_2 -Verbrauch $\Delta \dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{SelOx}}$ in der SelOx-Stufe über Gleichung (4.17) bestimmt, wobei der CO-Umsatz von 0,998 auf 1 gerundet wird:

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{BZ}, \text{Ano}, \text{ein}} = \dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{SelOx}, \text{ein}} - \Delta \dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{SelOx}} = \dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{SelOx}, \text{ein}} - \dot{V}_{\text{CO}, \text{berechn}}^{\text{SelOx}, \text{ein}} \cdot (\lambda_{\text{Luft}, \text{soll}}^{\text{SelOx}} - 1) \quad (5.2)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{SelOx}, \text{ein}}$ und $\dot{V}_{\text{CO}, \text{berechn}}^{\text{SelOx}, \text{ein}}$ der in die SelOx-Stufe eintretende H_2 - bzw. CO-Normvolumenstrom und $\lambda_{\text{Luft}, \text{soll}}^{\text{SelOx}}$ der Sollwert für die Luftzahl der SelOx-Stufe. Der aus der SelOx-Stufe austretende bzw. in den BZ-Stapel eintretende H_2 -Normvolumenstrom $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{BZ}, \text{Ano}, \text{ein}}$ folgt aus Gleichungen (2.7) und (2.10). Eine Glättung des gemessenen Stroms vermeidet eine Übertragung des Rauschens auf die einzelnen Regelungen und damit eine Rückkopplung auf das System:

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{BZ, Ano, ein}} = \lambda_{\text{H}_2, \text{soll}}^{\text{BZ}} \cdot \frac{\bar{I}_{\text{ist}}^{\text{BZ}} \cdot n_{\text{Zellen}}}{2 \cdot F} \cdot V_{\text{m}}^{\text{Norm}} \quad (5.3)$$

Hierbei sind $\lambda_{\text{Luft, soll}}^{\text{SelOx}}$ der Sollwert für die Luftzahl der SelOx-Stufe, $\bar{I}_{\text{ist}}^{\text{BZ}}$ der elektrische Strom, n_{Zellen} die Anzahl der Zellen, F die Faraday-Konstante und $V_{\text{m}}^{\text{Norm}}$ das Molvolumen im Normzustand.

Aus der Kohlenstoffbilanz, ähnlich Gleichung (4.8), hier allerdings für die gesamte Reformers-Shift-Stufe, folgt für den aus der Shift-Stufe austretenden bzw. in die SelOx-Stufe eintretenden H_2 -Normvolumenstrom $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{SelOx, ein}}$:

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{SelOx, ein}} = \dot{V}_{\text{H}_2, \text{berechn}}^{\text{Shift, aus}} = \dot{V}_{\text{CH}_4, \text{soll}}^{\text{Ref, ein}} \cdot \frac{1 - (y_{\text{CH}_4, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO, ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO}_2, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}})}{y_{\text{CH}_4, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO, ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO}_2, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}}} \quad (5.4)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{CH}_4, \text{soll}}^{\text{Ref, ein}}$ der in den Reformers eintretende CH_4 -Normvolumenstrom, $y_{j, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}}$ der gemessene Molanteil des Gasbestandteils j am Austritt der Shift-Stufe. Aufgrund der höheren Ungenauigkeit bei der Messung des Molanteils $y_{\text{H}_2, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}}$ wird stattdessen die Differenz im Zähler von Gleichung (5.4) verwendet. Analog zu Gleichung (5.4) folgt für die Berechnung des aus der Shift-Stufe austretenden bzw. in die SelOx-Stufe eintretenden CO -Normvolumenstroms $\dot{V}_{\text{CO, berechn}}^{\text{SelOx, ein}}$:

$$\dot{V}_{\text{CO, berechn}}^{\text{SelOx, ein}} = \dot{V}_{\text{CO, berechn}}^{\text{Shift, aus}} = \dot{V}_{\text{CH}_4, \text{soll}}^{\text{Ref, ein}} \cdot \frac{y_{\text{CO, ist}}^{\text{Shift, aus}}}{y_{\text{CH}_4, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO, ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO}_2, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}}} \quad (5.5)$$

Mit den Gleichungen (5.2) bis (5.5) ergibt sich somit folgender Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem Sollwert des CH_4 -Normvolumenstroms $\dot{V}_{\text{CH}_4, \text{soll}}^{\text{Ref, ein}}$ für den Reformers und dem gemessenen elektrischen Strom $\bar{I}_{\text{ist}}^{\text{BZ}}$ für die Regelung des H_2 -Überschusses:

$$\dot{V}_{\text{CH}_4, \text{soll}}^{\text{Ref, ein}} = \lambda_{\text{H}_2, \text{soll}}^{\text{BZ}} \cdot \frac{\bar{I}_{\text{ist}}^{\text{BZ}} \cdot n_{\text{Zellen}}}{2 \cdot F} \cdot \frac{(y_{\text{CH}_4, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO, ist}}^{\text{Shift, aus}} + y_{\text{CO}_2, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}}) \cdot V_{\text{m}}^{\text{Norm}}}{1 - y_{\text{CH}_4, \text{ist}}^{\text{Shift, aus}} - y_{\text{CO, ist}}^{\text{Shift, aus}} - \lambda_{\text{Luft, soll}}^{\text{SelOx}} \cdot y_{\text{CO, ist}}^{\text{Shift, aus}}} \quad (5.6)$$

Diese Berechnung des CH_4 -Normvolumenstroms für den Reformers gewährleistet, dass trotz Änderungen des Stroms oder der Gaszusammensetzung stets ausreichend Wasserstoff erzeugt wird und somit der H_2 -Überschuss bzw. der Gasnutzungsgrad des BZ-Stapels konstant bleibt. Die Abhängigkeit des CH_4 -

Normvolumenstroms vom elektrischen Strom ist die Basis für die in Abschnitt 5.2 vorgestellte stromgeführte Systemregelung.

Wie bei der Regelung des H_2 -Überschusses werden auch für die untergeordneten Stoffstromverhältnis-Regelungen, siehe Abb. 5.1, die benötigten Normvolumenströme über Stoffbilanzen bestimmt. Dazu werden neben den Stoffbilanzen (5.4) und (5.5) für die Reformer-Shift-Stufe analog dazu die Bilanzen für Methan und Kohlendioxid sowie die Stoffbilanzen (4.19) und (4.23) verwendet. Für die Stabilität der Regelung ist es wichtig, die Sollwerte der Regelungen nach Möglichkeit nicht mit den Istwerten anderer Regelungen zu koppeln. Dadurch wird ein gegenseitiges durch Störgrößen bedingtes Aufschwingen der Regelgrößen vermieden. Stattdessen werden die Sollwerte aus den Sollwerten der entsprechenden Regelungen bestimmt. So basiert beispielsweise die Berechnung des Sollwertes der R/B -Regelung auf dem Sollwert statt auf dem Istwert der CH_4 -Regelung des Reformers. Der Sollwert der Luftzahl-Regelung des Reformerbrenners bezieht sich statt auf den Istwert auf den Sollwert der CH_4 -Regelung des Brenners.

Die R/B -Regelung stellt den Sollwert für das R/B -Verhältnis R/B_{soll} und somit den für die Reformierung erforderlichen Wärmebedarf ein, siehe Abb. 5.1. Ausgehend von Gleichung (2.15) ergibt sich für die R/B -Regelung folgender Zusammenhang:

$$\dot{V}_{\text{Frisch},CH_4,\text{soll}}^{\text{Bre,ein}} = \frac{1}{R/B_{\text{soll}}} \cdot \dot{V}_{CH_4,\text{soll}}^{\text{Ref,ein}} - \frac{H_{u,H_2}}{H_{u,CH_4}} \cdot \dot{V}_{AOG,H_2,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}} - \dot{V}_{AOG,CH_4,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}} \quad (5.7)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{Frisch},CH_4,\text{soll}}^{\text{Bre,ein}}$ der Sollwert des Frischgasnormvolumenstroms für den Brenner, $\dot{V}_{CH_4,\text{soll}}^{\text{Ref,ein}}$ der Sollwert des in den Reformer eintretenden CH_4 -Normvolumenstroms, H_{u,H_2} sowie H_{u,CH_4} die unteren Heizwerte von Wasserstoff bzw. Methan und $\dot{V}_{AOG,H_2,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}}$ sowie $\dot{V}_{AOG,CH_4,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}}$ der H_2 - bzw. der CH_4 -Normvolumenstrom im Anodenabgas zum Brenner.

Die der R/B -Regelung untergeordnete Regelung der Luftzahl $\lambda_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{Bre}}$ des Reformerbrenners resultiert aus Gleichung (2.18):

$$\dot{V}_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{Bre,ein}} = \frac{\lambda_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{Bre}}}{0,21} \cdot \left[2 \cdot \left(\dot{V}_{\text{Frisch},CH_4,\text{soll}}^{\text{Bre,ein}} + \dot{V}_{AOG,CH_4,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}} \right) + 0,5 \cdot \dot{V}_{AOG,H_2,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}} \right] \quad (5.8)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{Bre,ein}}$ sowie $\dot{V}_{\text{Frisch},CH_4,\text{soll}}^{\text{Bre,ein}}$ die Sollwerte des Luft- bzw. des Frischgasnormvolumenstroms für den Brenner und $\dot{V}_{AOG,CH_4,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}}$ sowie $\dot{V}_{AOG,H_2,\text{berechn}}^{\text{Bre,ein}}$ der CH_4 - bzw. der H_2 -Normvolumenstrom im Anodenabgas zum Brenner.

Die S/C -Regelung sorgt dafür, dass stets eine ausreichende Wasserdampfmenge für die Reformierung vorhanden ist, indem der Sollwert für das S/C -Verhältnis S/C_{soll} konstant gehalten wird. Der Ausdruck für die S/C -Regelung basiert auf Gleichung (2.14) und beinhaltet die Umrechnung des Molenstroms des flüssigen Wassers in einen tatsächlichen Volumenstrom sowie die Umrechnung des Molenstroms des Methans in einen Normvolumenstrom:

$$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O},\text{soll}}^{\text{Ref,ein}} = S/C_{\text{soll}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{m}}^{\text{Norm}}} \cdot \dot{V}_{\text{CH}_4,\text{soll}}^{\text{Ref,ein}} \quad (5.9)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O},\text{soll}}^{\text{Ref,ein}}$ der Sollwert des Volumenstroms des flüssigen Wassers für den Reformer (tatsächlicher Volumenstrom), $M_{\text{H}_2\text{O}}$ sowie $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ die Molmasse bzw. die Dichte von Wasser, $V_{\text{m}}^{\text{Norm}}$ das Molvolumen im Normzustand und $\dot{V}_{\text{CH}_4,\text{soll}}^{\text{Ref,ein}}$ der Sollwert des in den Reformer eintretenden CH_4 -Normvolumenstroms.

Die Regelung der Luftzahl der SelOx-Stufe $\lambda_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{SelOx}}$ folgt aus Gleichung (2.20):

$$\dot{V}_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{SelOx,ein}} = \lambda_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{SelOx}} \cdot \frac{0,5}{0,21} \cdot \dot{V}_{\text{CO,berechn}}^{\text{SelOx,ein}} \quad (5.10)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{SelOx,ein}}$ der Sollwert für den Luftnormvolumenstrom der SelOx-Stufe und $\dot{V}_{\text{CO,berechn}}^{\text{SelOx,ein}}$ der in die SelOx-Stufe eintretende CO-Normvolumenstrom.

Der Sollwert des Normvolumenstroms des Airbleeds $\dot{V}_{\text{AB},\text{soll}}^{\text{BZ,Ano,ein}}$ ergibt sich aus dem Produkt des Airbleedanteils AB_{soll} und dem trockenen Reformatstrom am Austritt der SelOx-Stufe $\dot{V}_{\text{ges,tr,berechn}}^{\text{SelOx,aus}}$:

$$\dot{V}_{\text{AB},\text{soll}}^{\text{BZ,Ano,ein}} = AB_{\text{soll}} \cdot \dot{V}_{\text{ges,tr,berechn}}^{\text{SelOx,aus}} \quad (5.11)$$

Die Beziehung für die Regelung der Luftzahl $\lambda_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{BZ}}$ des BZ-Stapels folgt aus den Gleichungen (2.9) und (2.7) mit dem geglätteten Istwert des Stroms $\bar{I}_{\text{ist}}^{\text{BZ}}$:

$$\dot{V}_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{BZ,Kat,ein}} = \lambda_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{BZ}} \cdot \frac{0,5}{0,21} \cdot \frac{\bar{I}_{\text{ist}}^{\text{BZ}} \cdot n_{\text{Zellen}}}{2 \cdot F} \cdot V_{\text{m}}^{\text{Norm}} \quad (5.12)$$

Hierbei sind $\dot{V}_{\text{Luft},\text{soll}}^{\text{BZ,Kat,ein}}$ der Sollwert des Normvolumenstroms für den BZ-Stapel, n_{Zellen} die Anzahl der Zellen im BZ-Stapel, F die Faraday-Konstante und $V_{\text{m}}^{\text{Norm}}$ das Molvolumen im Normzustand.

Die Einregelung der Istwerte der Stoffstromverhältnisse erfolgt indirekt über die Einregelung der entsprechenden dem System zugeführten Medienströme, siehe Abschnitt 5.1.1.

Um die Anzahl der eingesetzten Sensoren weiter zu reduzieren, könnte neben der Bestimmung von Volumenströmen aus Stoffbilanzen zur Einsparung von Massenflussmessern und weiterer Gasanalysatoren komplett auf den Gasanalysator verzichtet werden. Dazu müsste die Berechnung des chemischen Gleichgewichts der Reformers-Shift-Stufe aus den gemessenen Reaktortemperaturen, wie in [HEI04] gezeigt, in die LabVIEW™-Steuerung implementiert werden, woraus sich die Produktgaszusammensetzung bestimmen ließe. Aufbauend auf diesem Modell würde die Berechnung weiterer Stoffströme erfolgen. Diese würden dann zur Regelung verschiedener Systemgrößen, wie oben gezeigt, herangezogen werden. Ein solches Beispiel einer modellbasierten Regelung, allerdings für die H_2 -Erzeugung durch partielle Oxidation und unter Einbeziehung der Reaktionskinetik, ist in [GÖR04] beschrieben.

5.1.3 Temperaturregelungen

Die Einhaltung der Solltemperatur des Reformers erfolgt durch eine Kaskadenregelung, dargestellt in Abb. 5.2. Der äußere Regelkreis gibt entsprechend der Abweichung des Istwertes vom Sollwert der Reformertemperatur über den PI-Regler ein R/B_{soll} -Verhältnis an die R/B -Regelung. Diese wiederum bezieht sich auf die Reformermethanmenge und berücksichtigt bei der Berechnung der Frischgasmenge gleichzeitig Änderungen in der Menge und Zusammensetzung des Anodenabgases, siehe Gleichung (5.7). Der Sollwert der Frischgasmenge, die dem Reformerbrenner zusätzlich zum Anodenabgas zugeführte CH_4 -Menge, wird an den eigenständigen inneren Regelkreis der Kaskade weitergegeben, der für die Einstellung dieser CH_4 -Menge zuständig ist. Der Vorteil der Kaskadenstruktur liegt in der Unabhängigkeit des inneren Regelkreises vom äußeren Kreis. Somit kann der innere Regelkreis schnell auf Störungen, die den

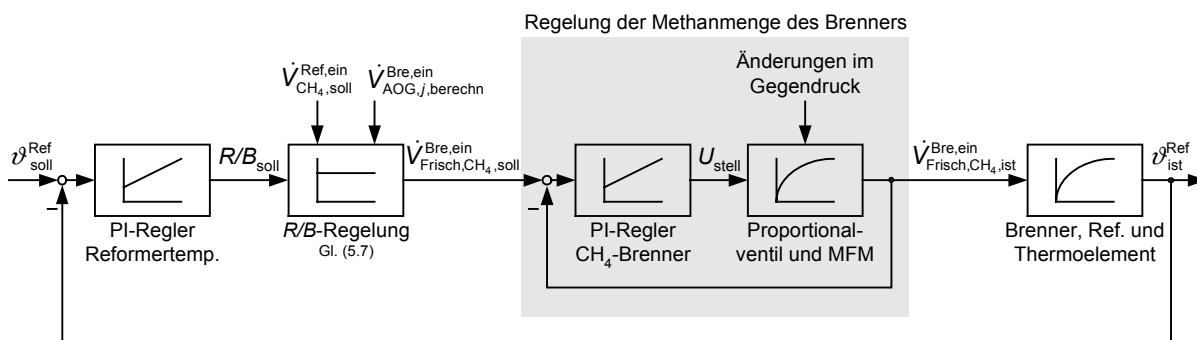


Abb. 5.2: Kaskadenregelung der Reformertemperatur

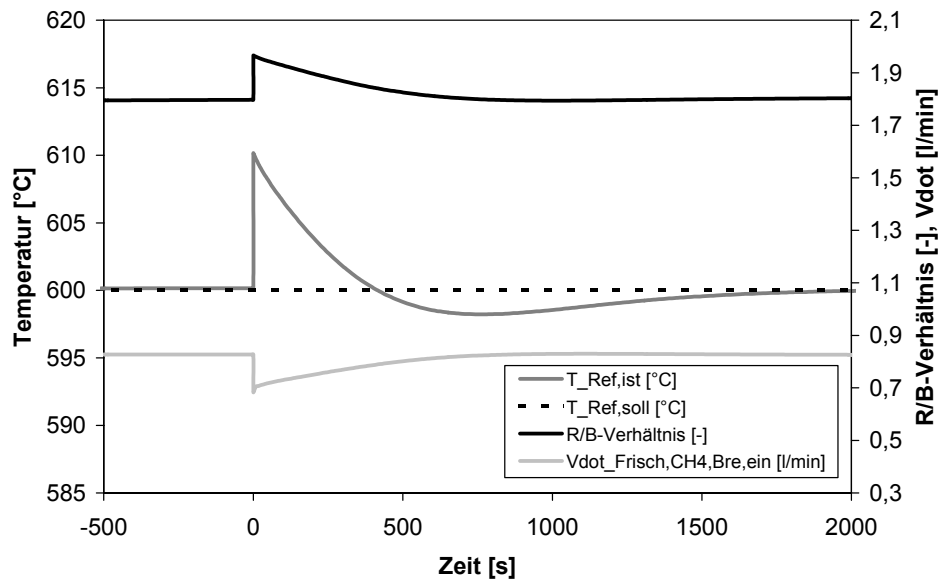


Abb. 5.3: Simulation der Reformertemperaturregelung (T_{Ref}) mit dem Frischgasnormvolumenstrom ($V_{\text{dot_Frisch,CH}_4,\text{Bre,ein}}$) als Stellgröße bei einer Störung von 10 K bei $t = 0$ s

Strömungspfad, also die Einregelung des CH_4 -Volumenstroms betreffen, reagieren und ist dabei nicht auf den trägeren äußeren Regelkreis angewiesen. Durch die Kaskadenstruktur wird die Regelstrecke entsprechend ihrer Zeitkonstanten aufgeteilt. Beim inneren Regelkreis mit dem CH_4 -Volumenstrom als Regelgröße bewegt sich die Zeitkonstante im Sekundenbereich, während die Zeitkonstante des äußeren Regelkreises mit der Reformertemperatur als Regelgröße im Bereich von Minuten liegt.

Die Bestimmung der Parameter des PI-Reglers für die Reformertemperatur erfolgte mit Hilfe des dynamischen Modells aus Kapitel 4 durch manuelle Einstellung. Das Modell beinhaltet lediglich den äußeren Regelkreis, da Strömungseffekte, Drücke u.Ä. nicht modelliert wurden. Das Ergebnis der simulierten Regelung der Reformertemperatur bei einer Störung von 10 K zum Zeitpunkt $t = 0$ s zeigt Abb. 5.3. Nach der Implementierung des Reglers in der Steuerungssoftware des BZ-Systems wurde eine Feinjustierung des Reglers während des Betriebs vorgenommen. Die Validierung der implementierten Regelung findet in Abschnitt 6.2 statt.

Die genaue Regelung der Shift-Temperatur ist nicht nötig, da der Shift-Katalysator ein relativ breites Temperaturfenster besitzt, siehe Abschnitt 3.1. Allerdings ist aufgrund der maximalen thermischen Belastbarkeit des Katalysators von 300°C eine Temperaturbegrenzung wichtig. Erreicht wird dies durch die Regelung der Reformertemperatur, wodurch die Temperatur der Shift-Stufe ebenfalls indirekt begrenzt wird. Der Grund hierfür ist zum einen die Begrenzung des bei der Reformierung entstehenden Kohlenmonoxids und der damit verbundenen geringeren Exothermie in der Shift-Stufe. Zum anderen wird durch die Begrenzung der Reformertemperatur auch der Wärmeeintrag in die

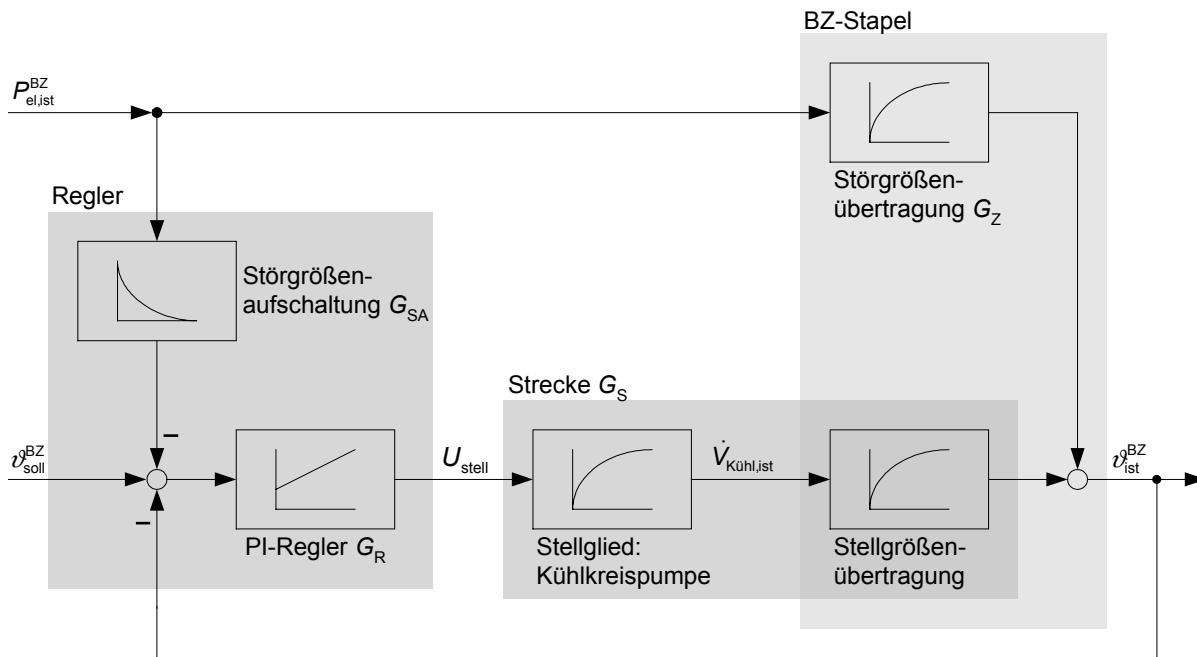


Abb. 5.4: BZ-Temperaturregelung mit Störgrößenaufschaltung

Shift-Stufe über das Reformat und das Rauchgas begrenzt. Dies bedeutet allerdings, dass die Solltemperatur des Reformers unter Berücksichtigung der Shift-Temperatur gewählt werden muss.

Die Regelung der Shift-Temperatur würde sich zudem nachteilig auf das Systemverhalten auswirken. Die Stellgröße bei einer solchen Regelung wäre nämlich das S/C -Verhältnis. Ein variierendes S/C -Verhältnis würde zu ungleichmäßiger Verdampfung und damit zu Druckschwankungen im Reformer führen und somit Probleme bei Regelungen weiterer Medienzuführungen nach sich ziehen. Des Weiteren würde sich ein daraus resultierender schwankender Feuchtegehalt des Reformats ungünstig auf die Stabilität des BZ-Betriebs auswirken.

Auf die Regelung der SelOx-Temperatur kann ebenfalls verzichtet werden, da die SelOx-Stufe über den Kühlkreis mit dem BZ-Stapel thermisch gekoppelt ist und dessen Solltemperatur innerhalb des breiten Temperaturfensters des SelOx-Katalysators liegt, siehe Abschnitt 4.3.1.

Die Temperatur des BZ-Stapels wird, wie in Abb. 5.4 gezeigt, durch einen PI-Regler mit zusätzlicher Störgrößenaufschaltung über die Kühlkreispumpe geregelt. Bei der Reglerauslegung wird zunächst der Regelkreis ohne die Aufschaltung der Störgröße betrachtet. Die Bestimmung der Reglerparameter erfolgte auch hier über eine manuelle Einstellung anhand des dynamischen Systemmodells.

Die Voraussetzung zur Realisierung einer Störgrößenaufschaltung ist die Messbarkeit der Störgröße und die Bestimmung der Störübertragungsfunktion G_Z . Im Fall der BZ-Temperaturregelung ist die Hauptstörgröße der elektrische

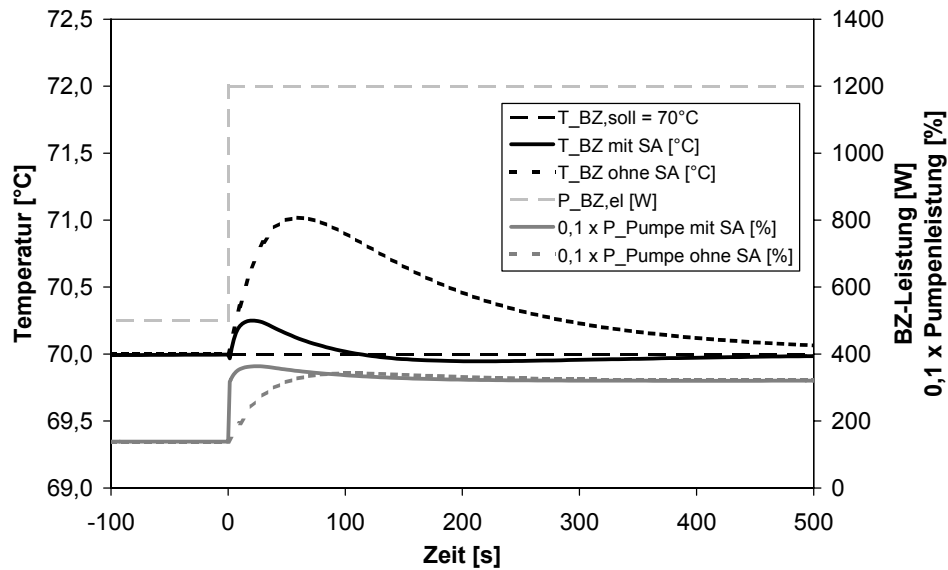


Abb. 5.5: Simulation der BZ-Temperaturregelung (T_{BZ}) mit und ohne Störgrößenaufschaltung (SA) bei einem Sprung der BZ-Leistung ($P_{BZ,el}$) von 500 auf 1200 W bei $t = 0$ s

Strom bzw. die elektrische Leistung. Von ihr hängt die Wärmeproduktion im BZ-Stapel ab. Somit beeinflusst die elektrische Leistung die BZ-Temperatur maßgeblich. Die Übertragungsfunktion G_{SA} der Störgrößenaufschaltung, die das Störverhalten kompensiert, wird durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$G_{SA}(s) = \frac{G_Z(s)}{G_R(s) \cdot G_S(s)} \quad (5.13)$$

Dabei sind G_R und G_S die Übertragungsfunktion des Reglers bzw. der Strecke. Durch Subtraktion der Antwort dieser Übertragungsfunktion von der Solltemperatur wird die Störgröße aufgeschaltet, siehe Abb. 5.4. Im Idealfall wird das aus der Störübertragungsfunktion G_Z resultierende Störverhalten (die BZ-Temperaturänderung während eines Lastwechsels), das sich zum Streckenverhalten addiert, exakt kompensiert²⁴. Ein Vergleich der simulierten BZ-Temperaturregelung mit und ohne Störgrößenaufschaltung ist in Abb. 5.5 dargestellt. Die Validierung der in der Systemsteuerung implementierten Regelung erfolgt in Abschnitt 6.2.

²⁴ Die Kompensation des Störverhaltens mit der Übertragungsfunktion G_Z wird ersichtlich, wenn man die Gesamtübertragungsfunktion für den Signalpfad der Störgrößenaufschaltung durch Multiplikation der Einzelübertragungsfunktionen bestimmt und anschließend für G_{SA} den Ausdruck aus Gleichung (5.13) einsetzt: $G_{SA} \cdot (-1) \cdot G_R \cdot G_S = -G_Z$

5.2 Stromgeführte Systemregelung

Bei der stromgeführten Betriebsweise wird dem BZ-System der Bedarf an elektrischer Leistung als Führungsgröße vorgegeben. Ein Vorteil des stromgeführten Betriebs ist die mögliche Integration in Handelsstrukturen, so genannten Energiebörsen, zur Regelung von Angebot und Nachfrage von elektrischer Energie [SCH04]. Allerdings ist eine ausreichende Wärmenachfrage Voraussetzung für die Stromführung, da Strom und Wärme gekoppelt sind. Ein Überangebot an Wärme, was im Sommer häufiger auftreten kann, lässt sich kurzfristig durch einen Wärmespeicher abfangen. Ist der Speicher voll, muss das System zur Vermeidung von Überhitzung abgeschaltet werden.

In Abb. 5.6 ist die Struktur der stromgeführten Systemregelung dargestellt, die für den stationären Betrieb, wie auch für Lastwechsel gilt. Eine Laständerung wird dem Wechselrichter in Form einer Rampe vorgegeben, was eine Änderung des elektrischen Stroms im BZ-Stapel zur Folge hat. Die damit verbundene Spannungsänderung aufgrund der Verschiebung des Arbeitspunktes entlang der U - I -Kennlinie der Brennstoffzellen, siehe Abb. 2.4, wird durch den Leistungsregler des Wechselrichters ausgeglichen, indem der Strom angepasst wird. Der Wechselrichter stellt also unabhängig von der Spannungslage der Brennstoffzellen innerhalb gewisser Grenzen stets eine konstante elektrische Leistung ein. Die Änderung des gemessenen Stroms, der zunächst geglättet werden muss, führt durch die Regelung des H_2 -Überschusses, Gleichung (5.6), zu einer Anpassung des Sollwerts der Reformermethanmenge. Ebenso werden mögliche Änderungen der gemessenen Gaszusammensetzung, z.B. aufgrund von Temperaturänderungen, in der Sollwertberechnung berücksichtigt. Die Bereitstellung der entsprechenden CH_4 -Menge erfolgt durch den CH_4 -Regler einschließlich Verdichter und Massenflussmesser (MFM). Die Änderung der CH_4 -Menge resultiert in einer dem elektrischen Strom angepassten H_2 -Menge, wodurch der eingestellte Gasnutzungsgrad bzw. der Kehrwert, also der H_2 -Überschuss annähernd konstant gehalten wird. Die kontinuierliche Regelung des Systems gewährleistet somit stets einen optimalen Wirkungsgrad, auch während eines Lastwechsels.

Die Abweichung der tatsächlichen von der vorgegebenen H_2 -Nutzung während eines Lastwechsels ist auf die Verzögerung durch die Stromglättung sowie auf die Strömungsverzögerung in der Gasaufbereitung zurückzuführen. Die Steigung der Rampe, die der Laständerungsgeschwindigkeit entspricht, muss an diese Verzögerungen angepasst werden. Bei einer zu schnellen Laständerung würde bei einem Lastwechsel nach oben die Gasaufbereitung aufgrund der Verzögerungen nicht den erforderlichen Wasserstoff erzeugen können. Eine zu geringe Laständerungsgeschwindigkeit würde sich nachteilig auf die Dynamik

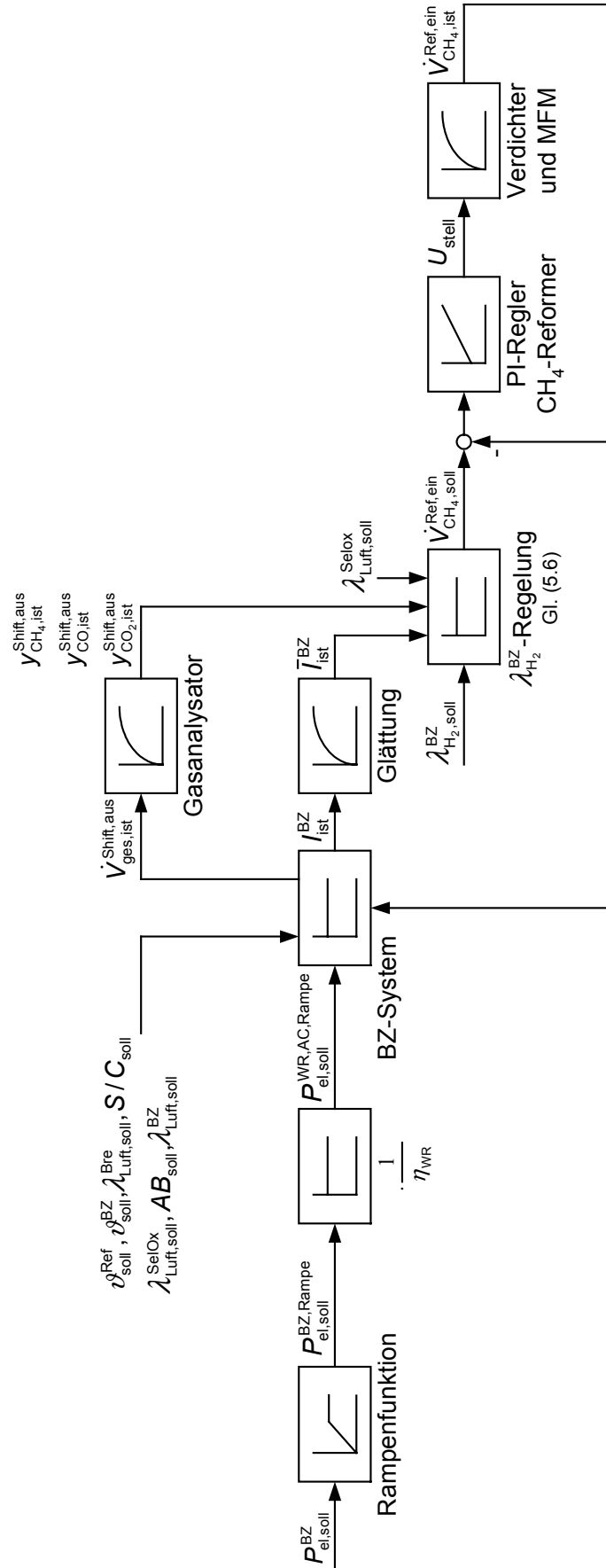


Abb. 5.6: Stromgeführte Systemregelung

des Systems auswirken. Die maximale Geschwindigkeit eines Lastwechsels liegt für das betrachtete System bei 5 W/s und wurde empirisch bestimmt.

Als Alternative zur Rampe wäre ein Sprung der Sollleistung denkbar, wobei dieser bei einer Lasterhöhung zeitlich versetzt, nämlich zuerst für die Gasaufbereitung und anschließend für den BZ-Stapel über den Wechselrichter erfolgen müsste. Grund hierfür ist die Trägheit der Gasaufbereitung einschließlich ihrer Peripherie, so dass bei gleichzeitigem Lastsprung von Gasaufbereitung und BZ-Stapel unzulässig hohe Gasnutzungsgrade (Überlastung der Brennstoffzellen) auftreten würden. Eine Lastabsenkung müsste in umgekehrter Reihenfolge ablaufen. Die folgenden Gründe sprechen allerdings für eine Lastrampe mit vorgegebener Laständerungsgeschwindigkeit. Zum einen wird auf diese Weise über die Regelung des H_2 -Überschusses, Gleichung (5.6), der Gasnutzungsgrad konstant gehalten und damit das BZ-System jederzeit im durch den Benutzer vorgegebenen energetisch optimalen Punkt betrieben. Des Weiteren wird durch die stetige und quasi gleichzeitige Änderung der Leistung von Gasaufbereitung und BZ-Stapel eine ebenso stetige Änderung der Anodenabgasmenge erreicht und somit im Gegensatz zu den zeitversetzten Lastsprüngen ein unterbrechungsfreier Betrieb des Reformerbrenners gewährleistet.

5.3 Konzept der wärmegeführten Regelung

Bei der wärmegeführten Betriebsweise folgt das BZ-System dem Bedarf an thermischer Leistung. Das System wird durch einen Wärmespeicher und durch eine Therme zum Ausgleich der thermischen Trägheit sowie für zusätzlich benötigte thermische Leistung im Winter ergänzt. Der dabei entstehende überschüssige Strom wird in das öffentliche Stromnetz eingespeist.

Die wärmegeführte Regelung wurde im Rahmen dieser Arbeit als Konzept anhand des Systemmodells betrachtet. Die Regelung besteht aus zwei Regelkreisen und ist in Abb. 5.7 dargestellt. Im oberen Regelkreis wird die Vorlauftemperatur des Nutzwärmekreises über eine Pumpe geregelt. Über den unteren Regelkreis wird die thermische Leistung des Systems eingestellt, indem aus der Regeldifferenz eine elektrische Leistung ermittelt wird, die dann dem System wie bei der stromgeführten Regelung, siehe Abb. 5.6, vorgegeben wird. Die stromgeführte Regelung ist somit Teil der wärmegeführten Regelung. Der Istwert der thermischen Leistung wird aus der Differenz von Vor- und Rücklauftemperatur und dem Volumenstrom des Nutzwärmekreises nach Gleichung (2.22) ermittelt. Die Reglerauslegung im Modell erfolgte sukzessiv. Dazu wurden zuerst die Parameter der Vorlauftemperaturregelung bestimmt, wobei die bereits ausgelegte Temperaturregelung des BZ-Stapels aktiv war,

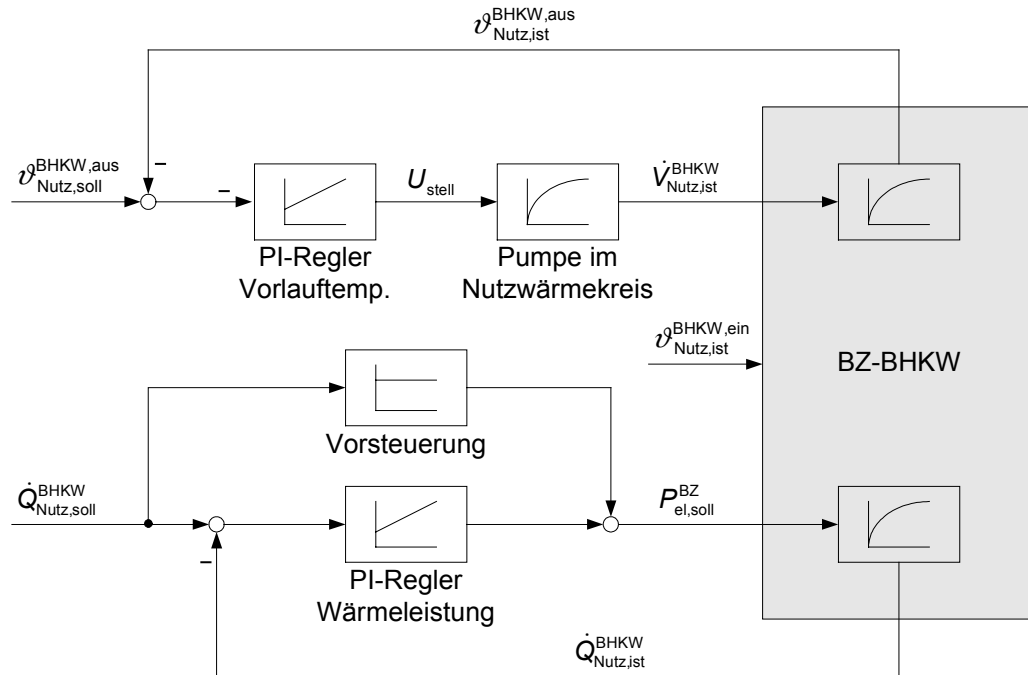


Abb. 5.7: Konzept der wärmegeführten Regelung

während die Wärmeregulation ausgeschaltet blieb. Anschließend wurde der Wärmeregler bei aktiver BZ- und Vorlauftemperaturregelung ausgelegt. Zur schnelleren Einregelung eines neuen Betriebspunktes besitzt der Wärmeregler eine Vorsteuerung, die zur Stellgröße des Reglers in Abhängigkeit des Sollwertes einen weiteren Anteil dazuaddiert. Die Simulationsergebnisse der wärme-

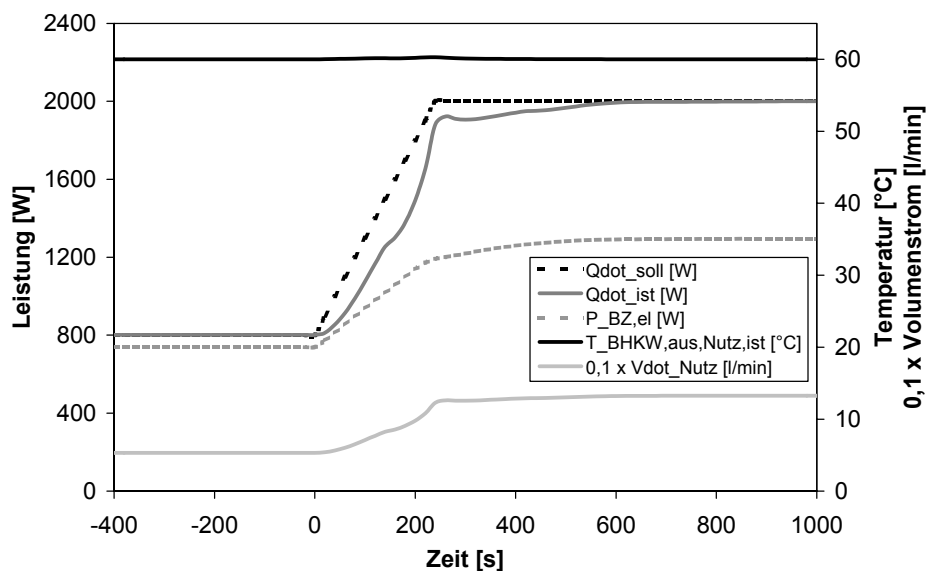


Abb. 5.8: Simulation der wärmegeführten Regelung bei Erhöhung der Wärmeleistung ($\dot{Q}_{\text{dot}}$) von 800 auf 2000 W bei $t = 0$ s durch eine Erhöhung der BZ-Leistung ($P_{\text{BZ,el}}$) und bei Konstanthaltung der Vorlauftemperatur ($T_{\text{BHKW,aus,Nutz,ist}}$) des Nutzwärmekreises durch Erhöhung des Volumenstroms ($\dot{V}_{\text{dot,Nutz}}$)

geführten Regelung bei Änderung der Vorgabe der thermischen Leistung einschließlich der Konstanthaltung der Vorlauftemperatur über den Volumenstrom des Nutzwärmekreises zeigt Abb. 5.8.

Bei starker Beeinflussung der BZ-Temperatur durch eine schwankende Rücklauftemperatur und einen schwankenden Volumenstrom des Nutzwärmekreises könnten diese Störgrößen zusätzlich zur elektrischen Leistung bei der Regelung der BZ-Temperatur, siehe Abschnitt 5.1.3, aufgeschaltet werden, um ihren Einfluss auf die BZ-Temperatur zu minimieren.

Kapitel 6

Versuchsergebnisse und Diskussion

Zur Charakterisierung des BZ-Systems bezüglich Zeitkonstanten und Wirkungsgraden sowie zur Validierung der implementierten Steuerung und Regelung werden dynamische und stationäre Messungen durchgeführt. Dabei werden, falls nicht anders angegeben, die in Tab. 6.1 aufgeführten Werte für die verschiedenen Betriebsparameter verwendet. Die Werte decken sich weitestgehend mit denen aus Tab. 4.1, werden der Übersicht halber hier aber nochmals vollständig aufgelistet. Die Optima dieser Betriebsparameter werden teilweise in Abschnitt 4.3 bestimmt. Die Einstellung der Parameter erfolgt durch die implementierte Steuerung und Regelung aus Kapitel 5.

Für die Wahl eines S/C -Verhältnisses von 3,8 und einer Reformertemperatur von 600°C sprechen neben den in Abschnitt 4.3 aufgeführten energetischen Gründen auch betriebstechnische Aspekte. Ein höheres S/C -Verhältnis bzw. eine niedrigere Temperatur der Reformierung könnte zu einer instationären Verdampfung des Prozesswassers im Verdampfer der wärmeintegrierten Reformier-Shift-Stufe und damit zu Druckspitzen im Reformatgaspfad führen. Ein niedrigeres S/C -Verhältnis bzw. eine höhere Reformertemperatur hingegen würde in einer höheren CO -Produktion durch die Reformierung resultieren. Die Folge wäre eine Überhitzung der Shift-Stufe ($>300^{\circ}\text{C}$) aufgrund der Exothermie der Shift-Reaktion, siehe Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2.

Tab. 6.1: Bei den Messungen verwendete Betriebsparameter

Parameter	Wert
Umgebungstemperatur ϑ^U	21 - 23°C
Luftzahl Reformerbrenner $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{Bre}}$	1,1
Solltemperatur Reformer $\vartheta_{\text{soll}}^{\text{Ref}}$	600°C
Wasserdampf-Methan-Verhältnis S/C	3,8
Luftzahl SelOx-Stufe $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{SelOx}}$	2,5
Airbleedanteil AB	1 %
Luftzahl BZ-Stapel $\lambda_{\text{Luft}}^{\text{BZ}}$	2,0
Gasnutzungsgrad GNG	50, 60, 70, 80 %
Solltemperatur BZ-Stapel $\vartheta_{\text{soll}}^{\text{BZ}}$	70°C
Isttemperatur Rücklauf $\vartheta_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW, ein}}$	39 - 40°C
Nutzwärmestrom $\dot{V}_{\text{Nutz}}^{\text{BHKW}}$	1,45 - 1,55 l/min

Die Messungen werden mit der in Kapitel 3 vorgestellten Laborversion des BZ-Systems durchgeführt. In den Abschnitten 6.4 bis 6.6 werden die Messungen aufgrund von Kondensationsproblemen bei Teillast im Reformatgaspfad zwischen Reformer und BZ-Stapel mit zusätzlicher anodenseitiger Befeuchtung vor dem BZ-Stapel durchgeführt.

6.1 Anfahrvorgang des Systems

Um das BZ-System betreiben zu können, müssen die verschiedenen Teilsysteme bis zu ihrer jeweiligen Betriebstemperatur aufgeheizt werden. Zeitbestimmend ist hierbei das Aufheizen der integrierten Reformer-Shift-Stufe, die sowohl die größte thermische Masse, als auch die höchste Betriebstemperatur besitzt. Durch eine für den Aufheizbetrieb angepasste interne Verschaltung der Medienwege in der Reformer-Shift-Stufe kann das System mit Wasser bzw. Wasserdampf aufgeheizt werden. Durch die höhere Wärmekapazität von Wasserdampf gegenüber Stickstoff lässt sich die Reformer-Shift-Stufe somit schneller aufheizen als in Abb. 4.2 gezeigt.

Ein Kaltstart des Systems von Umgebungstemperatur ist in Abb. 6.1 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Übergang von der flüssigen zur dampfförmigen Phase des Wassers in der Shift-Stufe anhand des Sprungs bei 1300 s. Sobald die Betriebstemperatur der Shift-Stufe von ca. 250°C erreicht ist, wird mit der Reformierung von Methan zu Wasserstoff begonnen. Das Überschwingen des H_2 -Anteils in Abb. 6.1 ist ein Messfehler des Gasanalysators, der bei jedem Anfahrvorgang zu beobachten ist. Ein etwas höherer Messwert bei

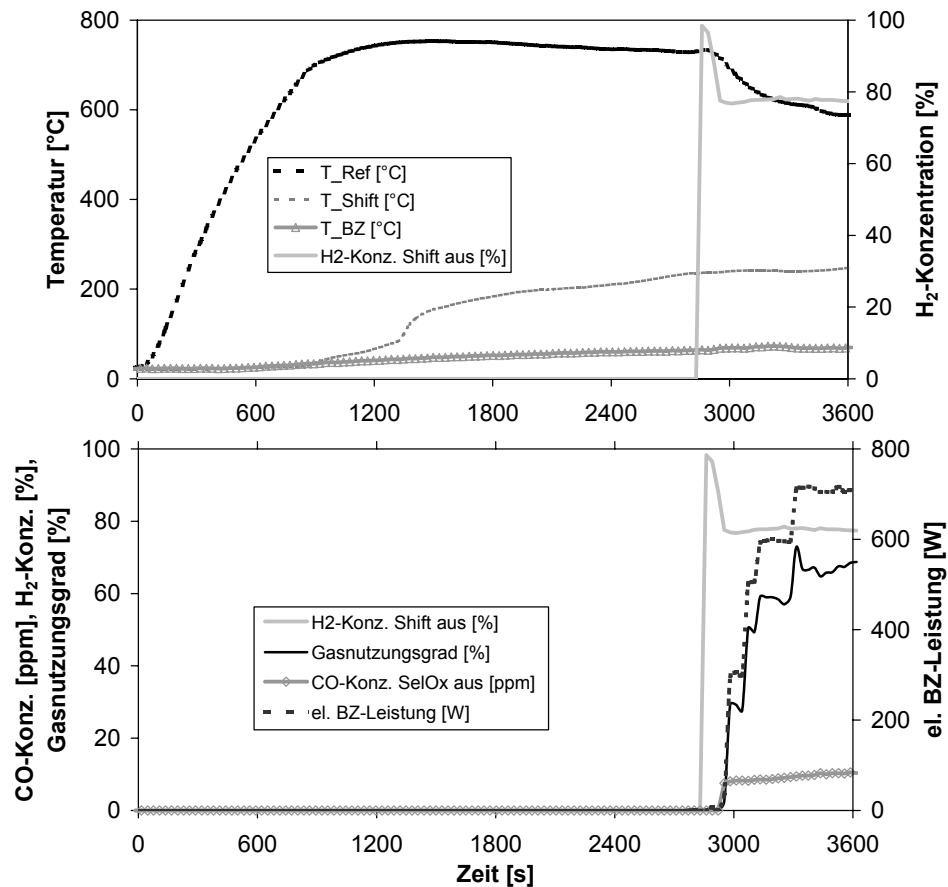


Abb. 6.1: Messung des Anfahrvorgangs des BZ-Systems von Umgebungstemperatur

Reformierbeginn ist aufgrund des hohen Wassergehalts im Reformier durch die Aufheizphase zwar zu erwarten, allerdings dürfte dieser nicht über dem chemischen Gleichgewicht liegen. Das Gleichgewicht nach der Shift-Stufe für hohe S/C -Verhältnisse liegt für den H₂-Anteil bei ca. 80 %.

Parallel zum Aufheizen der Reformier-Shift-Stufe wird die SelOx-Stufe sowie der BZ-Stapel über den Kühlkreis durch Einkoppeln von Wärme aus dem Nutzwärmekreis auf Betriebstemperatur gebracht. Da bei Reformierbeginn der CO-Gehalt nach der SelOx-Stufe unter 50 ppm liegt, ohne dass ein Überspringen des CO-Gehalts durch Ungleichverteilung von Luft und Reformat beim Anfahren auftritt, ist ein sofortiges Anfahren des BZ-Stapels möglich. Somit beträgt die Anfahrzeit des gesamten Systems aus dem kalten Zustand bei Umgebungstemperatur vom Start des Reformierbrenners bis zum Anfahren des BZ-Stapels weniger als eine Stunde.

6.2 Temperaturregelungen

Im Folgenden werden die in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Temperaturregelungen für den Reformer sowie für den BZ-Stapel anhand von Messungen während Lastwechsel validiert.

Die Regelung der Reformertemperatur bei einer Lastabsenkung von ca. 110 % auf 55 % Nennleistung der Gasaufbereitung und der anschließenden Lasterhöhung ist in Abb. 6.2 dargestellt. Die Temperatur des Reformers wird über das R/B -Verhältnis, siehe Abb. 5.2, auf 600°C geregelt. Das leichte Einschwingen der Temperatur ist für die Größe der Lastwechsel akzeptabel und hat keine weiteren Auswirkungen. Der CO - sowie der H_2 -Anteil nach der Shift-Stufe werden annähernd konstant gehalten, wodurch die Betriebsbereiche der nachfolgenden SeOx -Stufe und des BZ-Stapels eingehalten werden können.

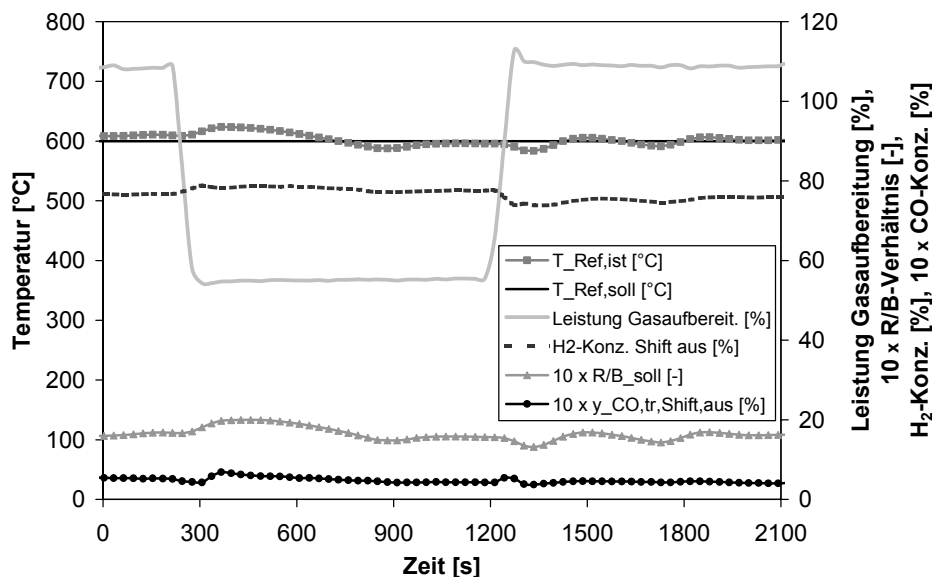


Abb. 6.2: Messung der geregelten Reformertemperatur (T_{Ref}) während Lastwechsel

Die Validierung der Regelung der BZ-Temperatur wurde im reinen H_2 -Betrieb ohne die Gasaufbereitung durchgeführt, d.h. es wurde Wasserstoff direkt aus der Flasche verwendet. Dadurch lassen sich Lastwechsel mit dem BZ-Stapel schneller durchführen und der Effekt der Störgrößenaufschaltung, siehe Abb. 5.4, wird stärker deutlich.

Die Messung im oberen Teil von Abb. 6.3 wurde ohne Störgrößenaufschaltung durchgeführt. Dabei weicht der Istwert der BZ-Temperatur nach einem Lastwechsel um 3°C vom Sollwert von 70°C ab und wird anschließend über die Kühlkreispumpe wieder auf den Sollwert eingeregelt.

Bei der Messung im unteren Teil von Abb. 6.3 wurde die Störgrößenaufschaltung aktiviert. Dadurch erfolgt im Moment der Störgrößenänderung, also

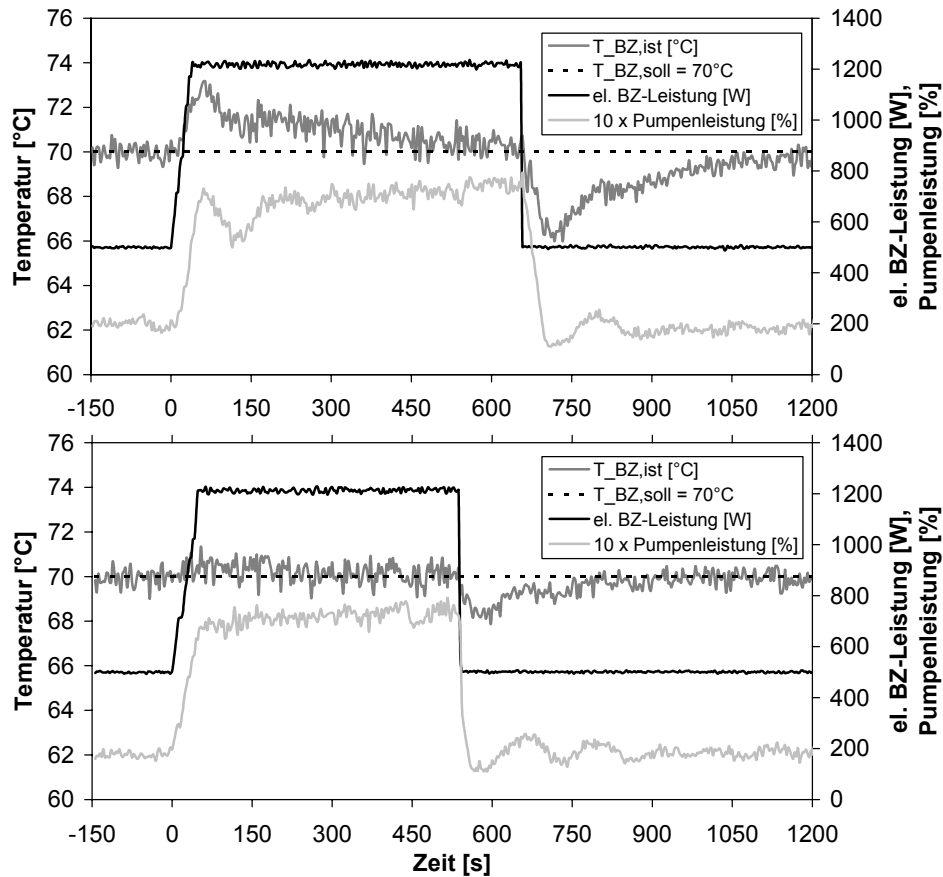


Abb. 6.3: Messung der geregelten BZ-Temperatur (T_{BZ}) ohne Störgrößenaufschaltung (oben) und mit Störgrößenaufschaltung (unten) während Lastwechsel des BZ-Stapels mit reinem Wasserstoff (ohne Gasaufbereitung)

der Änderung der BZ-Leistung, eine zusätzliche Änderung der Regeldifferenz, die nach einiger Zeit wieder abklingt. Somit wird die Stellgröße, die Leistung der Kühlkreispumpe, schneller angepasst und die Abweichung der BZ-Temperatur vom Sollwert ist wesentlich geringer.

Die Störgrößenaufschaltung eignet sich insbesondere auch bei Lastabwürfen durch die BZ-Steuerung, wo die Leistung und damit die Wärmeproduktion im BZ-Stapel abrupt auf Null abfällt. Ohne Störgrößenaufschaltung würde in diesem Fall die Temperatur stark absinken, während bei aktiver Störgrößenaufschaltung die Kühlkreispumpe sehr schnell auf ihre minimale Drehzahl gestellt und die BZ-Temperatur erheblich langsamer sinken würde.

6.3 Stromgeführter Lastwechsel

Zur Validierung der stromgeführten Systemregelung und zur Charakterisierung der Zeitkonstanten des Systems wurden dynamische Messungen durch Variation der Last durchgeführt. Um einen möglichst großen Betriebsbereich, siehe

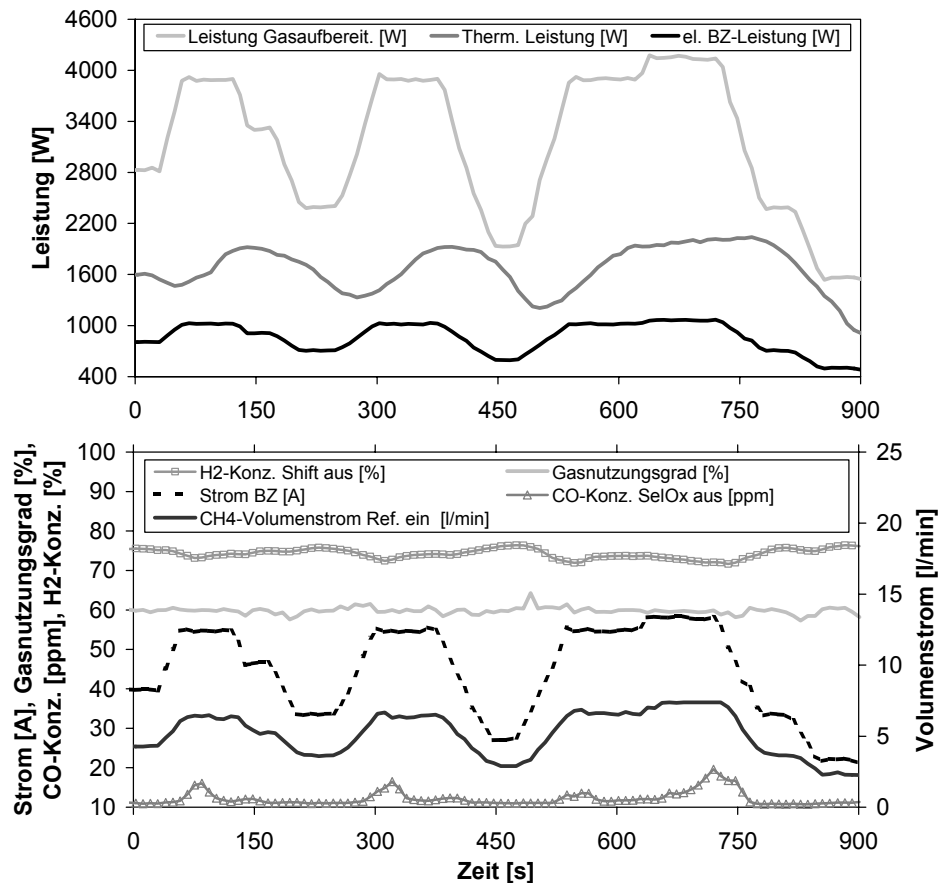


Abb. 6.4: Lastwechsel bei stromgeführter Systemregelung

Abschnitt 6.5, abdecken zu können, wurde ein Gasnutzungsgrad von 60 % gewählt. Abweichend von den aus Tab. 6.1 verwendeten Betriebsparametern wurde die Luftzahl der SelOx-Stufe von 2,5 auf 3,0 erhöht, um während der Lastwechsel CO-Spitzen aus der Reformer-Shift-Stufe zu dämpfen.

In Abb. 6.4 sind mehrere schnell aufeinander folgende Lastwechsel dargestellt. Die elektrische Bruttoleistung wurde dabei zwischen 500 W und 1060 W variiert. Die thermische Trägheit des Systems ist anhand der Verzögerung der thermischen Leistung gegenüber der elektrischen Leistung deutlich zu erkennen. Darauf wird in Abb. 6.5 näher eingegangen. Die Leistung der Gasaufbereitung hingegen ändert sich entsprechend der stromgeführten Systemregelung simultan mit der elektrischen Leistung, siehe auch Abschnitt 5.2. Dadurch bleibt der Gasnutzungsgrad im unteren Teil von Abb. 6.4 annähernd konstant bei 60 %. Der Verlauf des CO-Gehalts im Reformat nach der SelOx-Stufe macht die Notwendigkeit einer erhöhten Luftzahl der SelOx-Stufe von 3,0 während eines Lastwechsels deutlich. Andernfalls würde, abhängig von der Leistung der Gasaufbereitung, der maximal zulässige Wert von 50 ppm Kohlenmonoxid für die Brennstoffzellen nicht immer eingehalten werden.

Die unterschiedlichen Zeitkonstanten des Systems bei einem Lastwechsel zeigt Abb. 6.5. Die empirisch bestimmte Änderungsgeschwindigkeit der elekt-

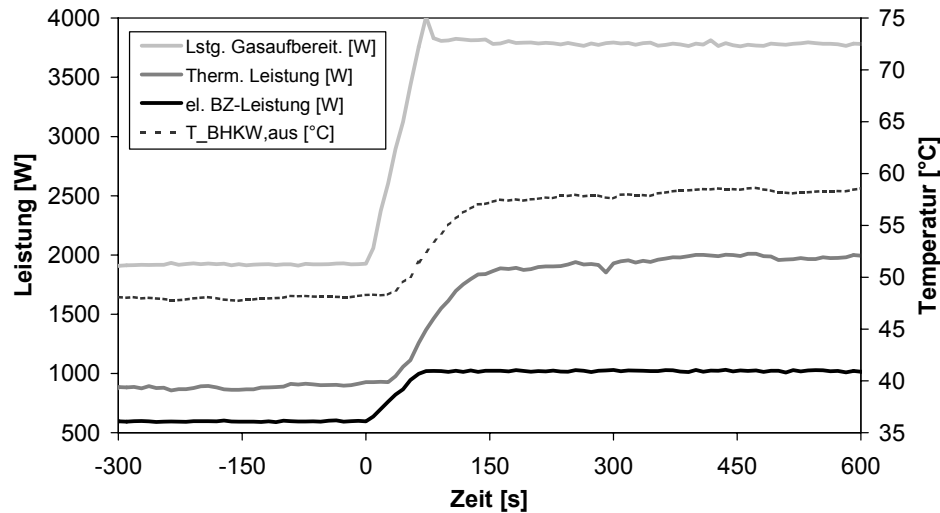


Abb. 6.5: Messung der Zeitkonstanten des Systems bei einem Lastwechsel bei $t = 0$ s

rischen Leistung beträgt 5 W/s . Verglichen mit dem reinen H_2 -Betrieb des BZ-Stapels ohne die Gasaufbereitung wie in Abb. 6.3, ist die Dynamik des Gesamtsystems wegen der Verzögerung durch die Stromglättung, siehe Abschnitt 5.2, und der Strömungsverzögerung in der Gasaufbereitung wesentlich geringer. Aufgrund der thermischen Massen des Systems erreicht die thermische Leistung erst nach der doppelten Zeit einen stationären Wert. Die Änderung der Wärmeleistung entspricht hier der Änderung der Vorlauftemperatur, da sowohl der Nutzwärmestrom, als auch die Rücklauftemperatur konstant sind.

Mit den hier dargestellten Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass mit der in Abschnitt 5.2 vorgestellten stromgeführten Systemregelung Lastwechsel in beliebiger Höhe durchgeführt werden können, ohne dass Lastabwürfe durch die BZ-Steuerung aufgrund unzulässig hoher Gasnutzungsgrade auftreten. Dabei muss die Systemträgheit durch Einhaltung der maximalen Laständerungsgeschwindigkeit von 5 W/s berücksichtigt werden.

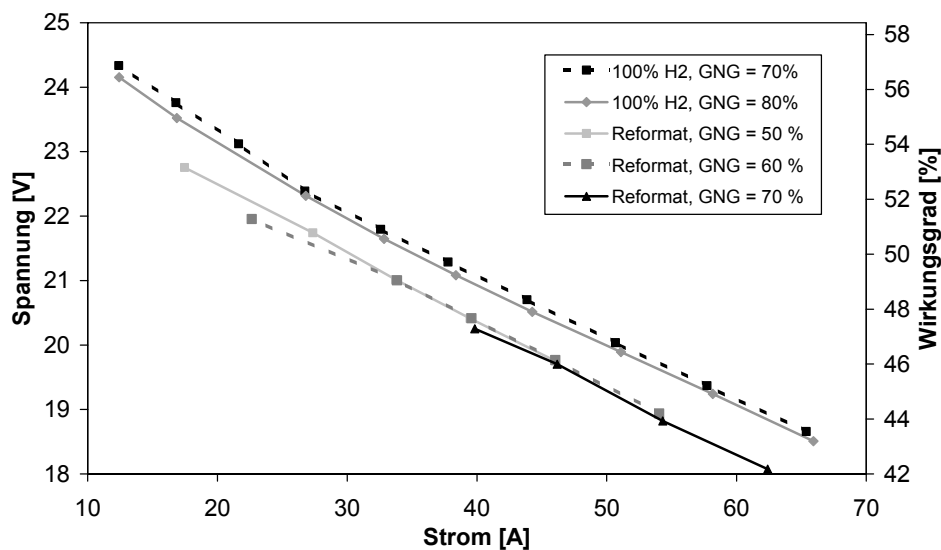
6.4 Kennlinien des Brennstoffzellenstapels

Zum Vergleich des unterschiedlichen Verhaltens des BZ-Stapels bei reinem Wasserstoff und bei Reformat sind im Folgenden gemessene U - I -Kennlinien und die entsprechenden P - I -Kennlinien bei verschiedenen Gasnutzungsgraden gegenübergestellt. Der Wasserstoff wie auch das Reformat aus der Gasaufbereitung sind mit Wasserdampf gesättigt. Zusätzlich zu den aus Tab. 6.1 verwendeten Betriebsparametern ist die Zusammensetzung des Reformats in Tab. 6.2 aufgelistet.

Tab. 6.2: Trockene Zusammensetzung des Reformats am Eintritt des BZ-Stapels

Gasanteile	Wert
Wasserstoffanteil $y_{\text{H}_2, \text{tr}}^{\text{BZ, ein}}$	75,8 %
Kohlendioxidanteil $y_{\text{CO}_2, \text{tr}}^{\text{BZ, ein}}$	19,5 %
Stickstoffanteil $y_{\text{N}_2, \text{tr}}^{\text{BZ, ein}}$	2,4 %
Methananteil $y_{\text{CH}_4, \text{tr}}^{\text{BZ, ein}}$	2,3 %
Kohlenmonoxidanteil $y_{\text{CO, tr}}^{\text{BZ, ein}}$	12 ppm

In Abb. 6.6 sind die verschiedenen U - I -Kennlinien dargestellt. Sie zeigen den für den Arbeitsbereich der Kennlinie typischen linearen Verlauf. Der Wirkungsgrad berechnet sich nach Gleichung (2.8) direkt aus der Spannung. Aufgrund des instabilen Verhaltens des BZ-Stapels im Reformatbetrieb bei hohen Gasnutzungsgraden und niedrigen Lasten musste der Gasnutzungsgrad variiert werden. So konnte ein größerer Lastbereich, ähnlich wie im H_2 -Betrieb, abgedeckt werden.

**Abb. 6.6:** Vergleich von gemessenen U - I -Kennlinien des BZ-Stapels mit reinem Wasserstoff und mit Reformat aus der Gasaufbereitung bei verschiedenen Gasnutzungsgraden (GNG)

Der Einfluss des Gasnutzungsgrades auf die Spannung ist gering aber vorhanden. Die Spannung sinkt mit steigendem Gasnutzungsgrad, da sowohl die H_2 -Konzentration in den Brennstoffzellen sinkt sowie die Ungleichverteilung an Wasserstoff zunimmt. Der Spannungsunterschied zwischen den U - I -Kennlinien mit Wasserstoff und denen mit Reformat ist allein aufgrund der elektrochemischen Abhängigkeit der Spannung von der H_2 -Konzentration nicht zu erklären, da dann die Differenz lediglich 4 mV pro Einzelzelle betragen dürfte, siehe Abschnitt 2.1. Der große Unterschied von ca. 25 mV pro Zelle ist auf eine

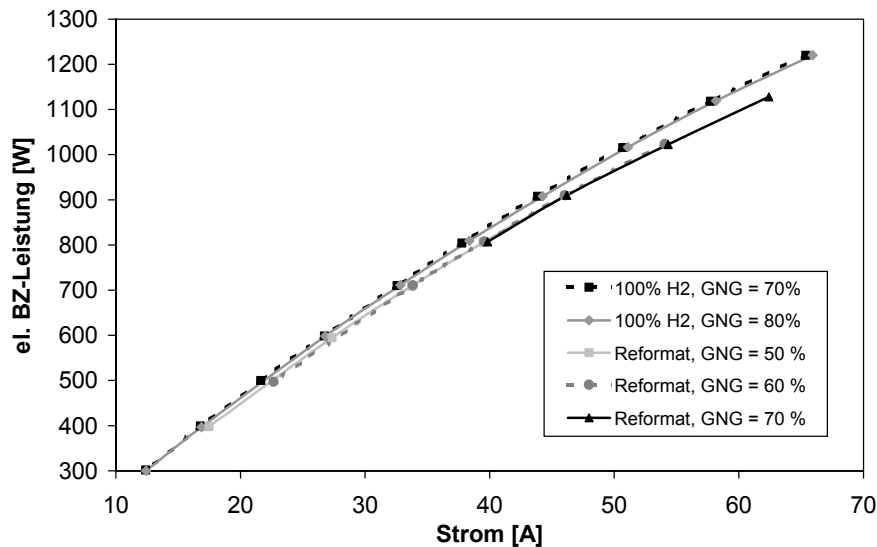


Abb. 6.7: Vergleich von gemessenen P - I -Kennlinien des BZ-Stapels mit reinem Wasserstoff und mit Reformat bei verschiedenen Gasnutzungsgraden (GNG)

Begrenzung des Stofftransports und auf die Adsorption von Kohlendioxid auf der Katalysatoroberfläche der Anode zurückzuführen [SMO03].

In Abb. 6.7 sind die P - I -Kennlinien für den H₂- und für den Reformatbetrieb des BZ-Stapels gegenübergestellt. Die P - I -Kennlinien ergeben sich nach Gleichung (2.6) aus dem Produkt von Spannung und Strom der Wertepaare aus den U - I -Kennlinien.

6.5 Systemwirkungsgrade und Stromkennzahl

Zur Messung der verschiedenen Systemwirkungsgrade und der Stromkennzahl wurde die Leistung des BZ-Systems über den gesamten Bereich variiert. Dazu wurde aufgrund des instabilen Verhaltens des BZ-Stapels bei hohen Gasnutzungsgraden und niedrigen Lasten der Gasnutzungsgrad angepasst.

In Abb. 6.8 sind der elektrische Systemwirkungsgrad sowie der Wirkungsgrad der Gasaufbereitung dargestellt. Im Gegensatz zur Simulation, siehe Abb. 4.13, existiert beim gemessenen Wirkungsgrad der Gasaufbereitung ein Optimum. Zum einen sinken die anteiligen Wärmeverluste über das Rauchgas mit steigender Leistung der Gasaufbereitung. Zum anderen steigt die Belastung des Reformer- und des Shift-Katalysators, was eine Abnahme des Umsatzes zur Folge hat. Dies ist daran zu erkennen, dass mit steigender Leistung der H₂-Anteil im Produktgas nach der Shift-Stufe sinkt (ohne Abbildung).

Die Wirkungsgradkurve der Gasaufbereitung in Abb. 6.8 bei einem Gasnutzungsgrad von 50 % ist mit den beiden Kurven bei 60 und 70 % Gasnutzungsgrad nicht direkt vergleichbar. Der Grund hierfür ist die bei 50 %

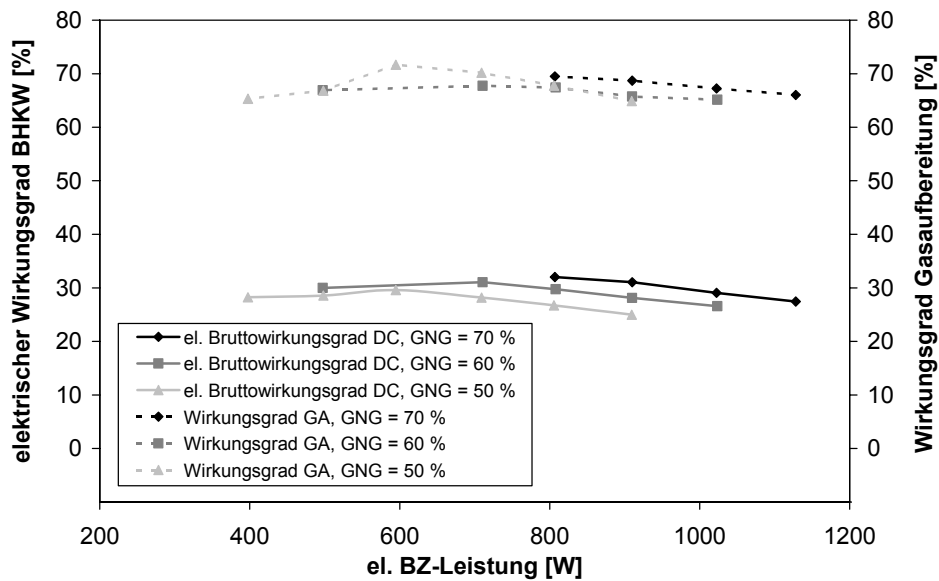


Abb. 6.8: Gemessener el. Bruttowirkungsgrad des BZ-Systems und gemessener Wirkungsgrad der Gasaufbereitung bei unterschiedlichen Gasnutzungsgraden (GNG)

Gasnutzungsgrad hohe Heizleistung des Anodenabgases, die zu einer Reformertemperatur über dem Sollwert von 600°C führt, siehe auch Abschnitt 4.3.3.

Der gemessene elektrische Bruttowirkungsgrad des BZ-Systems in Abb. 6.8 kann alternativ auch aus dem Produkt von Wirkungsgrad der Gasaufbereitung ohne Berücksichtigung des Anodenabgases als Aufwand, Gasnutzungsgrad und entsprechendem BZ-Wirkungsgrad aus Abb. 6.6 berechnet werden.

Bei Berücksichtigung der Verluste durch die Peripherieaggregate ergeben sich durch den hohen Verbrauch von 25 bis 30 % der Bruttoleistung durch die Verdichter, Pumpen und Magnetventile für das Laborsystem deutlich geringere elektrische Wirkungsgrade von maximal 24 %, siehe Abb. 6.9. Die Peripherieleistung dominiert insbesondere im unteren Teillastbereich, so dass dort der Einfluss auf den elektrischen Nettowirkungsgrad am größten ist, vgl. Abb. 6.8. Bei gleicher BZ-Leistung nehmen die Peripherieverluste mit sinkendem Gasnutzungsgrad zu, was auf die höhere Leistung der Gasaufbereitung, insbesondere des Luftverdichters für den Reformerbrenner, zurückzuführen ist. Es ist anzumerken, dass der DC-Nettowirkungsgrad die Verluste des Wechselrichters nicht beinhaltet. Der hier verwendete Wechselrichter repräsentiert bezüglich des Wirkungsgrades nicht den Stand der Technik und wird daher nicht näher betrachtet.

Wie in Abb. 6.10 zu erkennen, ist das Verhältnis von thermischer Leistung zu elektrischer Bruttoleistung über den gesamten Lastbereich nahezu konstant. Somit ergibt sich also eine auf die DC-Nettoleistung bezogene annähernd konstante Stromkennzahl von ca. 0,4. Auch hier wird darauf hingewiesen, dass für

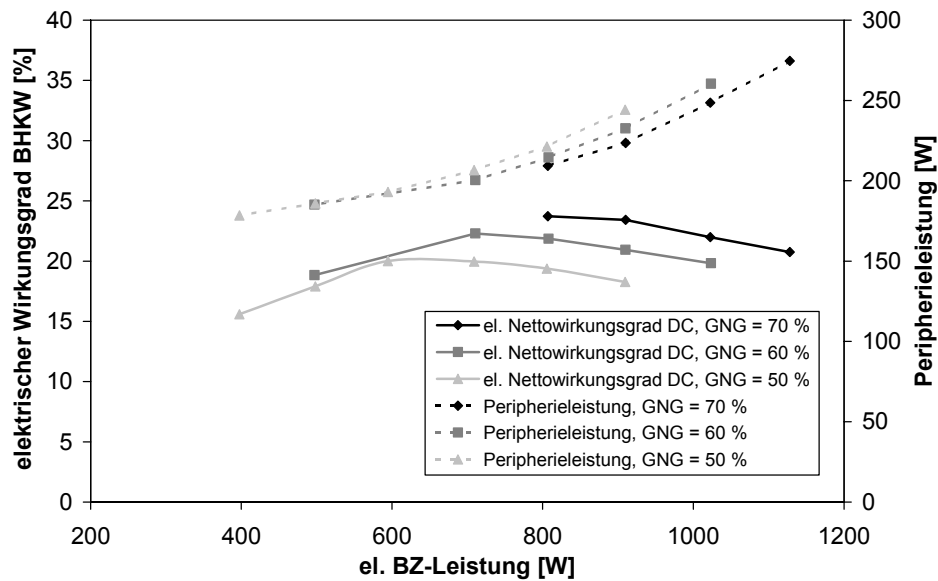


Abb. 6.9: Gemessener el. DC-Nettowirkungsgrad des BZ-Systems und gemessene Peripherieleistung bei unterschiedlichen Gasnutzungsgraden (GNG)

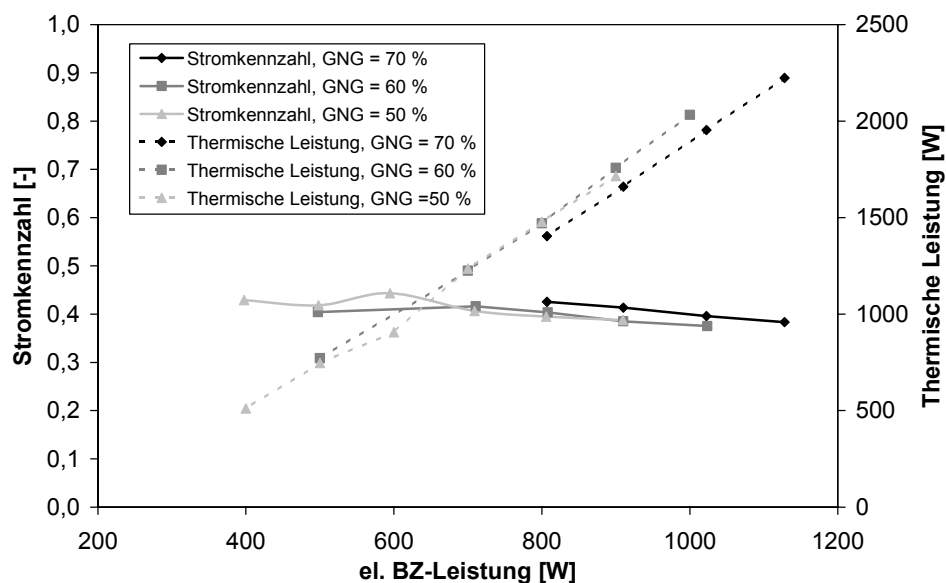


Abb. 6.10: Gemessene auf die DC-Nettoleistung bezogene Stromkennzahl und gemessene thermische Leistung bei unterschiedlichen Gasnutzungsgraden (GNG)

die Berechnung der Stromkennzahl nicht die AC-Leistung sondern die DC-Nettoleistung verwendet wurde.

Der thermische Systemwirkungsgrad, dargestellt in Abb. 6.11, liegt im oberen Lastbereich teilweise über 55 %. Bei geringer Leistung allerdings sinkt der Wirkungsgrad aufgrund höherer auf die Leistung bezogene Wärmeverluste deutlich unter 50 %. Die Summe aus thermischem Wirkungsgrad und elektrischem DC-Nettowirkungsgrad ergibt einen Gesamtnutzungsgrad, der abhängig vom Betriebspunkt 80 % erreichen kann. Die für den unteren Teillastbereich

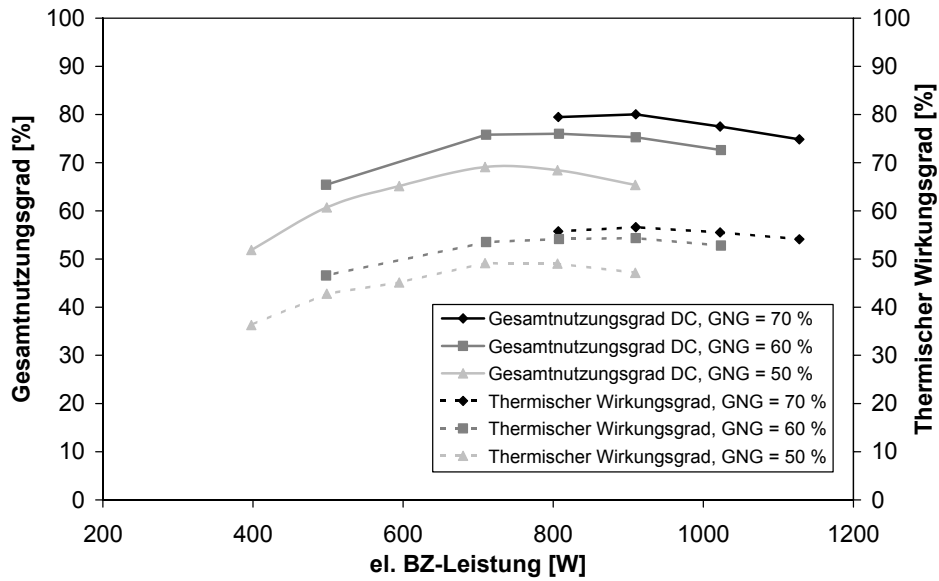


Abb. 6.11: Gemessener auf die DC-Leistung bezogener Gesamtnutzungsgrad und gemessener thermischer Systemwirkungsgrad bei unterschiedlichen Gasnutzungsgraden (GNG)

inakzeptablen niedrigen Werte des Gesamtnutzungsgrades machen die Notwendigkeit der Eingrenzung des Lastbereichs deutlich, wie auch schon in [ERL05] gefordert.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Steuerung und Regelung sowie die Optimierung der Systemintegration und des Gesamtnutzungsgrades eines BZ-Systems für den Einsatz in Einfamilienhäusern zur gekoppelten Strom- und Wärmeerzeugung. Dazu wurde eine Laborversion eines wärmeintegrierten 1 kW_{el} -BZ-Systems auf Basis von PEM-Brennstoffzellen einschließlich der H_2 -Erzeugung mittels Dampfreformierung aufgebaut.

Ein wesentlicher Punkt bei der Optimierung der Systemintegration lag in der Anpassung der Systemverschaltung zur Rückführung des Anodenabgases in den Reformerbrenner um den elektrischen Systemwirkungsgrad zu erhöhen. Außerdem wurde zur Verbesserung der Wärmeintegration sowie zur Vereinfachung der Systemverschaltung die SeOx - sowie die Reformatkühlung in den BZ-Kühlkreis eingebunden. Des Weiteren wurde für die schnelle und zuverlässige Ausführung der entwickelten Steuerungs- und Regelungsaufgaben eine robuste Steuerungshardware implementiert.

Für die Systemanalyse und die Regelungsentwicklung wurde in MATLAB®/Simulink® ein dynamisches nulldimensionales Modell auf Basis von Energie- und Stoffbilanzen entwickelt. Durch die Einbindung des Gleichgewichtslösers von Cantera wurde die Berechnung von chemischen Gleichgewichten realisiert. Das thermodynamische Systemmodell wurde bezüglich des thermischen Verhaltens der wesentlichen Komponenten sowie der Produktgaszusammensetzung der wärmeintegrierten Reformer-Shift-Stufe anhand von Messungen am Laborsystem validiert. Zur Optimierung des Betriebsverhaltens sowie des Gesamtnutzungsgrades wurden mit Hilfe des Modells die Systemverschaltung und die Betriebsparameter variiert. Dabei entsprach das Optimum der Gasaufbereitung bezüglich Betriebsverhalten und Wirkungsgrad nicht immer dem Systemoptimum. Somit sollte bei der Optimierung stets das Gesamtsystem mit einbezogen werden. Die Parameter mit dem größten Optimierungspotenzial hinsichtlich des elektrischen Systemwirkungsgrades sind das R/B -Verhältnis bzw. die Reformertemperatur und der Gasnutzungsgrad.

Um stabiles und energetisch optimales Betriebsverhalten zu gewährleisten sowie kritische Betriebszustände zu vermeiden, wurde zur Konstanthaltung der Betriebsparameter im stationären sowie im dynamischen Betrieb eine Steuerung und Regelung entwickelt. Dabei stand die einfache praktische Umsetzbarkeit im Vordergrund. Die Regelungsentwicklung wurde durch Simulationen mit dem dynamischen Systemmodell unterstützt. Die Steuerung und Regelung der Komponenten und Subsysteme lässt sich in die Steuerung und Regelung der Medienzuführungen sowie der Stoffstromverhältnisse und in Temperaturregelungen aufteilen. Dabei bildet die Steuerung und Regelung der Medienzuführungen die unterste Regelungsebene. Ihr übergeordnet ist die Steuerung und Regelung der verschiedenen Stoffstromverhältnisse wie das R/B -Verhältnis, die Luftzahl des Reformerbrenners, das S/C -Verhältnis, die Luftzahl der SeIOx -Stufe, der Airbleedanteil und die Luftzahl des BZ-Stapels. Die oberste Regelungsebene bilden die Regelung des H_2 -Überschusses sowie die Regelung der Reformer- und der BZ-Temperatur. Die Regelung des H_2 -Überschusses gewährleistet, dass trotz Änderungen des elektrischen Stroms oder der Gaszusammensetzung stets ausreichend Wasserstoff durch die Gasaufbereitung erzeugt wird und somit der Gasnutzungsgrad des BZ-Stapels konstant bleibt. Diese Regelung ist die Grundlage für die stromgeführte Systemregelung, wobei das System sowohl strom- als auch wärmegeführt betrieben werden kann. Die wärmegeführte Regelung baut auf der stromgeführten Regelung auf und wurde als Konzept auf Basis von Simulationen vorgestellt.

Die in LabVIEW™ implementierte Steuerung und Regelung wurde durch dynamische Messungen validiert. Während eines Lastwechsels beträgt die maximale Änderung der elektrischen Leistung 5 W/s, wobei der Gasnutzungsgrad sowie die Reformer- und die BZ-Temperatur wie auch weitere Betriebspa-

parameter konstant gehalten werden. Dadurch werden die Betriebsbereiche der Reformer-Shift-Stufe, der SelOx-Stufe sowie des BZ-Stapels auch im dynamischen Betrieb eingehalten. Das Konzept der hier vorgestellten Steuerung und Regelung kann ohne weiteres auf ähnliche BZ-Systeme für die stationäre Energieversorgung übertragen werden.

Die Charakterisierung des BZ-Systems bezüglich Zeitkonstanten und Wirkungsgraden erfolgte durch dynamische sowie stationäre Messungen. So dauert der Anfahrvorgang vom Kaltstart bis zum stationären Betrieb weniger als eine Stunde. Der maximale DC-Nettowirkungsgrad (ohne Wechselrichterverluste) des Laborsystems erreicht 24 %. Grund hierfür sind die hohen Peripherieverluste durch Verdichter, Pumpen und Magnetventile. Für den thermischen Wirkungsgrad wurden im oberen Lastbereich teilweise Werte über 55 % gemessen. Die Summe aus thermischem Wirkungsgrad und elektrischem DC-Nettowirkungsgrad ergibt einen Gesamtnutzungsgrad, der abhängig vom Betriebspunkt bis zu 80 % erreichen kann.

7.2 Ausblick

Neben der Optimierung der Systemintegration und der Systemsteuerung, was den Schwerpunkt dieser Arbeit bildete, bestehen weitere Optimierungspotenziale in der Verbesserung der Wirkungsgrade der Systemkomponenten, insbesondere des BZ-Stapels und des Wechselrichters, aber auch der Peripheriekomponenten. Bei Verwendung eines BZ-Stapels und eines Wechselrichters nach dem Stand der Technik wäre ein elektrischer Systemwirkungsgrad einschließlich Wechselrichterverlusten von 30 % durchaus realistisch. Mit einem thermischen Wirkungsgrad zwischen 50 und 55 % könnte somit ein Gesamtnutzungsgrad zwischen 80 und 85 % erreicht werden. Verglichen mit der getrennten Energiewandlung, siehe [RIE03], wäre das BZ-System damit in der Primärenergieausnutzung, vor allem für hohe Stromkennzahlen, deutlich besser.

Für die Zukunft ist die Verwendung von PEM-Brennstoffzellen mit einer Hochtemperaturmembran vorstellbar [PEM06], [ZBT06]. Die Betriebstemperatur von Hochtemperaturmembranen liegt zwischen 120 und 180°C. Der Vorteil liegt in der relativ hohen Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid im Brenngas von 1 % und mehr. Dadurch könnte das System ohne SelOx-Stufe betrieben werden, was eine erhebliche Systemvereinfachung sowie eine geringfügige Erhöhung des Wirkungsgrades bedeuten würde, da der SelOx-Reaktor einschließlich Luftversorgung und Kühlung wegfallen würde. Außerdem ließe sich die Abwärme des Systems bei einem höheren Temperaturniveau besser nutzen.

Der Einsatz von Mikroreaktoren ist ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Optimierung des BZ-Systems. Mikroreaktoren zeichnen sich durch ein hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis mit einem hohen Wärme- und Stofftransport in ihren mikrostrukturierten Bereichen aus. Dies führt zu kleineren und kostengünstigeren Reaktoren der Gasaufbereitung bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung [IMM06]. Zusätzlich würde durch geringere thermische Massen und kleinere Volumina die Systemdynamik bezüglich Aufheizzeiten und Lastwechsel erhöht.

Literatur und Quellen

- [AGE06] AG ENERGIEBILANZEN: www.ag-energiebilanzen.de, 2006.
- [ALM03] ALMKERMANN, J.A.: *Dynamische Simulation und Auslegung eines Brennstoffzellen-Fahrzeugantriebs mit Benzinreformer*, Dissertation, Universität Karlsruhe, Logos Verlag, Berlin, 2003.
- [ARE00] ARENDS, G. in SCHRAMEK, E.-R.: *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik*, Oldenbourg Verlag, 2000.
- [ASP06] ASPEN PLUS[®]: www.aspentech.com, 2006.
- [BAE96] BAEHR, H.D.: *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [BIY05] BIYIKOGLU, A.: *Review of proton exchange membrane fuel cell models*, International Journal of Hydrogen Energy 30, S. 1181-1212, Ankara, Türkei, 2005.
- [BLE05] BLES, M.: *Entwicklungsstand und Entwicklungsbedarf stationärer Brennstoffzellen*, Universität Stuttgart, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, Vortrag bei F-Cell, Stuttgart, 2005.
- [BÖH04] BÖHM, K.: *Dynamische Simulation der Kraft-Wärme-Kopplung mit erdgasbetriebenem Brennstoffzellen-Heizgerät im Einfamilienhaus*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2004.

- [BRE05] BREITFELD, M.: *Steuerung und Regelung eines Brennstoffzellensystems für die Hausenergieversorgung*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin und Robert Bosch GmbH, Stuttgart, 2005.
- [BRI04] BRITZ, P.; ZARTENAR, N.: *PEM-Fuel Cell System for Residential Applications*, Fuel Cells 4, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004.
- [CAN06] CANTERA: www.cantera.org, 2006.
- [ENG05] ENGLER, A.; BARD, J.; VIOTTO, M.: *Wechselrichter für die Netzkopplung von Brennstoffzellen*, 5. Fachtagung Brennstoffzelle, Industrieller Strukturwandel - Brennstoffzelle in der Hausenergie-technik, VDI-Berichte Nr. 1874, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2005.
- [ERL05] ERLER, F.; KÜHNE, W.; KRAUSE, H.: *Leitlinien für den Einsatz von Brennstoffzellen-BHKW*, Gaswärme International 54, Nr. 1, 2005.
- [FEI05] FEITELBERG, A.S.; ROHR, D.F. *Operating line analysis for PEM fuel cell systems*, International Journal of Hydrogen Energy 30, S. 1251-1257, Latham, USA, 2005.
- [GÖR04] GÖRGÜN, H.; ARCAK, M.; VARIGONDA, S.; BORTOFF, S.A.: *Observer designs for fuel processing reactors in fuel cell power systems*, International Journal of Hydrogen Energy 30, S. 447-457, Storrs, USA, 2004.
- [HAR03] HARALDSSON, K.; KEITH, W.: *Evaluating fuel cell system models*, Journal of Power Sources 126, S. 88-97, Golden, USA, 2003.
- [HEI02] HEINZEL, A.; MAHLENDORF, F.; MATHIAK, J.; SCHOLTA, J.; ROES, J.: *Internationaler Stand und Erfahrungsbericht zur PEM-Brennstoffzelle in der Hausenergieversorgung*, Tagungsband 9. Fachforum Brennstoffzellen, OTTI-Energie-Kolleg, Ulm, 2003.
- [HEI04] HEIKRODT, K.; BRITZ, P.: *Erdgasbetriebe PEMFC-Hausenergieversorgungsanlage*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 516, VDI Verlag, Düsseldorf, 2004.
- [IMM06] INSTITUT FÜR MIKROTECHNIK MAINZ: www.imm-mainz.de, 2006.

- [JAH05] JAHN, H.-J.; SCHROER, W.: *Dynamic simulation model of a steam reformer for a residential fuel cell power plant*, Journal of Power Sources 150, S. 101-109, Ulm, 2005.
- [JIM05] JIMÉNEZ, S.; SOLER, J.; VALENZUELA, R.X.; DAZA, L.: *Assessment of the performance of a PEMFC in the presence of CO*, Journal of Power Sources 151, S. 69-73, Madrid, Spanien, 2005.
- [JUR04] JUARDO, F.: *Robust control for fuel cell-microturbine hybrid power plant using biomass*, Energy 30, S. 1711-1727, Spanien, 2004.
- [KOM04] KOMACHIYA, M.; HIYAMA, K.; HIGASHIYAMA, K.; OKANO, T.; YATABE, H.; IMADA, N.; KAKU, H.: *An Approach to simple reaction control for auto-thermal fuel-reforming systems*, Fuel Cells 4, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004.
- [KOR96] KORDESCH, K.; SIMADER, G.: *Fuel Cells and Their Applications*, VCH Verlag, Weinheim, 1996.
- [KRA05] KRAUSE, H.; GIESEL, S.; KÜHNE, W.; ARNOLD, J.: *Konzepte und Erfahrungen beim Einsatz eines Mini-BHKW aus dem Brennstoffzellennetzwerk Sachsen*, Gaswärme International (54), Nr. 1, 2005.
- [LAR00] LARMINIE, J.; DICKS, A.: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Chichester, Großbritannien, 2000.
- [LED01] LEDJEFF-HEY, K.; MAHLENDORF, F.; ROES, J.: *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001.
- [LIN06] LIN, S.-H.; CHEN, Y.-H.; YU, C.-C.; LIU, Y.-C.; LEE, C.-H.: *Dynamic modeling and control structure design of an experimental fuel processor*, International Journal of Hydrogen Energy 31, S. 413-426, Taiwan, 2006.
- [MAH03] MAHLENDORF, F.; ROES, J.; MATHIAK, J.: *Hocheffiziente, kompakte Reformereinheit zur Wasserstofferzeugung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen im kleinen Leistungsbereich*, Offenlegungsschrift DE10142999A1, Deutsches Patent- und Markenamt, 2003.

- [MAT03] MATHIAK, J.: *Verfahrensanalyse zur dezentralen Hausenergieversorgung auf Basis von PEM-Brennstoffzellen*, Dissertation, Universität Duisburg, Logos Verlag, Berlin, 2003.
- [MAT06] MATLAB®/SIMULINK®: www.mathworks.de, 2006.
- [MON03] MONTEL, S.: *Brenngaserzeugung aus Dieselkraftstoff für den Einsatz in Brennstoffzellenantrieben*, Dissertation, RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich 4051, Jülich, 2003.
- [MCB93] MCBRIDE, B.J.; GORDON, S.; RENO, M.A.: *Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species*, NASA Technical Memorandum 4513, Lewis Research Center, USA, 1993.
- [PEM06] PEMEAS: www.pemeas.de, 2006.
- [REU04] REUTER, J.; RADHAMOHAN, M.: *A feedback linearization approach for the O₂ control in PEM fuel cells*, 6th IFAC Symposium on Nonlinear Control Systems (NOLCOS), Stuttgart, 2004.
- [RIE03] RIEGGER, P.: *Optimierung eines Kleinst-BHKW auf Brennstoffzellenbasis für die Hausenergieversorgung*, Dissertation, Universität Kassel, Bosch-Schriftenreihe, Stuttgart, 2003.
- [ROS84] ROSTRUP-NIELSEN, J.R.: *Catalytic Steam Reforming in Catalysis: Science and Technology*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1984.
- [SAT06] SATTELMAYER, T.: *Skriptum zur Vorlesung Thermodynamik II*, Lehrstuhl für Thermodynamik, TU München, 2006.
- [SCH02] SCHMITZ, S.: *Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellen-Systems zur dezentralen Energieversorgung*, Dissertation, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 475, VDI Verlag, Düsseldorf, 2002.
- [SCH04] SCHMID, J.; MEYER, T.; JÖRISSSEN, L.: *Netzmanagement und Integration von Brennstoffzellen*, www.fv-sonnenenergie.de, 2004.

- [SCH05] SCHMID, H.-P.: *On-site Wasserstoffherzeugung – Innovationsschub mit FLOX[®]-Dampfreformern*, Gaswärme International 54, Nr. 1, 2005.
- [SMI82] SMITH, W.R.; MISSEN, R.W.: *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [SMO03] SMOLINKA, T.; WITTSTADT, U.; LEHNERT, W.: *Influence of operating conditions on the performance of a PEFC fed with reformat*, 2nd European PEFC Forum, Luzern, Schweiz, 2003.
- [SOM03] SOMMER, M.: *Entwicklung eines Benzinreformers für mobile Anwendungen*, Dissertation, Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen, 2003.
- [TRN06] TRNSYS: www.trnsys.com, 2006.
- [VAR03] VARIGONDA, S.; PUKRUSHPAN, J.T.; STEFANOPOULOU, A.G.: *Challenges in fuel cell power plant control: The role of system level dynamic models*, 2nd Topical Conference On Fuel Cell Technology, S. 239-248, Louisiana, USA, 2003.
- [VET05] VETTER, M.: *Modellbildung und Regelstrategien für erdgasbetriebene Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerke*, Dissertation Universität Karlsruhe, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2005.
- [WIE05] WIELAND, S.; KRAMER, M.: *Entwicklung und Demonstration eines 4,6 kW_{el} Brennstoffzellen-Heizgeräts*, 5. Fachtagung Brennstoffzelle, Industrieller Strukturwandel - Brennstoffzelle in der Hausenergie-technik, VDI-Berichte Nr. 1874, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2005.
- [WIT99] WITTEW, C.: *ColSim – Simulation von Regelungssystemen in aktiven solarthermischen Anlagen*, Dissertation an der Universität Karlsruhe, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 1999.
- [WIT06] WITTEW, V.; FREY, H.; ARENDS, G.; FRITZ, H.-L.; BÜHRING, A.; GÖTZ, M.; WANNINGER, K.; MITTELBACH, W.; JÄGER, H.; WENDKER, K.; WITTEW, C.; VETTER, M.; FILLER, G.; HAAG, M.; AMRHEIN, W.: *Abschlussbericht Forschungsvorhaben, Neue Gesamtenergieversorgungskonzepte für Gebäude (NEGEV)*, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, 2006.

- [WOL02] WOLTERS, R.: *Simulation und experimentelle Untersuchungen zur Gasreinigung mittels chemischer Absorption und katalytischer Methanisierung für den Einsatz in Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen*, Dissertation, Universität Duisburg, Shaker Verlag, Aachen, 2002.
- [ZBT06] ZENTRUM FÜR BRENNSTOFFZELLENTechnik: www.zbt-duisburg.de, 2006.

Schriftenreihe **Erneuerbare Energien und Energieeffizienz**
Renewable Energies and Energy Efficiency

Herausgegeben von / Edited by
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schmid, Universität Kassel

<http://www.upress.uni-kassel.de/>

- Band 1:** The Influence of Modelling Accuracy on the Determination of Wind Power Capacity Effects and Balancing Needs (2007), ISBN 978-3-89958-248-2
Cornel Ensslin
- Band 2:** The Way to Competitiveness of PV – An Experience Curve and Break-even Analysis (2006), ISBN 978-3-89958-241-3
Martin Staffhorst
- Band 3** Smart Electricity Networks based on large integration of Renewable Sources and Distributed Generation (2007), ISBN 978-3-89958-257-4
Manuel Sánchez Jiménez
- Band 4** Large-scale integration of wind power in the Russian power supply: analysis, issues, strategy (2007), ISBN 978-3-89958-339-7
Alexander Badelin
- Band 5** Lastmanagement – Nutzung der thermischen Kapazität von Gebäuden als nichtelektrischer Energiespeicher in elektrischen Versorgungsnetzen (2008), ISBN 978-3-89958-356-4
Aleksandra Saša Bukvic-Schäfer
- Band 6** Mini-Grid System for Rural Electrification in the Great Mekong Sub Regional Countries (2008), ISBN 978-3-89958-364-9
Tawatchai Suwannakum
- Band 7** Energiemanagement in der Niederspannungsversorgung mittels dezentraler Entscheidung - Konzept, Algorithmen, Kommunikation und Simulation (2008), ISBN 978-3-89958-390-8
David Nestle
- Band 8** Development and Modelling of a Thermophotovoltaic System (2008), ISBN 978-3-89958-375-5
Giovanni Mattarolo
- Band 9** Energiekonditionierung in Niederspannungsnetzen unter besonderer Berücksichtigung der Integration verteilter Energieerzeuger in schwachen Netzausläufern (2008), ISBN 978-3-89958-377-9
Jörg Jahn

- Band 10** Provision of Ancillary Services by Distributed Generators. Technological and Economic Perspective (2009), ISBN 978-3-89958-638-1
Martin Braun
- Band 11** Optimum Utilization of Renewable Energy for Electrification of Small Islands in Developing Countries (2009), ISBN 978-3-89958-694-7
Indradip Mitra