

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.07 bis 31.10.09

(der Forschungsstellen 1 - 4 von 4)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema:

**Entwicklung eines neuartigen Konzeptes propanbetriebener SOFC-Brennstoffzellen
durch Reformierung mit partieller Anodenabgas-Rückführung (AAGR)**

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:
Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigefügt
 liegt bereits vor
 wird fristgerecht nachgereicht

Clausthal-Zellerfeld, 22. Januar 2010
Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Inhalt

1 Zusammenfassung der Forschungsarbeiten	4
2 Ergebnisse und Zielsetzungen	5
3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse	7
3.1 Arbeitspaket 1: Verfahrensentwicklung, SOFC-Stack-Charakterisierung und stationäre Massen- und Energiebilanzen	7
3.1.1 Verfahrenstechnische Simulation	7
3.1.2 SOFC-Stackcharakterisierung	9
3.2 Arbeitspaket 2: Reformier- und Brennerentwicklung	14
3.2.1 Auslegung	14
3.2.2 Experimentelle Untersuchungen	14
3.2.3 Anpassung der Systemparameter	20
3.2.4 Reformier/Brenner-Reaktor (Ref II) für Gesamtsystemtests	20
3.3 Arbeitspaket 3: Heißgas-Injektor	21
3.3.1 Funktionsmuster für Kalt-Versuche	22
3.3.2 Erstes Funktionsmuster für Heiß-Versuche	23
3.3.3 Zweites Funktionsmuster für Heiß-Versuche	29
3.3.4 Zusammenfassung der Injektor-Versuche	34
3.4 Arbeitspaket 4: Dynamische Modellierung	35
3.4.1 Reformiermodell	38
3.4.2 SOFC-Stackmodell	41
3.4.3 Injektormodell	46
3.4.4 Kritische Betriebszustände	47
3.4.5 Betriebsstrategie für den Umschaltvorgang von POX- auf AAGR-Betrieb	52
3.4.6 Zusammenfassung und Ausblick	57
3.5 Arbeitspaket 5: Regelung des Versuchsstandes	57
3.5.1 Abbildung der Regelstrecke	58
3.5.2 Regelkreise	59
3.5.3 Reglerergebnisse	62
3.5.4 Teststand in der CUTEC	66

3.5.5	Zusammenfassung	67
3.5.6	Ausblick	67
Arbeitspaket 6:	Zusammenschaltung der Einzelaggregate und Systembetrieb, Modellvalidierung für Prozessmodell und Regelungstechnik	69
3.5.7	Kopplung und Inbetriebnahme des Reformier/Brenner-Reaktors und der SOFC	69
3.5.8	Abschließende Gesamtsystemuntersuchungen	76
3.5.9	Zusammenfassung der Versuche mit dem Gesamtsystem	81
3.5.10	Nachuntersuchungen und Potentialabschätzung des AAGR-Betriebes	81
4	Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen	85
4.1	Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse	86
4.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU	86
5	Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	87
6	Durchführende Forschungsstellen	88
7	Förderhinweis	89
8	Literaturverzeichnis	89

1 Zusammenfassung der Forschungsarbeiten

Im Rahmen des IGF-Projektes 251 ZN wurden folgende Ergebnisse bei der Entwicklung des Gesamtsystems, der Einzelkomponenten (Reformer/Brenner-Reaktor, Injektor), der Charakterisierung der SOFC, der Modellierung und der Regelung sowie der Kopplung der Einzelaggregate zu einem Gesamtsystem erreicht:

- Das Gesamtsystem wurde für den Betrieb eines 300-W-Stacks mit experimentell ermittelten Kenndaten dimensioniert.
- Der entwickelte kompakte Reformer/Brenner-Reaktor erzeugte Reformat mit einer Zusammensetzung entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht sowohl im POX-Betrieb als auch im AAGR-Betrieb. Ein Synthesegasanteil von bis zu 86 % wurde im AAGR-Betrieb bei einem O/C_{Ref} -Verhältnis von 2,5 erreicht.
- Als kritischer Parameter zur Gewährleistung eines rußfreien AAGR-Betriebes wurde ein modifiziertes O/C_{Ref} -Verhältnis identifiziert und der reformerspezifische Grenzwert experimentell ermittelt.
- Durch modifizierte Schweißarbeiten am Reformer/Brenner-Reaktor wurde eine signifikante Reduzierung der Druckverluste im Brenner und insbesondere im Reformer ($\Delta p < 10$ mbar) erzielt.
- Der entwickelte Heißgasinjektor wurde stabil betrieben und eine Gasansaugung auch oberhalb eines Systemgedrucks von 25 mbar erfolgreich demonstriert.
- Die eingesetzten Stack-Module (Staxera MK100) verstromen das AAGR-Reformat bei einer Brennstoffnutzung $FU_{SOFC} = 64$ % mit einer elektrischen Leistung $P_{el} = 370$ W.
- Mit dem dynamischen Systemmodell wurden kritische Betriebszustände identifiziert und die entsprechenden Betriebsstrategien für An- und Abfahren bzw. die Umschaltung ermittelt. Das Systemmodell wurde für den Reglerentwurf und die modellbasierte Optimierung verwendet.
- Die Ergebnisse der Simulation verschiedener Reglerstrukturen mit dem dynamischen Systemmodell zeigen, dass die unterschiedlichen Betriebszustände stabil regelbar sind.
- Die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems wurde in den folgenden Betriebsmodi nachgewiesen: Start im POX-Betrieb, stationärer POX-Betrieb, Umschalten in den AAGR-Betrieb, stationärer AAGR-Betrieb, Betrieb mit Anodenabgasrezirkulation mittels Injektor und unterstützender Zudosierung von CO_2 und Wasser.

Unter Verwendung der Versuchsergebnisse aus der Komponentenentwicklung und der Systemuntersuchungen wurde nachgewiesen, dass die Projektziele erreicht wurden. Mit den Ergebnissen des Reformers/Brenners-Reaktors und der SOFC-Stacks:

- Brennstoffzufuhr von 0,46 I_N /min Propan (Reformer/Brenner-Reaktor- & Stack-Tests)
- Reformer-Eintrittstemperatur von 850 °C (Reformer/Brenner-Reaktor-Tests)
- Reformer-Austrittstemperatur von 802 °C (Reformer/Brenner-Reaktor-Tests)
- SOFC-Stack mit elektrochemischem Wirkungsgrad $\eta_{el} = 0,5$ und Brennstoffausnutzung $FU_{SOFC} = 68$ % (Stack-Tests)

ergibt sich aus der Simulation des ursprünglich geplanten Betriebspunktes ein elektrischer System-Wirkungsgrad von $\eta_{el} = 52,3$ % bezogen auf den unteren Heizwert H_u des eingesetzten Propan. Aufgrund von Limitierungen des Injektors konnte allerdings nur ein abweichender Betriebspunkt realisiert werden, der einen elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{el} = 44,8$ % ermöglichen sollte.

Praktisch nachgewiesen wurde mit 0,43 I_N /min Propan als Brennstoff im Bypass und einem – Injektor-Treibgasstrom von 0,8 I_N /min CO_2 zur Ansaugung von Anodenabgas ein elektrischer

System-Wirkungsgrad $\eta_{el} = 40 \%$ ($P_{el} = 270 \text{ W}$). Verglichen mit einem elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{el} = 27 \%$ im POX-Betrieb bei gleichem Propaneinsatz ($P_{el} = 190 \text{ W}$) **wurde damit das Ziel des Vorhabens erreicht**, den Wirkungsgradgewinn durch das AAGR-Prinzip praktisch nachzuweisen.

Die Abweichung von 5 Prozentpunkten im Vergleich zu der Simulation erklärt sich durch Degradationseffekte des eingesetzten SOFC-Stacks und des Reformerkatalysators im Verlauf der Messreihen.

2 Ergebnisse und Zielsetzungen

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrags erfolgt in Tabelle 2-1. Die ausführliche Darstellung der einzelnen erzielten Ergebnisse ist Inhalt des Kapitels 3, „Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse“.

Zielsetzungen laut Antrag	Ergebnisse des Vorhabens
1. Ermittlung des SOFC-Stackverhaltens bei AAGR-Betrieb	<ul style="list-style-type: none"> - Charakterisierung für unterschiedliche Betriebszustände - Nachweis höherer Stackleistung im AAGR-Betrieb - Ermittlung der grundlegenden Abhängigkeiten und Zusammenhänge zwischen Brenngas-Zusammensetzung und Stack-Performance
2. Prozesssimulation	<ul style="list-style-type: none"> - Aufbau einer stationären Gesamtsystemsimulation - Ableitung entsprechender Auslegungsparameter und eines Messplans für SOFC-Stack, Reformier/Brenner-Reaktor und Injektor
3. Entwicklung eines Reformier/Brenner-Reaktors sowohl für den POX-Betrieb zum Anfahren des Systems, als auch für den stationären Betrieb bei partieller Anodenabgas-Rezirkulation	<ul style="list-style-type: none"> - Auslegung eines Reformier/Brenner-Reaktors gemäß stationärer Gesamtsystemsimulation - Ermittlung von Betriebsparametern für den POX-Betrieb und den stabilen, rußfreien AAGR-Betrieb und einer ersten Regenerierprozedur nach dem POX-Betrieb - Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Vermessung zweier Reaktoren (Einzelkomponentenuntersuchung \leftrightarrow Gesamtsystemuntersuchung) gezeigt
4. Bereitstellung eines Heißgasinjektors zur Anodenabgas-Rezirkulation	<ul style="list-style-type: none"> - Anodenabgasrezirkulation mittels Injektor unter Betriebstemperatur nachgewiesen - Alternativ-Ansätze zum Betrieb im Gesamtsystem ermittelt, da systemseitige Anforderungen von Injektor nur teilweise erfüllt - Optimierungspotenzial ermittelt und konkrete Verbesserungen für Weiterentwicklung definiert

<p>5. Dynamische Simulation zur Vorhersage und zum Verständnis des dynamischen Systemverhaltens, Vorschläge zur Verhinderung unzulässiger Betriebszustände.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Modell anhand von Messdaten der SOFC und des Reformers validiert - Erhöhung des elektrischen Systemwirkungsgrad durch AAGR rechnerisch nachgewiesen - Betriebszustände mit Überhitzung und Rußbildung identifiziert - An- und Abfahrvorgang simuliert. Erforderliche Ofenvorheizung auf 750 °C zur Vermeidung von Nachbrenner-Überhitzung ermittelt. - Umschaltstrategie für rußfreien Betrieb in Abstimmung mit Punkt 3 ermittelt: POX-Betrieb mit 0,6 V Zellspannung und zeitproportionaler Erhöhung auf 0,7 V, Umschaltung mit konstantem O/C-Luftverhältnis von 1 durch synchronisiertes Ausschalten von POX-Luft und Bypass-Propan. - Modell für Reglereinstellung eingesetzt
<p>6. Regelung mit dem dynamischen Prozessmodell validiert.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Einstellen eines stabilen POX-Betriebes mit hoher Brenngasausnutzung am Stack, um hohe CO₂- und H₂O-Anteile für die Rückführung bereitzustellen - Die Umschaltung auf AAGR-Betrieb erfolgt unter Beibehaltung der Brenngasausnutzung des Stacks. - Der AAGR-Betrieb wird stabil eingestellt und erreicht einen höheren elektrischen Wirkungsgrad als der POX-Betrieb.
<p>7. Gesamtsystem</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Aufbau Gesamtsystem, Implementierung und Test der MSR-Technik und des Sicherheitskonzeptes - Start im POX-Betrieb, stationärer POX-Betrieb, Umschalten in den AAGR-Betrieb, stationärer AAGR-Betrieb, Betrieb mit Injektor und unterstützender Zudosierung von CO₂ und Wasser nachgewiesen - Abschließender Nachweis des höheren Wirkungsgrades des Gesamtsystems im AAGR-Betrieb von 40 % gegenüber 25 % im POX-Betrieb.

Tabelle 2-1: Ergebnisse und Zielsetzungen

3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse

Das Vorhaben hat sich, bezogen auf propanbetriebene SOFC-Brennstoffzellensysteme kleiner Leistung, mit den folgenden zentralen Fragestellungen auseinandergesetzt:

- 1) Welche Umwandlungsraten von Brennstoff und Anodenabgas zu SOFC-Brenngasen sind abhängig von Temperatur, Menge und Zusammensetzung des Anodenabgases sowie der Betriebsparameter der Anlage zu erwarten (Arbeitspaket 1)?
- 2) Wie kann ein Reformier zur Umwandlung von Propan ausschließlich mit einem Teilstrom des Anodenabgases gestaltet werden, der sowohl mit partieller Oxidation angefahren als auch mit endothermer Reformierung durch Anodenabgas betrieben werden soll? Wie sind die Reformier-/Brennereinheit und der Nachverbrenner (Größe, Gewicht, Lastspreizung, Gasqualität,...) auszulegen? Wie kann der Reaktor inkl. Katalysator gestaltet werden, damit die geforderte Langzeitstabilität ermöglicht wird, z.B. Vermeidung von Rußbildung (Arbeitspaket 2)?
- 3) Wie wird ein Teilstrom des Anodenabgases bei 850 °C zum Reformier zurückgeführt und wie wird eine solche Komponente ausgelegt und konstruiert (Arbeitspaket 3)?
- 4) Wie verhält sich ein solches SOFC-Gesamtsystem dynamisch, d.h. beim Anfahren und Abstellen, und wie können die Komponenten optimal für stationären und dynamischen Betrieb untereinander und mit der Regelung und Steuerung abgestimmt werden (Arbeitspaket 4)?
- 5) Wie muss eine Regelung und Steuerung einschließlich sicherheitsrelevanter Überlegungen gestaltet und wie kann sie in einem Mikrocontroller-System realisiert werden (Arbeitspaket 5)?
- 6) Wie gestaltet sich ein SOFC-Gesamtsystem aus Reformier, Brennstoffzelle, Abgasrückführung und Nachverbrennung apparativ und bezüglich Gesamtwirkungsgrad? Welchen Einfluss hat die dauerhafte Rückführung von Anodenabgas auf die Zusammensetzung des SOFC-Brenngases? Gibt es Aufkonzentrierungen von zellschädigenden Substanzen, die die Lebensdauer des Stacks beeinflussen (Arbeitspaket 6)?

Ziel dieses Projektes war der Nachweis, dass das neue Verfahrensprinzip vorteilhaft (einfacher Aufbau, hoher Wirkungsgrad) ist, technisch funktioniert sowie regelungstechnisch sicher zu beherrschen ist.

3.1 Arbeitspaket 1: Verfahrensentwicklung, SOFC-Stack-Charakterisierung und stationäre Massen- und Energiebilanzen

3.1.1 Verfahrenstechnische Simulation

Auf Grundlage der Verfahrensschemata beider Betriebszustände (POX & AAGR) wurden am ZBT stationäre verfahrenstechnische Simulationen des Gesamtsystems durchgeführt. Die dazu notwendigen Kennwerte des einzusetzenden SOFC-Stacks (z.B. elektrische Leistung, Brennstoffnutzungsgrad, elektrischer Wirkungsgrad) wurden zunächst früheren Messungen des CUTEC-Instituts mit Staxera-Stacks vom Typ MK100 entnommen, die als Initialwerte für die stationäre Fließbildsimulation dienten. Diese lieferte dann die für die experimentellen Untersuchungen des Stacks notwendigen Betriebsparameter. Messungen an SOFC-Stacks mit entsprechenden Brenngasen führten dann zu angepassten Parametersätzen für die Stackkennwerte und die Anodenabgas-Zusammensetzung. Diese flossen dann wiederum in die stationäre Simulation ein und führten letztlich zur Festlegung der Betriebsparameter für den Stationär-Betrieb.

Angesetzt wurden zunächst eine elektrische Nennleistung des Gesamtsystems von 300 W_{el}, ein elektrischer Wirkungsgrad der SOFC von 50 % und ein kathodenseitiger Luftüberschuss bezogen auf den umgesetzten Brennstoff von $\lambda = 4,0$ (siehe Abbildung 3-1). Als Brennstoffnutzungsgrade (Fuel Utilization, FU) der SOFC wurden für Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas) 50 % und für Methan 100 % angenommen.

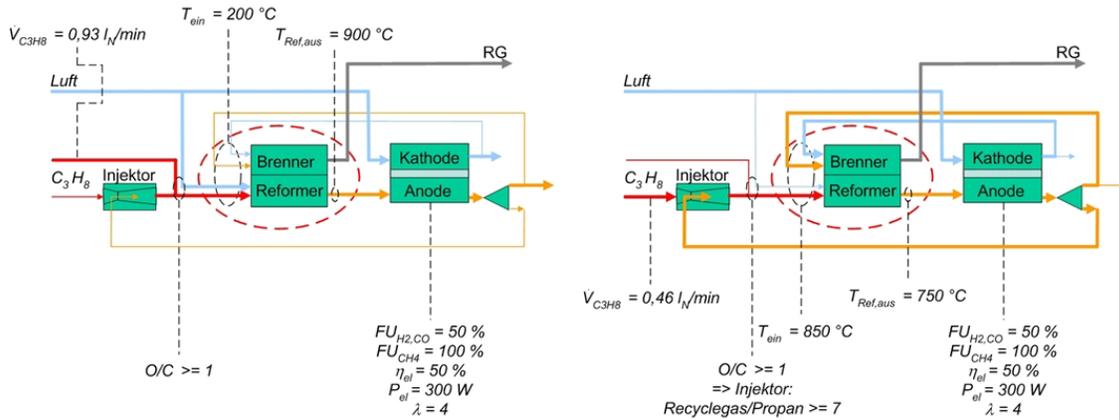


Abbildung 3-1: Verfahrenstechnische Simulationen der Betriebszustände POX (links) & AAGR (rechts)

Ausgehend von angesetzten Betriebsparametern der SOFC und festgelegten Schnittstellendaten zwischen der SOFC, dem Injektor und dem Reformer wurden Variationen der Brennstoffnutzungsgrade und des Luftüberschusses der SOFC sowie des O/C-Verhältnisses am Reformereintritt und der Reformertemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse der stationären Simulationen sind in Abbildung 3-2 dargestellt.

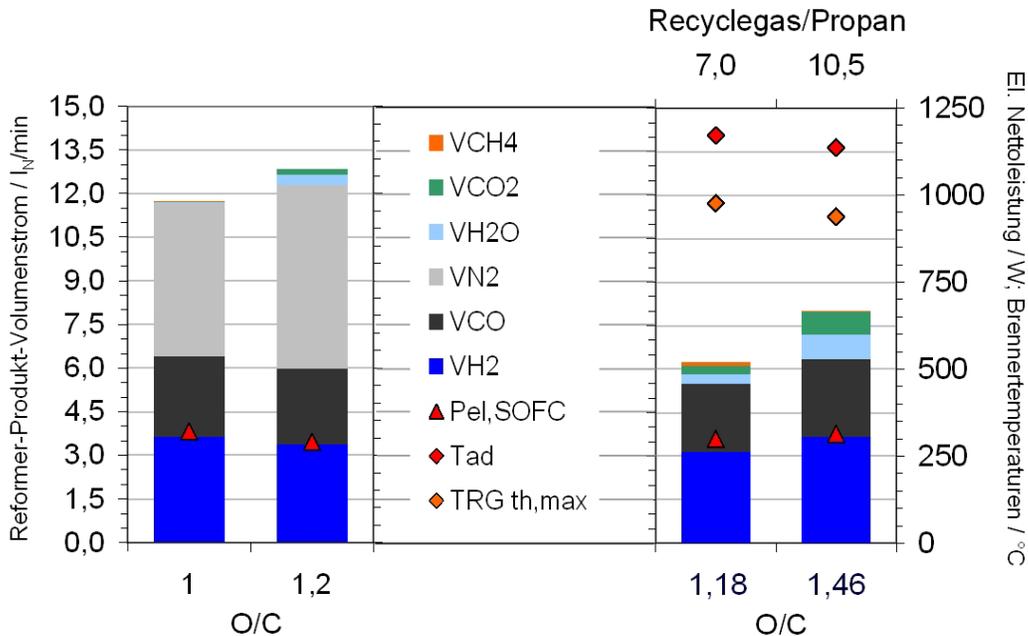


Abbildung 3-2: Ergebnisse der Simulationen der Betriebszustände POX & AAGR

Bei POX-Betrieb und einem vorgegebenen O/C-Verhältnis von 1,0 bzw. 1,2 resultieren Reformatgasströme von 11,5 bzw. 13,0 l_N/min. Der Synthesegasanteil variiert dabei von 54,6 % bis 46,5 %.

Bei AAGR-Betrieb ergibt sich ein notwendiges Recyclegas/Propan-Verhältnis > 5 für ein O/C-Verhältnis > 1 . In Abbildung 3-2 sind die Ergebnisse der Simulationen für Recyclegas/Propan-Verhältnisse von 7,0 bzw. 10,5 abgebildet. Der Reformers-Produktgasvolumenstrom variiert zwischen 6,0 – 8,0 l_N/min bei einem Synthesegasanteil von über 80 %.

3.1.2 SOFC-Stackcharakterisierung

Basierend auf ersten Simulationsergebnissen wurden Stackmessungen (U-I-Kennlinien) für verschiedene Reformat-Zusammensetzungen und -Durchsätze durchgeführt. Das Verhältnis von CO zu H₂ wurde entsprechend der Stöchiometrie des als Brennstoff verwendeten Propanes mit 3:4 konstant gehalten, variiert wurde der Anteil an den Oxidationsprodukten CO₂ und H₂O (ebenfalls im Verhältnis 3:4). Für alle Messungen betrug die Ofentemperatur 850 °C, kathodenseitig wurde der Stack konstant mit 40 l_N/min betrieben, um die Stackcharakteristik nicht durch die geänderte konvektive Wärmeabfuhr zu beeinflussen. Tabelle 3-1 zeigt die untersuchten Messpunkte.

Anoden-Durchsatz l _N /min	Zusammensetzung			
	x _{H2} mol-%	x _{CO} mol-%	x _{H2O} mol-%	x _{CO2} mol-%
5	57,1	42,9	0	0
10				
15				
5	54,3	40,7	2,9	2,1
10				
15				
5	51,4	38,6	5,7	4,3
10				
15				
5	48,6	36,4	8,6	6,4
10				
15				
5	45,7	34,3	11,4	8,6
10				
15				

Tabelle 3-1: Untersuchte Reformat-Zusammensetzung auf Basis der Fließbildsimulation

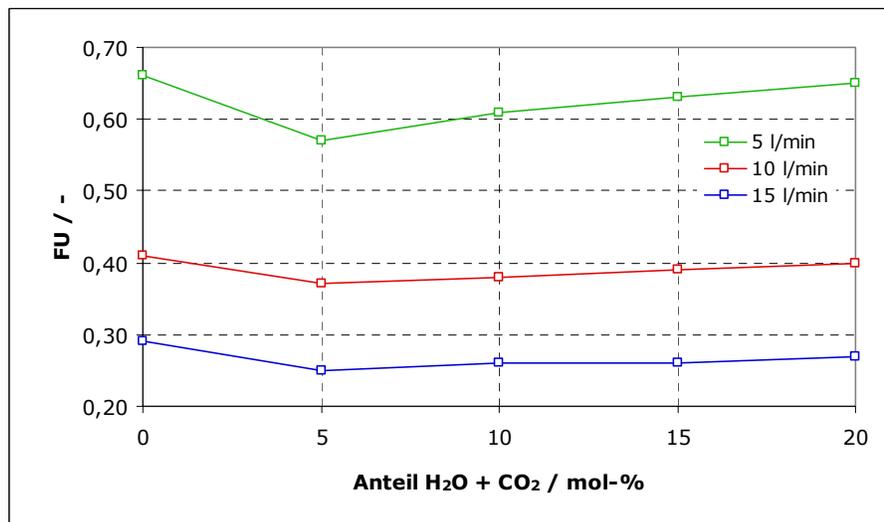
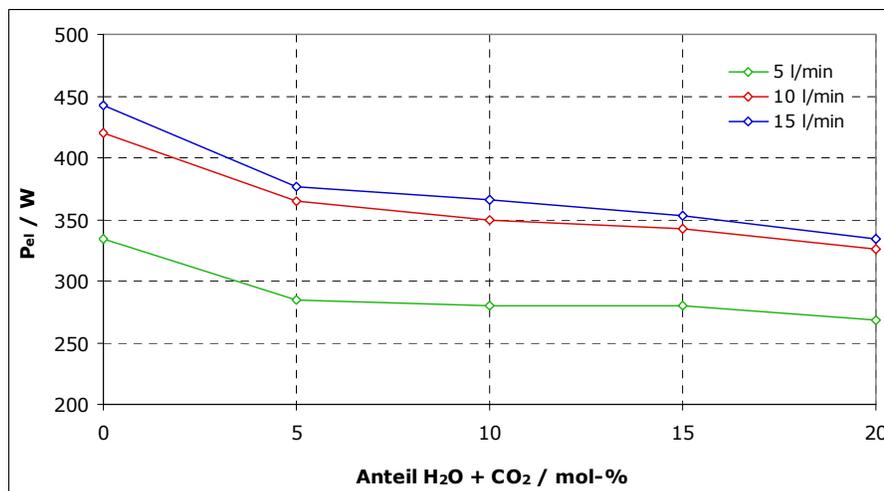
Für die verfahrenstechnische Simulation und das Verhalten des Gesamtsystems sind insbesondere die elektrische Stackleistung P_{el} , der Brennstoffnutzungsgrad FU und der elektrische Stack-Wirkungsgrad η von Interesse (s. Abbildung 3-1). In Abbildung 3-3 sind diese Kennwerte sowohl für die unverdünnten Brenngase als auch für die verdünnten Reformatgase für verschiedene Brenngasdurchsätze dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Messreihen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die elektrische Stackleistung erhöht sich mit zunehmendem Brenngas-Durchsatz, für Brenngas-Durchsätze oberhalb 10 l_N/min ist der Leistungszuwachs allerdings nur noch gering.
- Die erreichten Brennstoffnutzungsgrade sind nur für geringe Durchsätze sinnvoll. Höhere Durchsätze erhöhen zwar die Stackleistung, führen aber aufgrund der schlechten Brennstoffausnutzung zu sehr geringen Wirkungsgraden.
- Eine Verdünnung des Brenngases durch die Oxidationsprodukte CO₂ und H₂O reduziert die erreichbare Leistung drastisch, trotz vergleichbarem Brenngasdurchsatz. Das bedeutet erwartungsgemäß, dass nicht die absolut zur Verfügung stehende Reformatmenge sondern der Partialdruck der Brenngaskomponenten H₂ und CO entscheidend für die Stackleistung ist.

- Für das Gesamtsystem sind geringe Brenngasdurchsätze bei hohen Anteilen an CO und H₂ erstrebenswert. Damit sind Leistungen von ca. 300 bis 400 W_{el} erreichbar, bei Brennstoffnutzungsgraden von FU > 0,6. Der resultierende Wirkungsgrad liegt bei ca. 0,35 (bezogen auf den unteren Heizwert des zugeführten Brenngases).
- Der Reformier sollte so betrieben werden, dass nur für die Reformierung benötigte Menge an Anodenabgas rezirkuliert werden muss, um Verdünnung zu vermeiden.

Die dargestellten Versuchspunkte setzen eine idealisierte Reformierung des Propane mit Anodenabgas voraus, bei der im Brenngas keine unreformierten Kohlenwasserstoffe mehr enthalten sind. Aufgrund der am ZBT durchgeführten Gleichgewichtsberechnungen zur Reformierung konnte nicht ausgeschlossen werden, dass nennenswerte Methangehalte im Reformat zu erwarten sind. Diese können bei Anwesenheit von H₂O und/oder CO₂ stackintern reformiert werden. Dies beinhaltet aber die Gefahr der Rußbildung, insbesondere im Eingangsbereich der SOFC, da dort die Konzentration an den Oxidationsprodukten noch sehr gering ist. Aus diesem Grund wurden Messreihen mit Methan-Anteilen von 0 bis 10 mol-% durchgeführt und ebenfalls Anteile an H₂O und CO₂ zwischen 10 und 20 mol-% zudosiert sowie verschiedene Brenngasdurchsätze eingestellt.



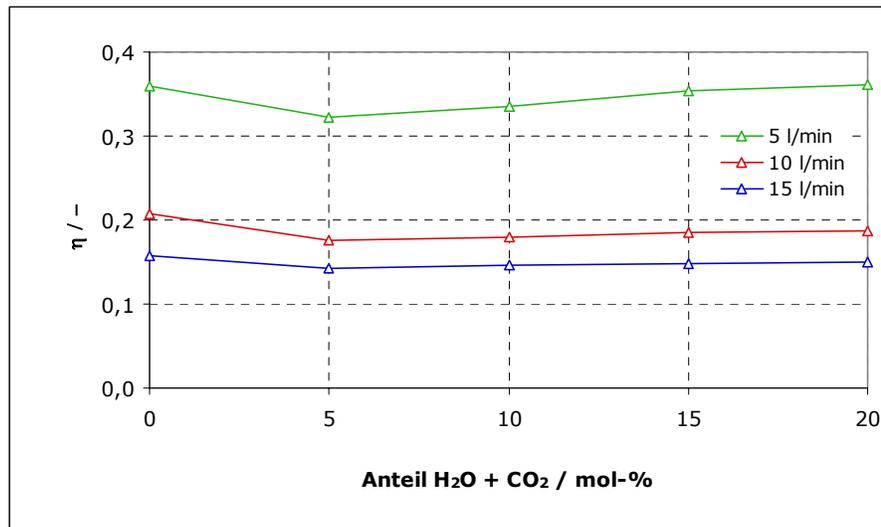


Abbildung 3-3: Stackkennwerte bei Variation des Brenngas-Durchsatzes und der Verdünnung, 850 °C Ofentemperatur, 40 l_N/min Kathodenluft, Staxera MK100

Im Folgenden wird nur auf die Messungen mit 10 mol-% Verdünnung durch CO₂ und H₂O und Methan-Konzentrationen von 6,7 und 10 mol-% eingegangen. Aufgrund eines Ausfalls der Stack-Spannungsmessung musste der Prüfstands-Ofen nach Beendigung dieser Versuche heruntergefahren werden. Nach der Reparatur und erneutem Hochheizen lieferte der Stack keine vergleichbare Performance, so dass auf die im Anschluss durchgeführten Messreihen hier nicht näher eingegangen wird. Die Ursache für den Performance-Abfall konnte nicht eindeutig geklärt werden, möglicherweise führte der Thermozyklus zu internen Undichtigkeiten im Stack.

Abbildung 3-4 zeigt, dass die elektrische Leistung des Stacks für die methanhaltigen Brenngase höher liegt als ohne Methan-Beimischung. Dies ist durch die intern im Stack ablaufende Reformierung des Methans begründet. Bei vollständiger Umsetzung mit H₂O und/oder CO₂ resultieren 4 mol an verstrombaren Gasen aus einem Mol Methan, wodurch deren Partialdruck ansteigt und den Leistungszuwachs begründet. Die Leistungsabnahme bei 10 mol-% Methan im Vergleich zu 6,7 mol-% Methan ist auf die größere Temperaturabsenkung im Stack durch die interne Reformierung des Methans zurückzuführen. Da diese Reaktionen (Dampf- und/oder CO₂-Reformierung) stark endotherm verlaufen, sinkt die Stackkerntemperatur ab, was zu einer Verringerung der Stackleistung führt. Die erreichbaren Brennstoff-Nutzungsgrade sind von der Methan-Zudosierung weitestgehend unbeeinflusst; hier zeigen sich nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchspunkten.

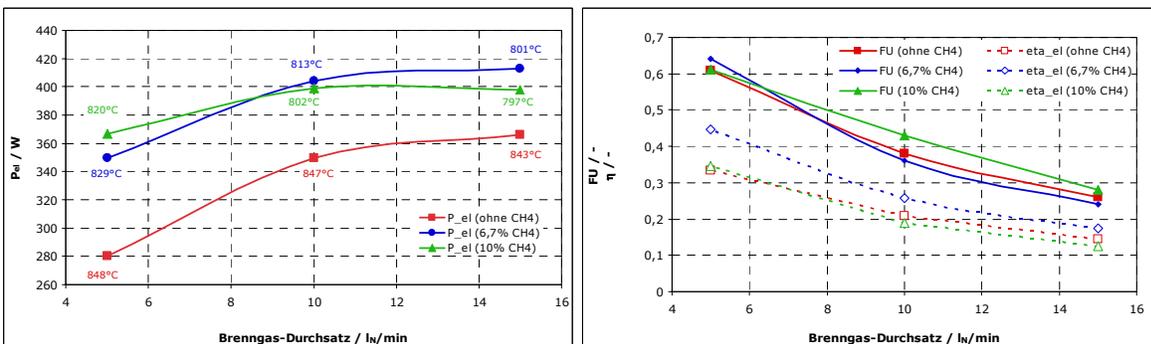


Abbildung 3-4: MK100-Stackkennwerte bei Variation des Brenngas-Durchsatzes und des Methananteils, 10 mol-% Verdünnung durch CO₂ + H₂O, 850 °C Ofentemperatur, 40 l_N/min Kathodenluft

Der Einfluss des Reformierungsmittels (H₂O oder CO₂) auf die interne Methan-Reformierung und die Stack-Charakteristik wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden Versuche mit 5 l_N/min

Brenngas-Durchsatz und einem Methan-Anteil von 10 mol-% durchgeführt, bei denen H₂O und CO₂ einzeln und als 4:3-Mischung zudosiert wurden. Die Gesamtkonzentration dieser Komponenten betrug dabei immer 10 mol-%. Abbildung 3-5 zeigt die gemessene elektrische Leistung und die bestimmten Brennstoffnutzungsgrade für diese Versuche.

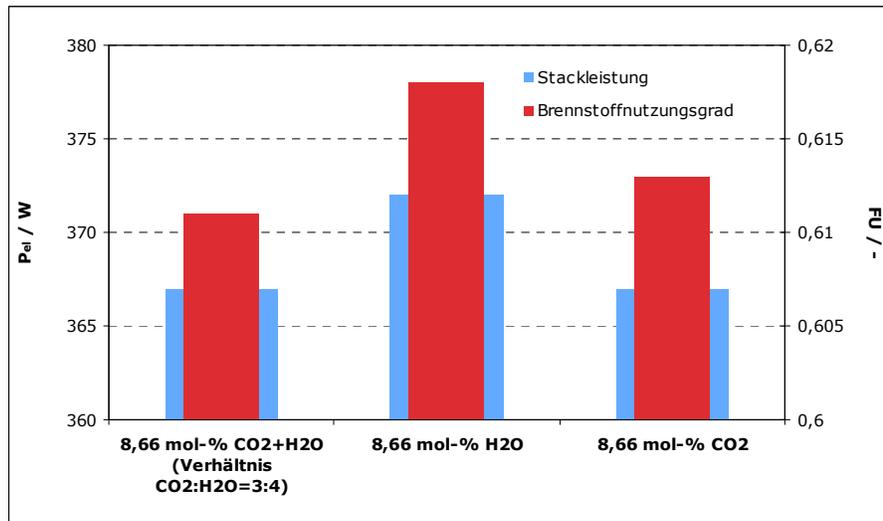


Abbildung 3-5: Stackkennwerte bei Variation des Reformierungsmittels, 10 mol-% Methananteil, 850 °C Ofentemperatur, 40 lN/min Kathodenluft, Staxera MK100-Stack

Aus den Ergebnissen der Methan-Messreihen lassen sich folgende Schlüsse für den Betrieb des Gesamtsystems ziehen:

- Geringe Methan-Anteile im Reformat zeigen keine negativen Auswirkungen auf die Stack-Performance, wenn gleichzeitig H₂O und/oder CO₂ anwesend ist. Es konnte sogar eine Erhöhung der Stackleistung festgestellt werden, die auf die interne Reformierung zurückgeführt wird.
Hier ist allerdings darauf hinzuweisen, dass der Stack im Ofen betrieben wurde und somit eine externe Wärmequelle für die endothermen Reaktionen vorliegt. Ohne diese Zufuhr würde eine deutlichere Temperaturabsenkung im Stack erfolgen und damit verbunden eine Abnahme der Leistungsfähigkeit. Bei einem autark betriebenen System und nennenswerten Methan-Anteilen müsste dem mit geeigneten Maßnahmen (z.B. Durchsatz-Reduzierung oder weitere Vorwärmung der Kathodenluft) entgegengewirkt werden. Ab welchen Methan-Anteilen die endothermen Reaktionen zu kritischen Zuständen innerhalb des Stacks durch thermische Spannungen führen, kann nicht beurteilt werden.
- Sowohl H₂O als auch CO₂ sind geeignet, Methan stackintern zu reformieren. Die Unterschiede zwischen den jeweiligen Reformierungsmitteln in Bezug auf Stackleistung und Brennstoffnutzung sind dabei zu vernachlässigen.
- Rußbildung konnte bei den untersuchten Methan- und H₂O/CO₂-Anteilen nicht festgestellt werden. Frühere Messungen am CUTEC mit Methan ohne H₂O/CO₂-Anteile zeigten hier eine deutliche Rußbildung, die zu einer irreversiblen Schädigung des Stacks führte.

Abschließend wurden Messungen durchgeführt, bei denen Gaszusammensetzungen und Brenngasdurchsätze entsprechend den aus der Simulation ermittelten Betriebszuständen durchgeführt wurden (s. Abbildung 3-2). Die gemessenen U-I-Kennlinien sind mit den Leistungskurven und den maximal erreichten Brennstoff-Nutzungsgraden in Abbildung 3-6 dargestellt.

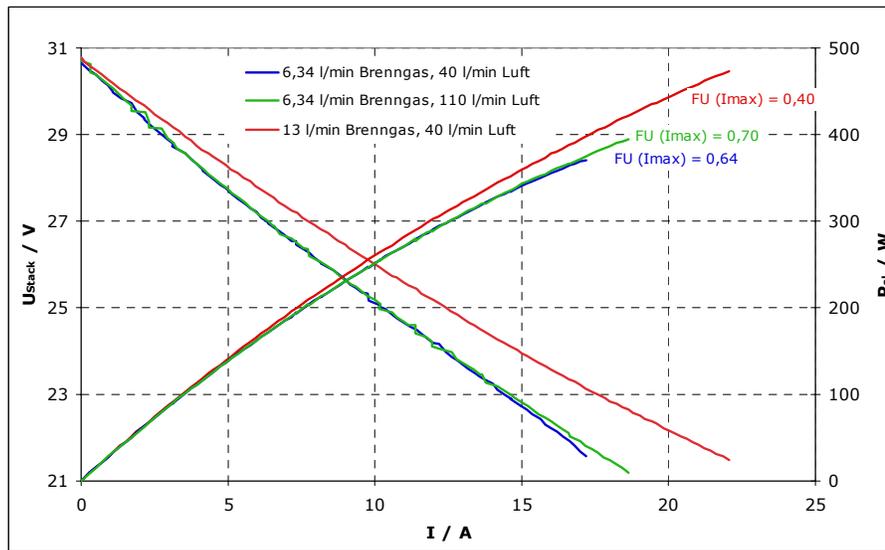


Abbildung 3-6: U-I-Kennlinie, Leistungskurve und maximale Brennstoff-Nutzung bei Variation des Brenngas-Durchsatzes und der Kathodenluft, 850 °C Ofentemperatur, Staxera MK100-Stack (Bez.: 2060), Brenngas-Zusammensetzung $H_2 : CO : CH_4 : CO_2 : H_2O = 51,6 : 39,0 : 0,9 : 3,8 : 4,7$ mol-%

Der Brennstoffnutzungsgrad für diesen Betriebspunkt liegt bei 64 %. Es wurde eine maximale Leistung von 370 W_{el} erzielt. Eine Erhöhung des Luftdurchsatzes resultiert in leicht höheren Werten, allerdings sollte der Luftdurchsatz je nach Stacktemperatur angepasst werden, um über die konvektive Wärmeabfuhr den Sack im thermischen Gleichgewicht zu betreiben. Erhöhte Brenngasdurchsätze ermöglichen höhere Stackleistungen (bis zu 470 W_{el}), allerdings bei deutlich reduzierten Brennstoffnutzungsgraden (40 %).

Zusammenfassung

Anhand der durchgeführten Versuche wurde gezeigt, dass

- die erzielbare elektrische Stackleistung für ein AAGR-Reformat aufgrund der hohen Brenngasanteile (>80 mol-% $CO+H_2$) deutlich höher ist, als für ein POX-basiertes Gas (ca. 50 mol-% $CO+H_2$), so dass der gewählte Verfahrensansatz vorteilhaft ist,
- H_2O - und CO_2 -Anteile im Brenngas im Bereich 5 bis 20 % die erzielbare Stackleistung durch Verdünnungseffekte reduzieren,
- sich höhere Rezirkulationsverhältnisse als stöchiometrisch notwendig aufgrund der dann eintretenden Verdünnung des Brenngases ebenfalls negativ auf die Systemleistung auswirken,
- Methananteile vollständig stackintern reformiert werden, wenn ausreichende Mengen an H_2O und/oder CO_2 vorliegen. Die Eignung von H_2O und CO_2 für die Methan-Reformierung ist dabei gleichwertig,
- im AAGR-Betrieb aufgrund der geringen Methankonzentrationen (<2 mol-%) und des H_2O/CO_2 -Gehaltes keine Rußbildung im Stack zu erwarten ist.

Allerdings sind die mit den verfügbaren Staxera MK100-Stacks erzielten Brennstoff-Nutzungsgrade nach wie vor zu gering sind, um das Potenzial des AAGR-Konzeptes voll auszuschöpfen. Perspektivisch sollten deshalb Stacks eingesetzt werden, die mit möglichst hoher Brennstoff-Nutzung betrieben werden können. Damit kann die Rezirkulatmenge und somit die Verdünnung des Brenngases auf ein Minimum reduziert werden. Gleichzeitig reduziert das die systemseitigen Anforderungen an den Injektor.

3.2 Arbeitspaket 2: Reformier- und Brennerentwicklung

3.2.1 Auslegung

Für den Betrieb der Reformier/Brenner-Reaktors ergeben sich aus der Systemverschaltung folgende Anforderungen:

- Stabiler Betrieb in der Startphase (exotherme POX-Reaktion zur Aufheizung des Reformier/Brenner-Reaktors).
- Übergangsphase mit sukzessiver Verringerung des Luftvolumenstromes zum Reformier und schrittweiser Inbetriebnahme des Injektors (Übergang vom exothermen zum autothermen Betrieb).
- Stabiler AAGR-Betrieb als Kombination aus Trocken- und Dampfreformierung (endotherm). Der notwendige Wärmestrom wird durch den Brenner bereitgestellt.
- Unterbindung einer möglichen Überhitzung des Brenners im Anodenabgasbetrieb.
- Vermeidung der Deaktivierung des Reformierkatalysators durch Kohlenstoffabscheidung.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurden die nachfolgend beschriebenen Maßnahmen getroffen. Für den Reformier/Brenner-Reaktor des ZBT werden Edelmetallkatalysatoren eingesetzt, die sich gegenüber den kostengünstigeren Nickelbasiskatalysatoren durch eine geringere Aktivität zur Rußbildung auszeichnen. Weitere Vorteile sind die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und die bessere Langzeitstabilität. Die Vorteile des katalytischen Brenners sind ein vollständiger Umsatz auch bei variierender und niederkalorischer Brenngaszusammensetzung und geringe Schadstoffemissionen. Für beide Reaktoren werden metallische Wabenstrukturen als Katalysatorträger verwendet, um die hohe Wärmeleitfähigkeit und das große Verhältnis von wärmeübertragender Oberfläche zu Reaktorvolumen zu nutzen. Eine mögliche Überhitzung auf Temperaturen über 1000 °C wird aufgrund des gezielten Wärmeabstrags des kombinierten Reformier/Brenner-Reaktors und durch die Anordnung der metallischen Wabenstrukturen unterbunden. Weiterhin wirkt sich ein hoher Luftüberschuss positiv auf die Ausbildung eines homogenen Temperaturprofils über die Brennraumlänge aus. Die Dimensionierung des Reformier/Brenner-Reaktors erfolgt auf Grundlage von Raumgeschwindigkeiten, den Ergebnissen der verfahrenstechnischen Simulationen und folgenden Zielen: Vermeidung von Brenntemperaturen über 1000 °C, Realisierung eines kompakten Reaktors und homogene Anströmung der Katalysatoren.

Die resultierenden Katalysatorvolumina betragen für den Reformier 28,3 ml und für den Brenner 16,5 ml. Das Gesamtvolumen des Reaktors (siehe Abbildung 3-7) beträgt 103 ml. Die Anströmung des Reformiers erfolgt tangential und die des Brenners axial.

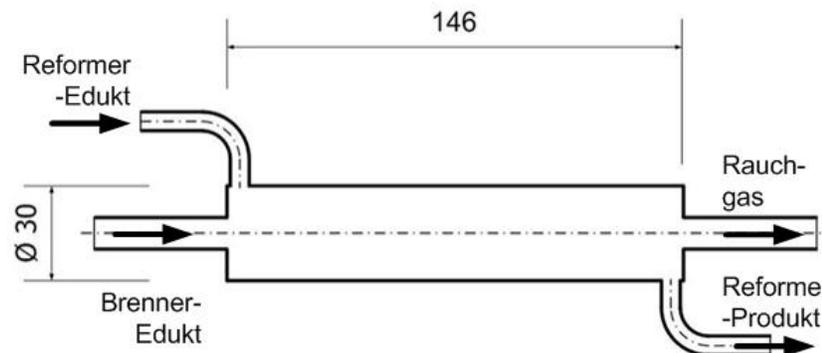


Abbildung 3-7: Skizze des Reformier/Brenner-Reaktors

3.2.2 Experimentelle Untersuchungen

Am ZBT wurden Katalysatorproben des Reformierkatalysators hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz bei den Betriebsbedingungen POX und AAGR untersucht. Weiterhin wurde der

Reformer-Brenner-Reaktor (Bezeichnung: Ref I) in Betrieb genommen und mittels Parametervariation in den verschiedenen Betriebszuständen charakterisiert. Der Teststand, an dem sowohl die Katalysatorproben als auch der Reformer-Brenner-Reaktor (Ref I) vermessen wurden, war primär für die Charakterisierung des Reformer-Brenner-Reaktors ausgelegt. Die Ofenumgebung, in der die Gesamtsystemmessungen am CUTEC erfolgen, wurde durch eine Heizschale im Teststand simuliert.

3.2.2.1 Untersuchungen der Proben des Reformer-Katalysators

Zur Ermittlung der Betriebsparameter des Reformer-Katalysators und der Eignung für den Einsatz bei den Betriebsbedingungen POX und AAGR sollten Proben des Katalysators untersucht werden. Der Fokus lag dabei auf der Vermeidung der Rußbildung.

Aufgrund der Komplexität des Teststandes und der primär an die Betriebsbedingungen des Reformer/Brenner-Reaktors angepassten Auslegung ergaben sich bei den Untersuchungen der Katalysatorproben bedingt durch große Lastspreizungen der MassFlowController (im Folgenden als MFC abgekürzt) große Abweichungen bei den geförderten Volumenströmen, so dass eine gezielte Aussage hinsichtlich der Eignung der Katalysatoren durch die Voruntersuchungen nicht getroffen werden konnte. Die Auswahl des Katalysators für die Beschichtung des Reformer-Brenner-Reaktors wurde daraufhin in Absprache mit dem Hersteller getroffen.

3.2.2.2 Charakterisierung des Reformer-Brenner-Reaktors

Zum Zwecke einer gezielten Auswertung und Bewertung der Versuchsergebnisse wurden zahlreiche Messstellen (Temperatur und Druck) an Ein- und Austritt der beiden Prozesswege Reformer und Brenner, sowie in beiden Reaktionsräumen platziert, siehe Abbildung 3-8. Zudem konnte zur Kontrolle auch die Zusammensetzung des Reformeredukts analysiert werden.

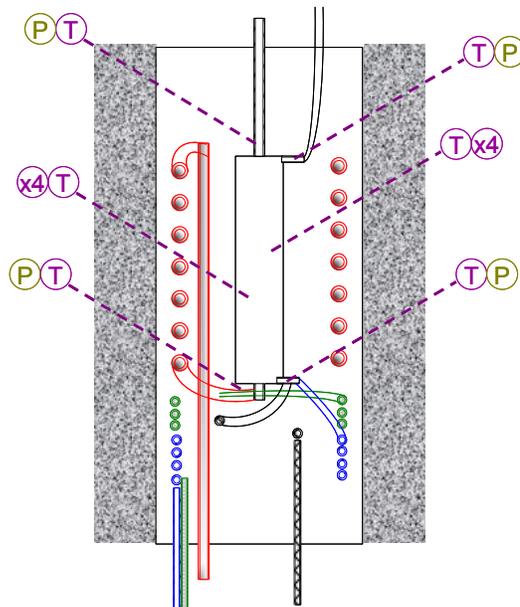


Abbildung 3-8: Schema des Reaktors (Ref I) inklusive Sensorik und Wärmeübertrager (Wendel) in der Heizschale (simulierte Ofenumgebung)

3.2.2.2.1. POX-Betrieb

Zunächst wurden Tests hinsichtlich der Aktivität des Katalysators durchgeführt. Die gemessenen Konzentrationen wurden mit dem simulierten thermodynamischen Gleichgewicht ver-

glichen. Tabelle 3-2 zeigt die gemessenen Austrittskonzentrationen und den Gesamtvolumenstrom im Vergleich mit dem simulierten Gleichgewicht (GG).

	TRefAus	xH2	xCO	xCO2	xCH4	Rest (xN2)	Vges
	°C	%	%	%	%	%	NI/min
GG	816	30,4	23,1	0,31	0,64	45,5	11,631
Exp	816	30,7	22,9	0,31	0,70	45,4	11,577

Tabelle 3-2: Vergleich der gemessenen Zusammensetzung mit dem thermodynamischen Gleichgewicht

Zu erkennen ist, dass die Messung sehr gut mit dem thermodynamischen Gleichgewicht übereinstimmt.

Abbildung 3-9 (links) zeigt die Heizschalentemperatur (THS, simulierte Ofenumgebung), die Reformeraustrittstemperatur (TRefAus) und den Druckverlust (DeltaP) über den Reformier. In der rechten Abbildung sind Temperaturprofile über die Reaktorlänge bei stationärem Betrieb zu verschiedenen Zeitpunkten (Parameter: Betriebszeit in Stunden) dargestellt.

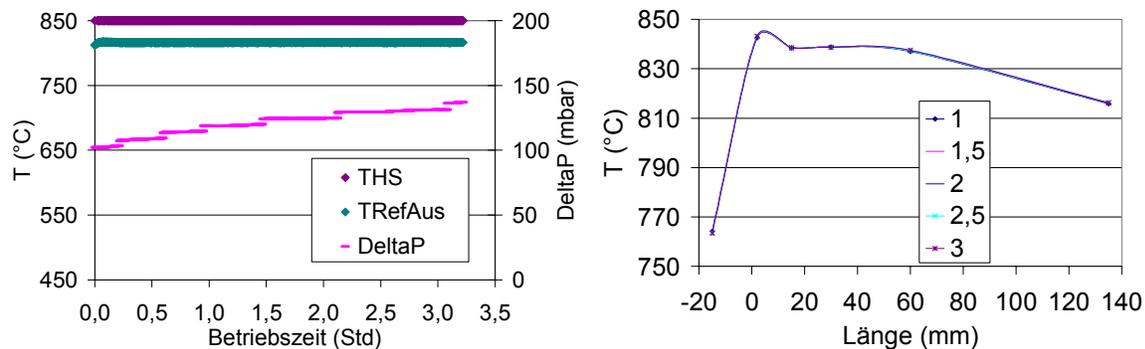


Abbildung 3-9: Temperaturen und Druck bei stationärem POX-Betrieb

Der Anstieg des Druckverlustes bei konstanten Temperaturen deutet auf Rußbildung hin, da durch Ruß der freie Strömungsquerschnitt reduziert wird. Die Temperaturprofile und die Produktgaszusammensetzungen zeigen jedoch keine Änderungen, was darauf hinweist, dass der Katalysator über eine ausreichend große aktive Oberfläche verfügt und entsprechend über die dargestellte Versuchsdauer nicht deaktiviert wird.

Bei den weiteren Messungen wurde eine Anfahrstrategie ab einer Starttemperatur von ca. 500 °C getestet. Als Parameter wurde das O/C-Verhältnis bei konstantem Propan-Volumenstrom von 0,93 l_N/min variiert, siehe Abbildung 3-10. Die Heizschale wurde dabei von 500 °C auf 850 °C aufgeheizt, um den späteren Gesamtsystemstart in der Ofenumgebung nachzustellen.

Bei allen Betriebsfahrweisen wurde eine Rußbildung festgestellt. Die stark exotherme POX-Reaktion bewirkt einen schnellen Anstieg der Temperatur im Reaktor. Bei O/C > 1,0 konnte die Heizschalentemperatur von 850 °C nicht erreicht werden, da die Temperaturen im Katalysator schon so hoch waren, dass die Gefahr einer Schädigung bestand. Somit wurde ein O/C-Verhältnis von 1,0 für den Anfahrbetrieb festgelegt. Aufgrund der unvermeidlichen Rußbildung sollte dieser Betrieb aber nur während der Startphase und für kurze Zeit gefahren werden.

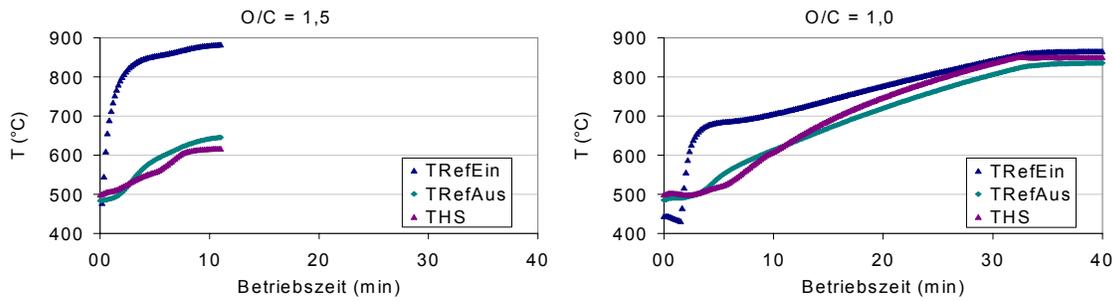


Abbildung 3-10: Einfluss des O/C-Verhältnisses auf die Reformertemperatur bei POX-Betrieb

3.2.2.2.2. AAGR Betrieb

Zunächst wurden wiederum Tests hinsichtlich der Aktivität des Katalysators durchgeführt. Der Messplan resultierte aus der Variation der Systemparameter Brennstoffnutzungsgrad FU der SOFC und Rezirkulationsverhältnis R mit entsprechendem O/C-Verhältnis am Reformereingang auf Basis der verfahrenstechnischen Simulation. Die gemessenen Konzentrationen wurden mit dem simulierten thermodynamischen Gleichgewicht verglichen. Abbildung 3-11 zeigt die gemessenen Austrittskonzentrationen im Vergleich mit dem simulierten Gleichgewicht.

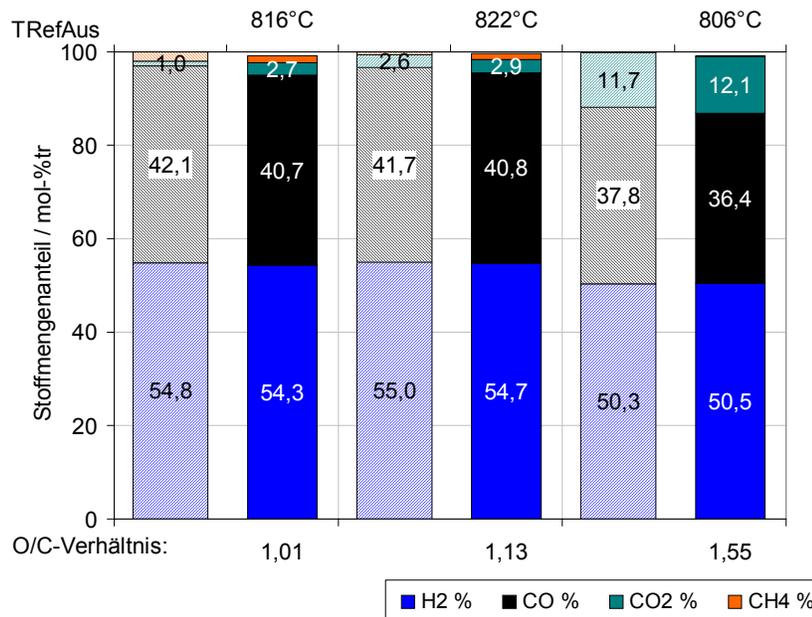


Abbildung 3-11: Vergleich der experimentellen Ergebnisse (ganze Balken) mit dem simulierten thermodynamischen Gleichgewicht (schraffiert) bei AAGR-Betrieb

Die Reformereintrittstemperaturen liegen zwischen 806 $^{\circ}\text{C}$ und 822 $^{\circ}\text{C}$. Man erkennt eine hohe Übereinstimmung mit dem simulierten Gleichgewicht. Das heißt, der Katalysator zeigt die gewünschte Aktivität und die aktive Oberfläche des Reaktors ist ausreichend, um die Reaktion bis zum Gleichgewicht durchzuführen. Wichtige Erkenntnis ist auch, dass diese Simulation den Betrieb gut beschreibt und somit hinreichend genau ist, um die Synthesegaszusammensetzung bei allen möglichen Betriebspunkten vorhersagen zu können.

Um die Rußbildung bei AAGR-Betrieb zu untersuchen, wurden Dauerversuche bis zu 24 Stunden bei variierenden O/C-Verhältnissen durchgeführt. Die Rußbildung wurde wiederum qualitativ durch den ansteigenden Druckverlust über den Reformereaktor gemessen. Abbildung 3-12 zeigt die Verläufe des Druckverlustes und der Methan-Konzentration am Reformereingang für zwei unterschiedliche O/C-Verhältnisse.

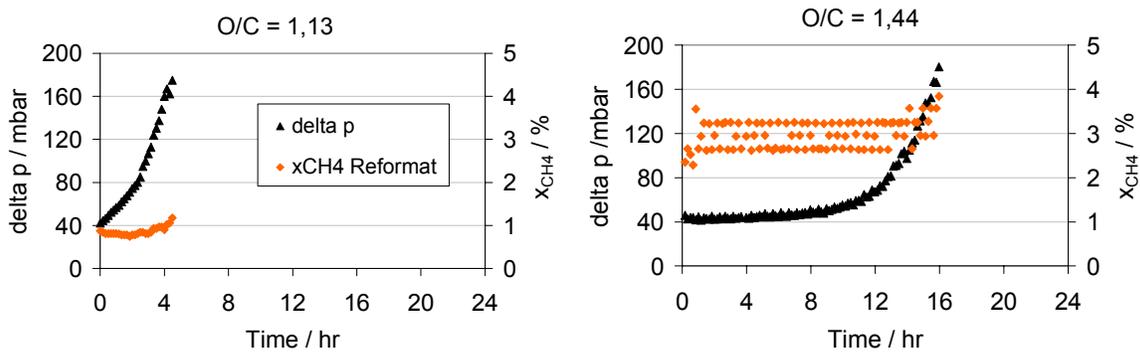


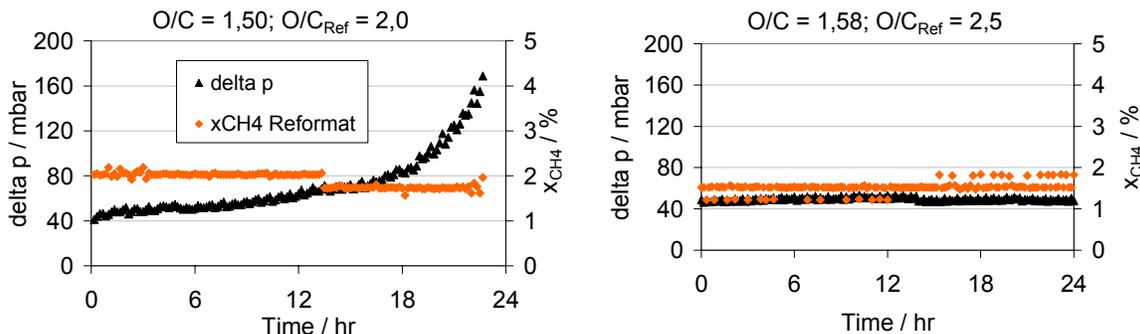
Abbildung 3-12: Einfluss des O/C-Verhältnisses bei AAGR-Betrieb

Die Diagramme zeigen, dass der Druckverlust über den Reformer im Laufe der Betriebszeit steigt. Mit steigendem O/C Verhältnis wird diese Grenze immer später erreicht. Das heißt, die Rußbildung wird mit höherem O/C vermindert, diese ist jedoch nicht vollständig zu unterbinden. Der Verlauf der Methan-Konzentration ist trotz Rußbildung weitgehend stabil und ein Anstieg ist erst bei einer starken Zunahme des Druckverlustes und einer entsprechend vermehrten Rußbildung zu erkennen.

Zur Ermittlung eines charakteristischen Parameters für eine mögliche Rußbildung wurde eine modifizierte Definition des O/C Verhältnisses als O/C_{Ref} eingeführt, siehe Gl. 3-1. Dabei wurde analog zum S/C Verhältnis bei der Dampfreformierung bei der Berechnung nur das Sauerstoffatom des H_2O und eines von den O-Atomen des CO_2 berücksichtigt.

$$\frac{O}{C}_{\text{Ref}} = \frac{\dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{CO_2}}{3 \cdot \dot{n}_{C_3H_8}} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Um die Abhängigkeit der Rußbildung vom O/C_{Ref} zu untersuchen, wurden weitere Dauerversuche bei annähernd konstantem O/C-Verhältnis jedoch unterschiedlichem O/C_{Ref} durchgeführt. Abbildung 3-13 zeigt die Ergebnisse.

Abbildung 3-13: Einfluss von O/C_{Ref} bei AAGR-Betrieb

Die Versuche zeigen, dass nicht die übliche O/C-Definition für die Rußbildung ausschlaggebend ist, sondern die hier neu eingeführte des O/C_{Ref} . Ab einem Grenzwert von $O/C_{\text{Ref}} = 2,5$ wurde keine Rußbildung in Form eines Anstiegs des Druckverlustes detektiert.

3.2.2.2.3. Untersuchungen zur Regeneration und zur Stabilität

Die Untersuchungen zeigten, dass insbesondere bei POX-Betrieb die Rußbildung nicht gänzlich zu unterbinden ist. Weiterhin wurde festgestellt, dass wenn Ruß gebildet wird der Druckverlust und somit die weitere Rußbildung unabhängig vom O/C-Verhältnis exponentiell ansteigt. Daher wurden in den nachfolgenden Messreihen Prozeduren zur Regeneration des

Katalysators erarbeitet, die primär nach dem stationären POX-Betrieb eingesetzt werden sollen. Es wurden zwei verschiedene Verfahren bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen getestet:

- Abbrand mit CO_2 durch Boudouard-Reaktion
- Abbrand mit Luft durch Oxidations-Reaktion

Die Luft- bzw. CO_2 -Volumenströme sowie die Temperatur wurden variiert, um eine optimale Prozedur herauszuarbeiten. Im folgenden Test wurde bei sinkender Heizschalentemperatur zunächst CO_2 zugeführt, siehe Abbildung 3-14. Der CO -Peak am Austritt bestätigt den Umsatz des Rußes. Nach einer Spülphase wurde Luft zugeführt; wobei der Volumenstrom sowie die Heizschalentemperatur schrittweise erhöht wurden.

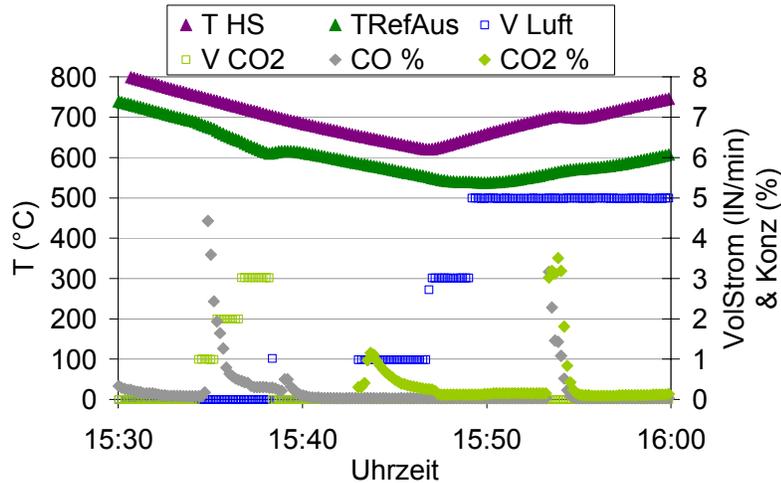


Abbildung 3-14: Regeneration mit CO_2 und Luft

Zu sehen ist, dass nach der Luft-Zufuhr weiterer Ruß abgebrannt wurde und somit die Abreinigung mit CO_2 nicht vollständig erfolgte. Die Abreinigung mit Luft ist abhängig von dem zugeführten Volumenstrom und der Temperatur. Ein vollständiger Abbrand konnte erst bei einem Luft-Volumenstrom von $5 \text{ l}_N/\text{min}$ innerhalb eines Temperaturbereichs von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $820 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden. Eine weitere Eingrenzung der Betriebsparameter war aufgrund der nicht vorhandenen Reproduzierbarkeit der Regenerierungsprozedur nicht möglich.

Um die Stabilität des Katalysators während und nach Abschluss aller Messreihen vergleichen zu können, wurde regelmäßig eine Referenzmessung durchgeführt, siehe Abbildung 3-15.

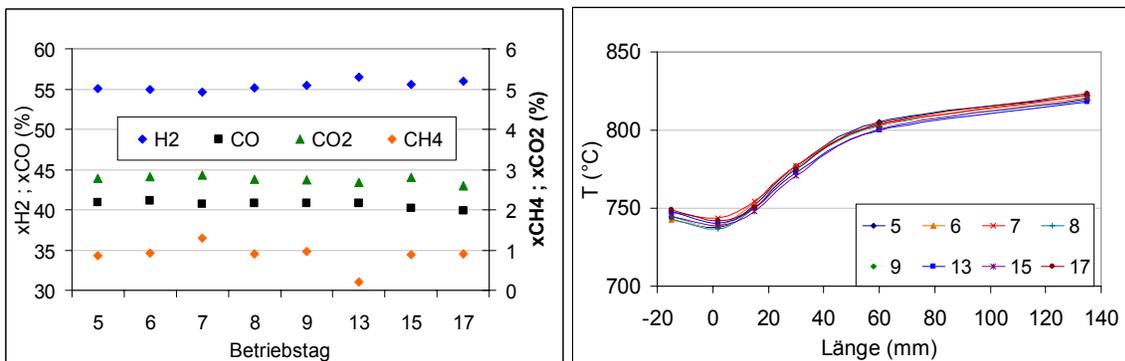


Abbildung 3-15: Konzentrationen (links) und Temperaturprofile (rechts) bei Referenzmessungen

Dargestellt werden die Gaszusammensetzungen am Austritt des Reaktors und die Temperaturprofile im Reformier. Es ist zu sehen, dass sowohl die Gaszusammensetzung als auch die gemessenen Temperaturen konstante Werte aufzeigen. Somit ist gezeigt, dass trotz mehre-

rer Betriebszyklen (Reaktion, Rußbildung und –abbrand) der Katalysator seine Stabilität behält und die Messungen reproduzierbar sind.

3.2.3 Anpassung der Systemparameter

Im Anschluss an die Charakterisierung des Reformers/Brenner-Reaktors wurde die verfahrenstechnische Simulation an die Ergebnisse dieser Charakterisierung mit Berücksichtigung der Betriebsparameter aus der Stack-Charakterisierung angepasst. In Abbildung 3-16 sind die resultierenden Systemparameter dargestellt. Ausdrücklich wird hier darauf hingewiesen, dass diese Parameter bei Betrieb mit simulierter Ofenumgebung (Reformer/Brenner-Reaktor) und in realer Ofenumgebung (SOFC) ermittelt wurden.

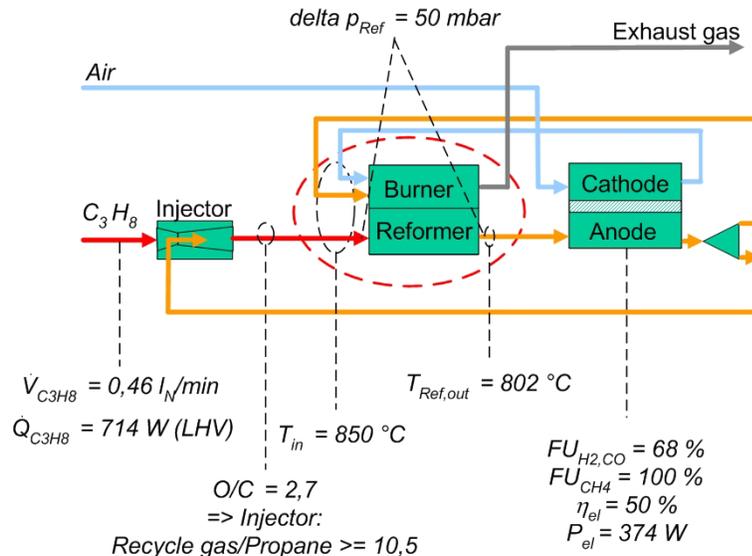


Abbildung 3-16: Angepasste Systemparameter basierend auf den Ergebnissen der Charakterisierung der Einzelkomponenten

Bei einem Propanvolumenstrom von $0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ (entsprechend einer Eingangsleistung von 714 W), einem Rezirkulationsverhältnis von $R=10,5$ und einer gemessenen Reformeraustrittstemperatur von $802 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich aus der Simulation bei einem Umsatzgrad der SOFC bezogen auf H_2 und CO von $FU = 68 \%$ und einer elektrischen Leistung von $P_{el} = 374 \text{ W}$ ein System-Wirkungsgrad von $52,4 \%$. Die elektrische Leistung ergibt sich in dieser Simulation aus der Annahme eines elektrochemischen Wirkungsgrades der SOFC von $\eta_{el} = 50 \%$.

3.2.4 Reformer/Brenner-Reaktor (Ref II) für Gesamtsystemtests

Für die Gesamtsystemtests, die am CUTEC durchgeführt werden, wurde ein weiterer Reformer/Brenner-Reaktor (Bezeichnung: Ref II) gefertigt und aufgebaut, siehe Abbildung 3-17. Die Medienz- und Abfuhrleitungen und die Sensorik wurden bei diesem Reaktor an die Aufbau-geometrie und die Anordnung in der Ofenumgebung des CUTEC-Prüfstandes angepasst. Insbesondere wurden die Verbindungsleitungen von Injektor zum Reformer und vom Reformer zum Anodeneingang der SOFC so kurz wie möglich ausgeführt, um den Druckverlust über diesen Pfad zu minimieren.

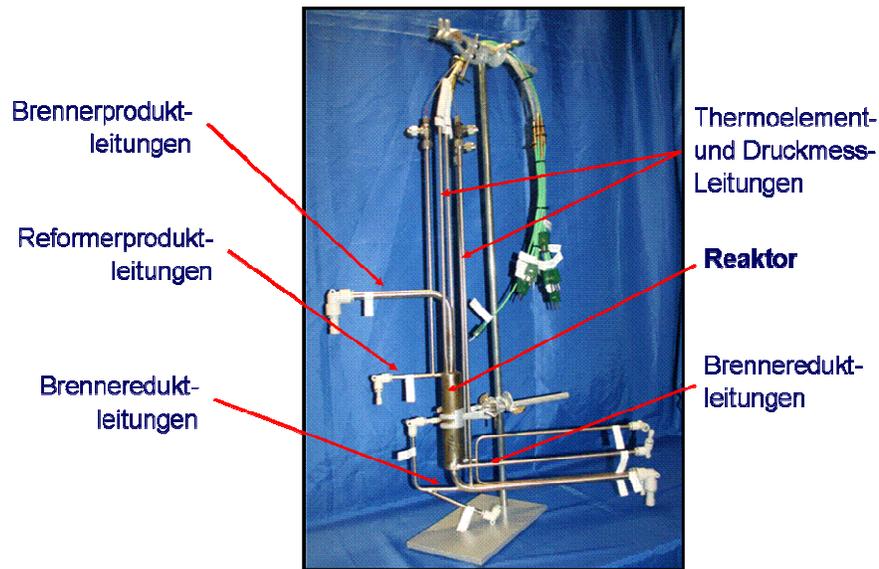


Abbildung 3-17: Reformer/Brenner-Reaktor (Version Ref II) für die Gesamtsystemtests

3.3 Arbeitspaket 3: Heißgas-Injektor

Entsprechend dem Prozessfließbild (siehe Abbildung 3-1) wird eine Komponente benötigt, die das Anodenabgas unter hohen Temperaturen zum Reformereingang zurückfördert. Da übliche Förderaggregate wie Gebläse oder Kompressoren für den geforderten Temperaturbereich von ca. 850 °C nicht einsetzbar sind, sollte ein Injektor (Strahlpumpe) für diese Aufgabe verwendet werden. Wird das Propan als Treibgas verwendet, kann der Flaschenvordruck genutzt werden, um die für die Ansaugung notwendige Energie bereitzustellen. Injektoren zeichnen sich durch folgende Vorteile aus [1]:

- Einfacher Aufbau,
- kostengünstig,
- leichte Bauweise und geringe Baugröße,
- keine bewegten Teile und damit kein Verschleiß,
- wartungsfrei und einfach bedienbar,
- geeignet für aggressive Medien (und hohe Temperaturen) durch Verwendung von Sondermaterialien.

Nachteilig ist insbesondere der vergleichsweise geringe Wirkungsgrad solcher Aggregate im Bereich zwischen 20 und 40 %.

Aufgrund der vergleichsweise kleinen Durchflussmengen an Treibgas und zu rezirkulierendem Anodenabgas konnte nicht auf kommerziell vorhandene Lösungen zurückgegriffen werden. So werden Heißgasinjektoren zwar in der chemischen Industrie eingesetzt, die Durchsätze liegen hierbei allerdings mehrere Größenordnungen über den hier benötigten. Dies bestätigte sich im Rahmen von Angebotanfragen bei einschlägigen Injektor-Herstellern. Im Vergleich mit den Einsatzgebieten in herkömmlichen Anwendungen unterscheidet sich die Verwendung von Injektoren in SOFC-Systemen durch [2]:

- Größeres Verhältnis von Mischkanal- zu Düsendurchmesser, um hohe Rezirkulationsraten zu ermöglichen
- Treib- und Sauggas sind überhitze Gase
- Sauggas-Temperatur im Bereich 850 °C
- Geringere Druckerhöhung des Sauggases erforderlich.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen des Projektes ein Heißgasinjektor entwickelt. Im Folgenden wird auf die gewählte Vorgehensweise und die erzielten Ergebnisse eingegangen.

3.3.1 Funktionsmuster für Kalt-Versuche

Zu Beginn der Untersuchungen wurde das Anforderungsprofil basierend auf den stationären Systemsimulationen ermittelt. Dabei wurden folgende Werte ermittelt:

- Treibgasstrom $\dot{V}_T = 0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ Propan
- Treibgas-Vordruck $p_D = 2 \text{ bis } 4 \text{ bar(a)}$
- Sauggasstrom $\dot{V}_S = 3,2 \text{ l}_N/\text{min}$ Anodenabgas (für O/C=1)
- Gegendruck : $dp \approx 50 \text{ mbar}$

$$\rightarrow \text{Rezirkulationsverhältnis } R = \frac{\dot{V}_{\text{Sauggas}}}{\dot{V}_{\text{Treibgas}}} = 7$$

Anhand dieser Werte wurde eine Potenzialabschätzung durchgeführt, um die prinzipielle Eignung des Injektorprinzips für die Anodenabgas-Rezirkulation im vorliegenden Größenbereich sicherzustellen. Dazu wurden die erforderlichen Injektor-Effizienzen in Abhängigkeit des Druckverlustes von Reformier, Anode und Rezirkulatleitung (dp), des Propan-Treibgasvordrucks (p_D) und des Rezirkulationsverhältnisses R bestimmt. Die Effizienzen berechnen sich nach folgender Gleichung [3]:

$$\eta = \frac{\dot{V}_S}{\dot{V}_T} \cdot \frac{p_{\text{Mischgas}} - p_{\text{Sauggas}}}{p_D - p_{\text{Mischgas}}} = \frac{\dot{V}_S}{\dot{V}_T} \cdot \frac{dp}{p_D - p_{\text{Mischgas}}} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Für Injektoren werden in der Literatur Effizienzen zwischen 20 % und 30 %, maximal 40 % angegeben [1]. Dies ist maßgeblich durch die hohen Strömungsverluste infolge Reibung und Wirbelung bedingt. Abbildung 3-18 zeigt, dass bei Druckverlusten von ca. 50 mbar und dem ursprünglich geforderten Rezirkulationsverhältnis von $R = 7$ (siehe Abbildung 3-1) Effizienzen erreicht werden müssen, die mit Injektoren darstellbar sind und die Randbedingungen eines 300-W_{el}-SOFC-Systems mit Anodenabgas-Rezirkulation erfüllen.

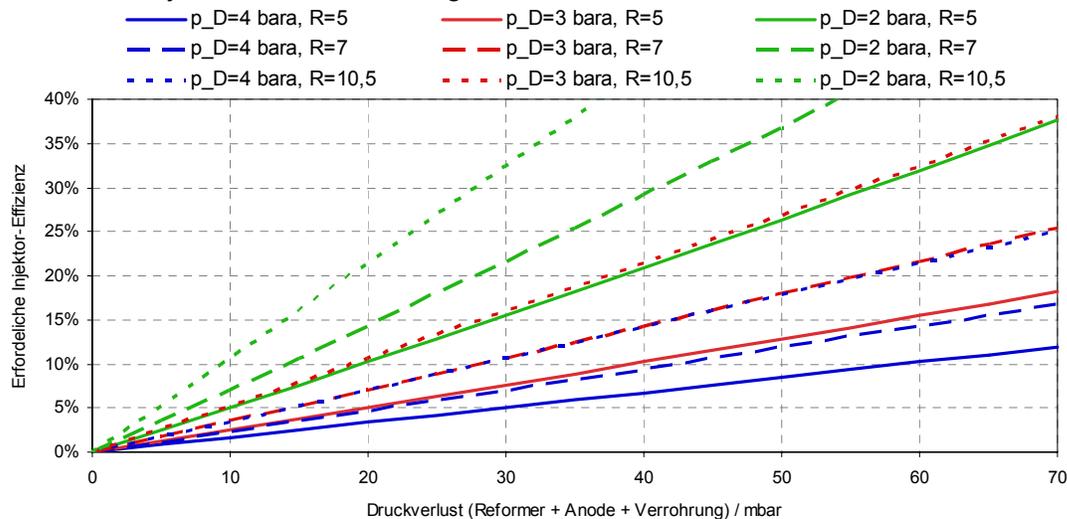


Abbildung 3-18: Erforderliche Injektor-Effizienzen in Abhängigkeit von Rezirkulationsverhältnis und Druckverlust bei verschiedenen Düsenvordrücken

Im Verlauf der Projektbearbeitung wurde anhand der Stack- und Reformermessungen sowie der Systemsimulation festgestellt, dass zur Vermeidung der Rußbildung im Reformier Rezirkulationsverhältnisse von $R=10,5$ notwendig sind (siehe Kapitel 3.2.3, Abbildung 3-16). Aus diesem Grund sind die Effizienzen für diese Werte ebenfalls dargestellt.

Eine erste Abschätzung der charakteristischen Injektor-Werte erfolgte anhand von Düsen-Berechnungen und Literaturwerten und mündete in der Konstruktion eines ersten Funk-

tionsmusters, das für Messreihen bei Raumtemperatur verwendet wurde. Diese dienten zur Ermittlung der grundlegenden Betriebs- und Einstellparameter und die anschließende Auslegung der Hochtemperatur-Ausführung. Bei diesem erstem Entwurf konnten unterschiedliche Düsen verwendet werden (getestete Düsendurchmesser: 0,3/0,4/0,5/1 mm) sowie der Abstand zwischen Düsenaustrittsöffnung und Mischrohr variiert werden. Als Werkstoff für das Gehäuse- und die Düsen wurde Aluminium verwendet, die Düsen wurden als zylindrische Einsätze ausgeführt. Zur Kennlinien-Bestimmung wurde ein Prüfplatz aufgebaut. Injektor-Kennlinien wurden für unterschiedliche Treibstrahl-Durchsätze, Düsendurchmesser, Druckverluste, Düse-Mischrohr-Abstände und Treib- bzw. Sauggase durchgeführt und ausgewertet. Die mit diesem ersten Funktionsmuster erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das Funktionsprinzip des Injektors konnte nachgewiesen werden.
- Das Rezirkulationsverhältnis R erhöht sich mit abnehmendem Düsendurchmesser.
- Eine Erhöhung des systemseitigen Gegendrucks führt zu einer deutlichen Verringerung des Rezirkulationsverhältnisses.
- Es existiert ein optimaler Abstand zwischen Düsenaustritt und Mischrohr-Eintritt der weitestgehend unabhängig von den Betriebsbedingungen ist.

Daraus ließen sich für die weiteren Arbeiten folgende Aussagen ableiten:

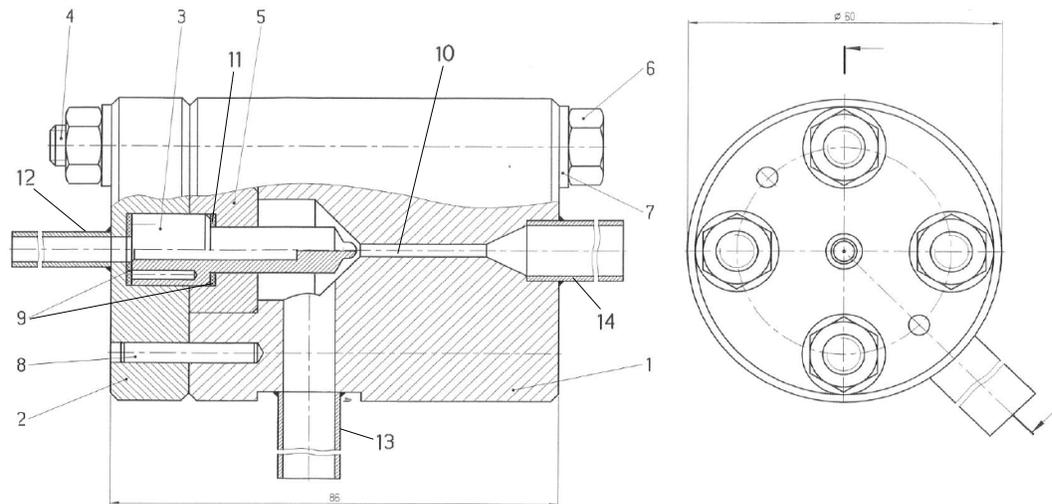
- Der Düsendurchmesser ist weiter zu reduzieren ($< 0,3$ mm). Da dies fertigungstechnisch mit den erforderlichen Genauigkeiten in der CUTEC nicht realisierbar ist, wurde (auch auf Anraten des projektbegleitenden Ausschusses) Kontakt mit Düsenherstellern, -Anwendern und -Bearbeitern aufgenommen. So konnte über die Fa. Robert Bosch GmbH, Stuttgart, zunächst eine Einspritzdüse aus der Automobilindustrie bezogen werden (Durchmesser $236 \mu\text{m}$), im Verlauf der Arbeiten wurden weitere Düsenrundkörper erhalten und mittels Funkenerodieren durch die Fa. GFH, Deggendorf, bearbeitet. Die so hergestellten Düsen (Durchmesser $212 \mu\text{m}$, $236 \mu\text{m}$, $260 \mu\text{m}$) wurden für die weiteren Untersuchungen ebenfalls eingesetzt.
- Der Druckverlust des Reformers ist weitestgehend zu minimieren, um die systemseitigen Anforderungen an den Injektor zu reduzieren.

Bereits zu diesem Zeitpunkt wurden alternative Ansätze entwickelt, für den Fall, dass die geforderten Rezirkulationsraten bei den vorliegenden Druckverlusten nicht realisierbar werden können. So wurde z.B. eine Zudosierung von H_2O und/oder CO_2 in das Treibgas vorgeschlagen. Dies würde zum einen den Treibgasstrom erhöhen und die vom Injektor zu fördernde Rezirkulatmenge reduzieren. Zum anderen könnten dadurch höhere Brennstoffnutzungsgrade von zukünftig zu erwartenden SOFC-Stacks simuliert werden. Der Einsatz solcher Alternativ-Methoden wurde frühzeitig bei der Planung der notwendigen Arbeiten und dem Aufbau des Gesamtsystems berücksichtigt.

3.3.2 Erstes Funktionsmuster für Heiß-Versuche

Die mit dem Funktionsmuster für die Kalt-Versuche erzielten Ergebnisse wurden verwendet, um ein Funktionsmuster für die Heiß-Versuche zu konstruieren (Abbildung 3-19). Um eine größtmögliche Flexibilität zu gewährleisten wurden dabei folgende Anforderungen definiert:

- Verwendung hochtemperaturfester Materialien (Werkstoff Thermax 1.4828),
- demontierbar,
- austauschbare Düse, um Variation des Düsendurchmessers zu ermöglichen,
- einstellbarer Abstand zwischen Düsenaustritt und Mischkanaleintritt, um den optimalen Wert experimentell ermitteln zu können



1: Injektorgehäuse, 2: Deckel, 3: Treibdüse, 4: Verschraubung, 5: Düsenaufnahme, 6: Mutter, 7: Unterlegscheibe, 8: Bohrung für Passstift, 9: Düsendichtung, 10: Mischkanal, 11: Position Distanzhülsen, 12: Treibgasleitung, 13: Sauggasleitung, 14: Mischgasleitung

Abbildung 3-19: Konstruktionszeichnung des ersten Injektor-Funktionsmoders

Die Abdichtung erfolgt dabei durch Dichtscheiben aus Glimmer, die vor und nach der Düse angeordnet wurden. Über Distanzhülsen unterschiedlicher Längen, die über den Düsenhals gesteckt werden, kann der Abstand zwischen Düsenaustritt und Mischkanal-Eintritt variiert werden. Als Treibdüse war zunächst nur eine Einspritzdüse der Fa. Bosch mit einem Düsendurchmesser von 236 μm verfügbar. Alternative Düsendurchmesser wurden erst im Rahmen späterer Messungen untersucht. Abbildung 3-20 zeigt Fotos des Injektors und der verwendeten Düse.



Abbildung 3-20: Foto des ersten Injektor-Funktionsmoders und der verwendeten Treibdüse ($d=236 \mu\text{m}$)

3.3.2.1 Kalt-Versuche

Zunächst wurden Messungen bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen Treib- und Sauggasen durchgeführt, und der optimale Abstand zwischen Düsenaustritt und Mischrohren Eintritt bestimmt. Der dazu verwendete Prüfstands Aufbau ist schematisch in Abbildung 3-21 dargestellt. Das Treibgas wird über einen MFC dem Injektor zugeführt, der resultierende Düsenvordruck p_D wird über einen Drucksensor ermittelt. Über das Nadelventil

V_1 können unterschiedliche systemseitige Gegendrücke p_D simuliert werden, die über eine Differenzdruckmessung aufgezeichnet werden. Die Bestimmung der angesaugten Rezikulatmenge \dot{V}_S erfolgt über die Messung des Mischgasvolumenstroms \dot{V}_{T+S} . Zusätzlich besteht die Möglichkeit den Saugdruck p_S direkt zu messen, indem die Sauggasleitung verschlossen wird. Der gesamte Aufbau ist in einem Ofen platziert, um Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchführen zu können.

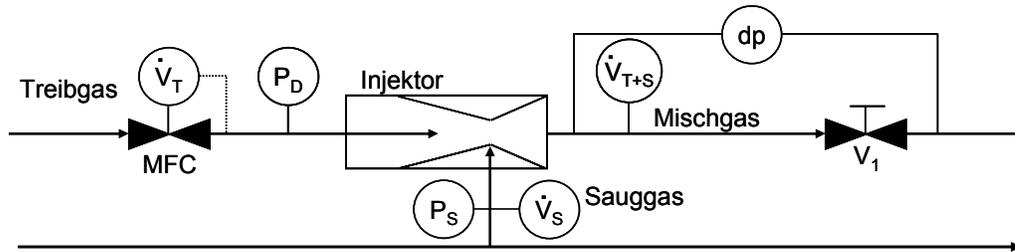


Abbildung 3-21: Prüfstands Aufbau für die Injektor-Charakterisierung

Untersucht wurden Treibgas-/Sauggaskombinationen mit verschiedenen Dichteverhältnissen

$\Phi = \frac{\rho_{\text{Treibgas}}}{\rho_{\text{Sauggas}}}$. Zum Einsatz kamen folgende Kombinationen:

- Wasserstoff/Stickstoff: $\Phi = \frac{0,084 \text{ g/cm}^3}{1,17 \text{ g/cm}^3} = 0,072$
- Propan/Stickstoff: $\Phi = \frac{1,87 \text{ g/cm}^3}{1,17 \text{ g/cm}^3} = 1,598$
- Propan/Wasserstoff: $\Phi = \frac{1,87 \text{ g/cm}^3}{0,084 \text{ g/cm}^3} = 22,262$

Mit diesen Kombinationen wurde eine Versuchsmatrix festgelegt, welche Treibgasvolumenstrom- und Abstandsvariationen beinhaltet. Um trotz der großen Dichteunterschiede eine Vergleichbarkeit der Messungen für die Treibgase Propan und Wasserstoff herzustellen, wurden die Messungen innerhalb eines ähnlichen Bereiches für den Düsenvordruck p_D durchgeführt. In Abbildung 3-22 sind die Ergebnisse der Abstandsvariation für Propan und Wasserstoff als Treibgas und Stickstoff bzw. Wasserstoff als Sauggas dargestellt.

Es konnte gezeigt werden, dass ein optimaler Düsenabstand existiert, welcher weitestgehend unabhängig von den verwendeten Treib- und Sauggasen ist. Für alle Treib-/Sauggaskombinationen ergaben sich die besten Charakteristiken für Düsenabstände zwischen 8 und 10 mm. Für die folgenden Messungen und die Konstruktion des zweiten Funktionsmusters wurde der Düsenabstand somit auf 9 mm festgelegt.

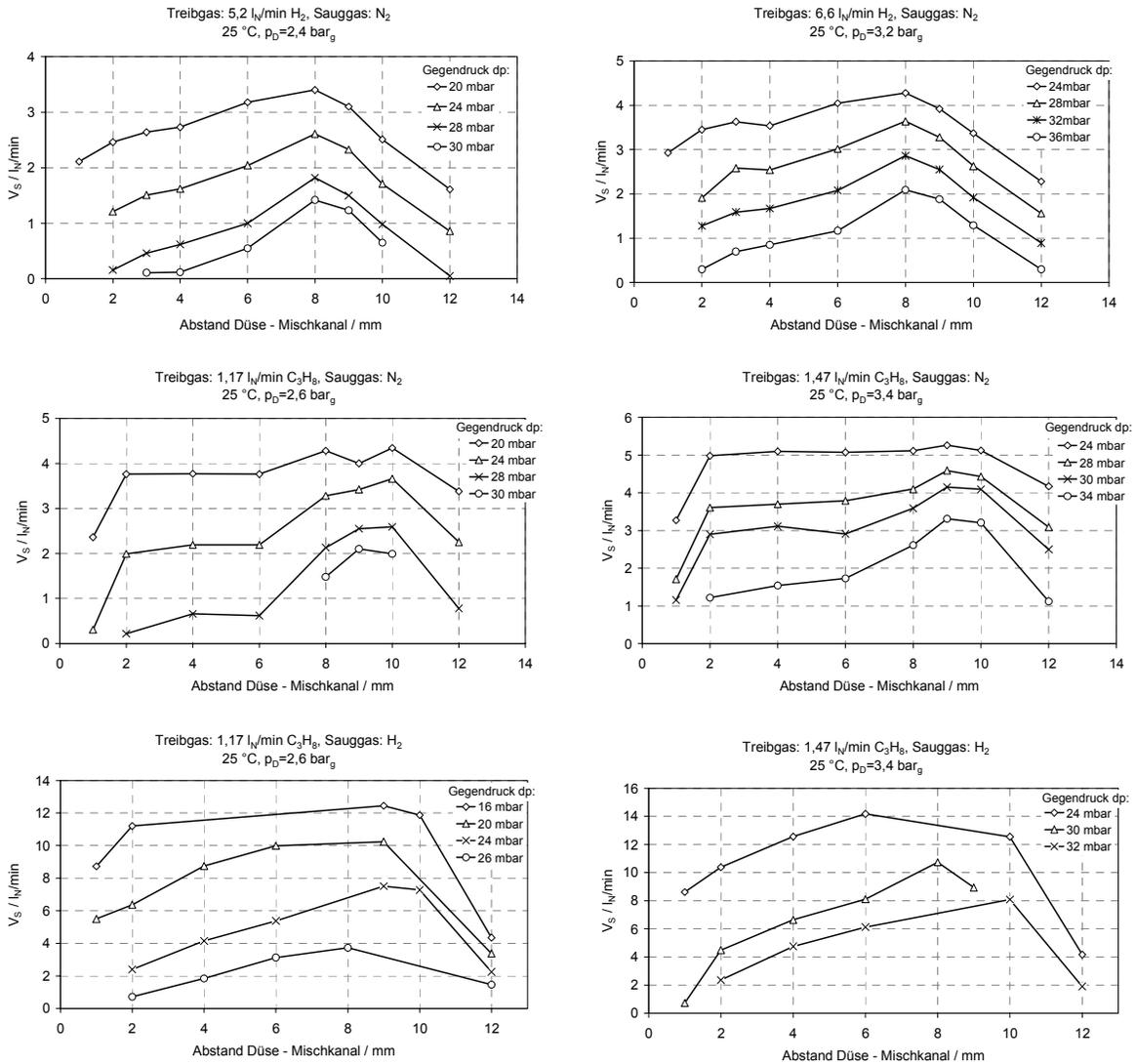


Abbildung 3-22: Injektor Charakteristik für unterschiedliche Saug- und Treibgase und Gegendrücke in Abhängigkeit vom Abstand Düse-Mischkanal, Düsendurchmesser 236 µm

Weiterhin kann Abbildung 3-22 entnommen werden, dass Sauggase geringer Dichte eine höhere Rezirkulationsrate erlauben als schwere Sauggase. Betrachtet man den Einsatz im AAGR-Betrieb kann eine realistische Abschätzung der Injektorleistung anhand der Propan/Stickstoff-Versuche getätigt werden, da die Dichten des resultierenden Anodenabgases näherungsweise mit der von Stickstoff übereinstimmt.

Die ermittelten Injektor-Charakteristiken sind in Hinblick auf die geforderten Rezirkulationsverhältnisse und Druckverluste nicht zufriedenstellend. Insbesondere das geforderte Rezirkulationsverhältnis von 10,5 bei einem Systemgedruck von ca. 50 mbar konnte nicht erreicht werden. Eine weitere Optimierung, sowohl des Injektors als auch der anderen Systemkomponenten ist notwendig, um das Anforderungsprofil mit der erzielbaren Injektorperformance zur Deckung zu bringen.

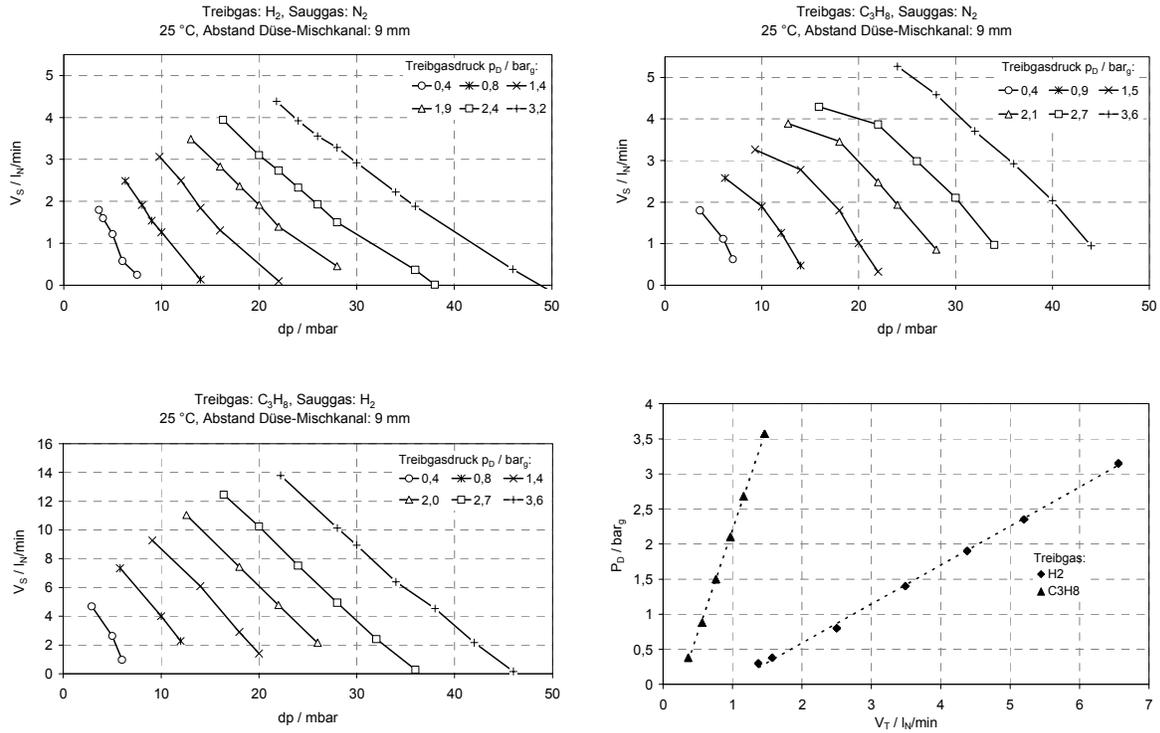


Abbildung 3-23: Injektor Kennlinien für unterschiedliche Saug- und Treibgase und Treibgasdrücke in Abhängigkeit vom Gegendruck, Düsendurchmesser 236 µm
 unten rechts: Treibgasdruck für unterschiedliche Treibgase in Abhängigkeit vom Treibgas-Durchsatz, Düsendurchmesser 236 µm

3.3.2.2 Heiß-Versuche

Erste Erkenntnisse zum Injektor-Verhalten unter Betriebstemperaturen konnten anhand von Stickstoff/Stickstoff-Versuchen erlangt werden. Der Injektor wurde über die Ofenheizung auf 850 °C temperiert und anschließend für unterschiedliche Treibgasvolumenströme charakterisiert. Es ergaben sich geringfügige Verbesserungen der Ansaugleistung durch die Temperaturerhöhung, allerdings konnten auch hier die Systemanforderungen nicht erfüllt werden. Beim Übergang zu Propan als Treibgas zeigte sich aufgrund der Propan-Zersetzung bei 850 °C Rußbildung in der Düsen-Zuleitung.

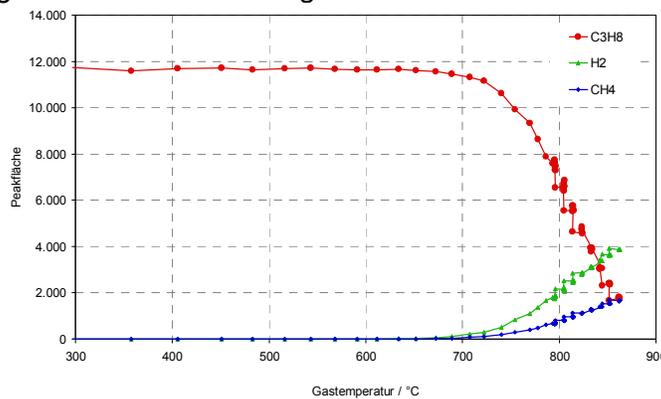


Abbildung 3-24: Gaschromatografisch bestimmte Zusammensetzung von Propan-gas am Ofenausgang in Abhängigkeit der Temperatur

Der gebildete Ruß führt zu sofortigem Verschluss der Treibdüse und damit zu einem Ausfall des Injektors. Ergänzende Messungen wurden deshalb durchgeführt um die Grenztemperatur für die Propanzersetzung zu bestimmen. Bei diesen Versuchen strömte Propan durch eine im Ofen verlegte Rohrleitung und die Gaszusammensetzung am

Ofenausgang wurde gaschromatografisch bestimmt.. Dabei wurden sowohl Propan als auch typische Zersetzungsprodukte (z.B. H_2 , CH_4) detektiert. Abbildung 3-24 zeigt den Verlauf der Peakflächen (als Konzentrationsäquivalent) für Propan und H_2 und CH_4 (als Beispiele für Zersetzungsprodukte).

Bei Temperaturen oberhalb ca. $680\text{ }^\circ\text{C}$ ist eine Abnahme der Propankonzentration bei gleichzeitigem Anstieg der CH_4 und H_2 -Anteile zu erkennen. Höhere Temperaturen in der Propangaszuleitung sollten folglich vermieden werden. Es sind aber weitere Untersuchungen notwendig, um das mögliche Temperaturfenster für den Injektor detaillierter zu bestimmen. So wird die Temperatur, ab der Rußbildung einsetzt, unter anderem durch das eingesetzte Injektor- und Rohrleitungsmaterial beeinflusst. Es ist bekannt, dass z.B. Nickel, welches bei den benötigten Hochtemperaturstähle als maßgeblicher Legierungsbestandteil verwendet wird (Bsp: 1.4826: ca. 11 bis 13 % Ni, 1.4841: ca. 19 bis 22 % Ni) die Rußbildung aus Kohlenwasserstoffen katalysiert.

Um den Injektorbetrieb bei möglichst hoher Systemtemperatur zu ermöglichen, andererseits aber die Ausfallsicherheit zu erhöhen, ist weiterhin zu prüfen, ob durch Verwendung alternativer Materialien oder Beschichtungen (z.B. Keramik) für den Injektor und/oder die Treibdüse der Temperaturbereich für einen sicheren Betrieb erweitert werden kann. Alternativ sind Kühlkonzepte für das Injektor-Treibgas zu entwickeln (z.B. Nutzung der Kathoden-Zuluft zur Kühlung der Propan-Zufuhr). Untersuchungen zur Propanzersetzung an verschiedenen Materialkombinationen, bei denen über eine gaschromatografische Analyse Aussagen zur thermischen Stabilität von Propan sollten durchgeführt werden, waren aber im Rahmen dieses Projektes aus zeitlichen Gründen nicht möglich und sollen in einem Nachfolgeprojekt, welches sich aktuell in der Beantragung befindet, durchgeführt werden. Kriterien für einen geeigneten Betriebspunkt sind die sichere Unterdrückung der Rußbildung bei gleichzeitiger minimaler Abkühlung des Anodenabgases.

Da sich die Demontierbarkeit und die Gasdichtheit nach einem Thermozyklus bei dem ersten Funktionsmuster für Heiß-Versuche als problematisch erwies, wurde das Konstruktion nochmals überarbeitet. Gleichzeitig wurde die Düsenaufnahme überarbeitet, da das zweite Funktionsmuster für Heiß-Versuche aufgrund der vorhergehenden Messungen mit festem Abstand Düse-Mischkanal ausgelegt wurde. Für den Aufbau des Gesamtsystems und den Konzeptnachweis wurden Alternativansätze vorgesehen, um das Projektziel auch dann erreichen zu können, wenn die Injektorperformance nicht den Anforderungen genügen sollte.

Die Erkenntnisse der ersten Heißgasversuche und die damit verbundenen Anforderungen an einen zweiten Prototyp lassen sich wie folgt zusammenfassen:

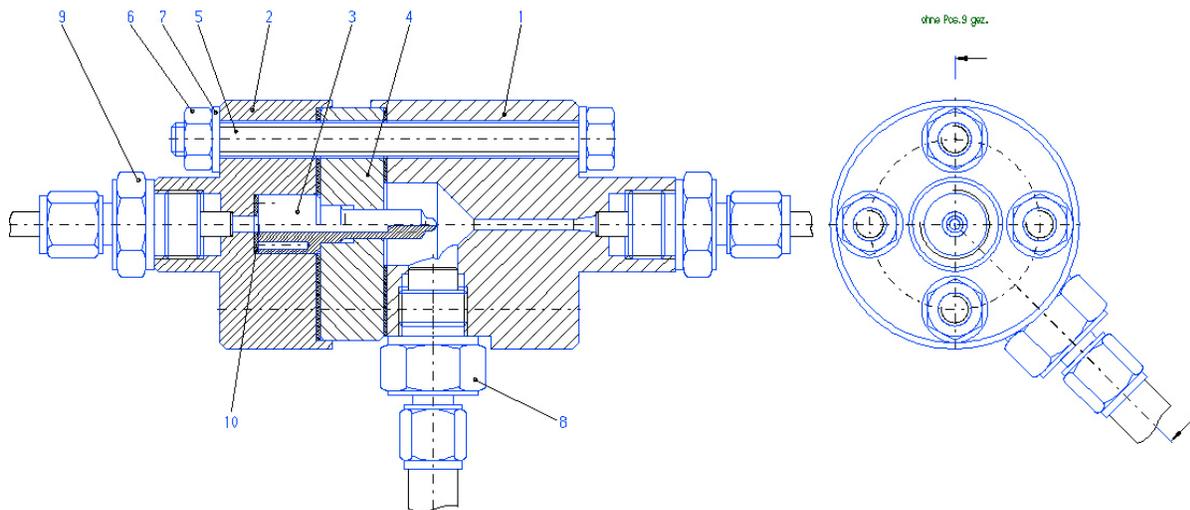
- Der optimale Düsenabstand zum Mischrohereintritt beträgt ca. 9 mm und ist gasunabhängig.
- Leichte Sauggase erhöhen das Rezirkulationsverhältnis ermöglichen aber geringere Gegendrücke.
- Stickstoff ist als Modell-Sauggas geeignet, da es ein Inertgas ist und die Dichteverhältnisse des Anodenabgases gut abbildet.
- Die Injektorgeometrie muss weiter überarbeitet werden um die Demontage zu vereinfachen und die Gasdichtigkeit sicherzustellen.
- Der Auslaufkonus ist zu optimieren um einen besseren Diffusor abzubilden und so die Strömungsverluste zu verringern.
- Propan neigt bei den vorliegenden Randbedingungen ab $650\text{ }^\circ\text{C}$ zu Zersetzung, einhergehend mit Russbildung. Hier muss eine Ausweidlösung in Betracht gezogen werden, um die Funktion bei Betriebstemperatur zu gewährleisten. Möglich wären die Absenkung der Treibgastemperatur und/oder die Zumischung von Wasser oder Kohlendioxid zum Propan zur Unterdrückung der Russbildung. Die Zumischung von CO_2 und H_2O vereint

die Simulation von hohen Umsatzgraden des Stacks mit der Erhöhung des Treibstrahlvolumens und damit verbunden einer Verbesserung der Injektorleistung.

- Düsendurchmesser von $236\ \mu\text{m}$ liefern zu kleine Rezirkulationsverhältnisse und vermögen den geforderten Gegendruck nicht zu überwinden. Die Fertigung und Charakterisierung anderer Düsendurchmesser ist unumgänglich.

3.3.3 Zweites Funktionsmuster für Heiß-Versuche

Ausgehend von den Erkenntnissen des ersten Funktionsmusters wurde ein zweiter Heißgasinjektor gefertigt. Auch hier wurde auf eine möglichst hohe Flexibilität geachtet. Die Düsenaufnahme erlaubt einen Austausch der Treibdüse, allerdings ist der Abstand zwischen Düse und Mischkanal fest auf 9 mm eingestellt. Als Material kam wiederum Thermax 1.4828 zum Einsatz. Die konstruktive Ausführung ist in Abbildung 3-25 aufgezeigt, in Abbildung 3-26 sind Fotos des Injektors abgebildet.



1: Injektorgehäuse, 2: Düsenaufnahme, 3: Treibdüse, 4: Lochscheibe, 5: Verschraubung, 6: Mutter, 7: Unterlegscheibe, 8: Anschluss Sauggasleitung, 9: Anschluss Treibgasleitung, 10: Düsendichtung, 11: Anschluss Mischgasleitung

Abbildung 3-25: Konstruktionszeichnung des zweiten Injektor-Funktionsmuster

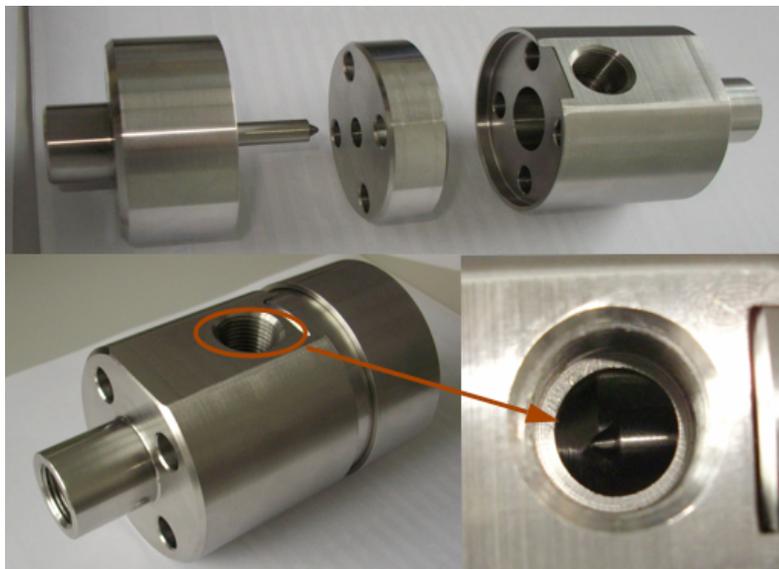


Abbildung 3-26: Zweites Injektor-Funktionsmuster (ohne Einschraub-Verbinder), unten rechts: Positionierung der Düse im Sauggasraum

Die Gasdichtheit wird wiederum über Glimmer-Dichtungen auf beiden Seiten der Lochscheibe hergestellt. Um sicherzustellen, dass die Propantemperatur unterhalb der Zersetzungsgrenze liegt (siehe Abbildung 3-24), wurde der Injektor so in der Ofenwand des CUTEC-Prüfstands positioniert, dass die Gastemperatur unterhalb von 600 °C liegt und gleichzeitig die Propan-Verweilzeit vor Eintritt in die Düse minimal ist.

Aufgrund der bei den mit dem ersten Funktionsmuster während der Heißmessung aufgetretenen Rußbildung mussten neue Düsen angefertigt werden. Dazu wurde die ursprüngliche Düsengeometrie vermessen und eine entsprechende Nachfertigung in Auftrag gegeben. Neben der 236 µm Düse wurden zwei weitere Durchmesser ($\pm 10\%$, 212 µm und 260 µm) gefertigt und in dem Injektor-Funktionsmuster untersucht.

3.3.3.1 Kalt-Versuche

Um die Vergleichbarkeit der Injektoren und der verwendeten Düsen zu prüfen wurden zunächst wieder Kaltgasversuche mit Propan als Treibgas und Stickstoff als Sauggas durchgeführt. In Abbildung 3-27 sind die Ergebnisse für beide Funktionsmuster dargestellt.

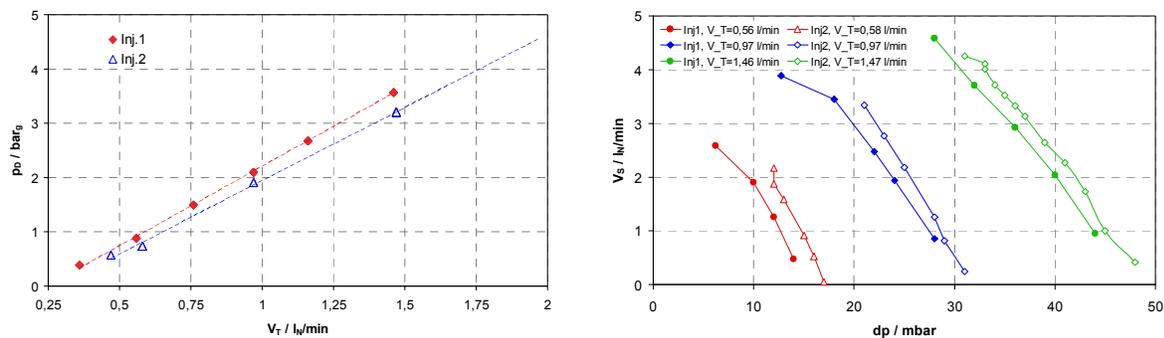


Abbildung 3-27: Vergleich des Treibgasdrucks in Abhängigkeit vom Treibgas-Durchsatz für Injektor-Funktionsmuster 1 und 2 (links) und der Injektor-Kennlinien (rechts), Düsendurchmesser 236 µm, Treibgas: Propan, Sauggas: Stickstoff

Beim Vergleich der resultierenden Düsenvordrücke fällt auf, dass bei den dargestellten Messungen trotz Verwendung gleicher Düsendurchmesser unterschiedliche Werte resultieren. Dies ist vermutlich auf geringe Abweichungen bei der Nachfertigung der 236 µm Düse zurückzuführen. Vergleicht man die Leistung der beiden Funktionsmuster zeigt sich trotz der geringeren Vordrücke eine geringfügig bessere Ansaugleistung des neuen Injektors. Die neue Konstruktion führte folglich zu einer geringen Leistungssteigerung im Vergleich zum ersten Funktionsmuster.

In Abbildung 3-28 sind Messungen des Saugdrucks in Abhängigkeit des Düsenvordrucks bzw. des Treibgas-Durchsatzes dargestellt. Dazu wurde die Rezirkulatleitung verschlossen (siehe Abbildung 3-21, S. 25). Man erkennt, dass die gemessenen Saugdrücke nur von dem jeweiligen Düsenvordruck abhängig sind und damit unabhängig von der verwendeten Treibgas-Art sind. Allerdings sind hohe Düsenvordrücke ($>4 \text{ bar}_a$ für 260 µm Düse) notwendig, um den erwarteten systemseitigen Gegendruck von ca. 50 mbar zu überwinden. Um diese Vordrücke zu realisieren wären Propan-Durchsätze von $> 1,5 \text{ l}_N/\text{min}$ erforderlich. Damit läge die dem System zugeführte chemische Energie aber deutlich über dem Auslegungspunkt (Propanzufuhr: $0,47 \text{ l}_N/\text{min}$), so dass Alternativen entwickelt wurden, um den Injektor trotzdem im Gesamtsystem betreiben zu können.

Dazu wurde vorgesehen, dem Injektor-Treibgas zusätzlich CO_2 und/oder H_2O zu zudosieren. Dies hat aus Systemsicht mehrere Vorteile:

- Erhöhung des Düsendrucks bei gleich bleibender Energiezufuhr zum Gesamtsystem.
- Simulation höherer Brennstoff-Nutzungsgrade der SOFC durch Erhöhung der H₂O- und CO₂-Anteile im Mischgasstrom.
- Verringerung der Rußbildungsgefahr in der Injektorzuführung.

Aus Abbildung 3-29 (unten rechts) kann entnommen werden, dass für die 260 mm Düse die Ergebnisse aus den CO₂-Versuchen direkt auf Propan als Treibgas übertragen werden können, da die erzielten Saugdrücke für Propan und CO₂ bei gegebenem Treibgas-Durchsatz nahezu identisch sind.

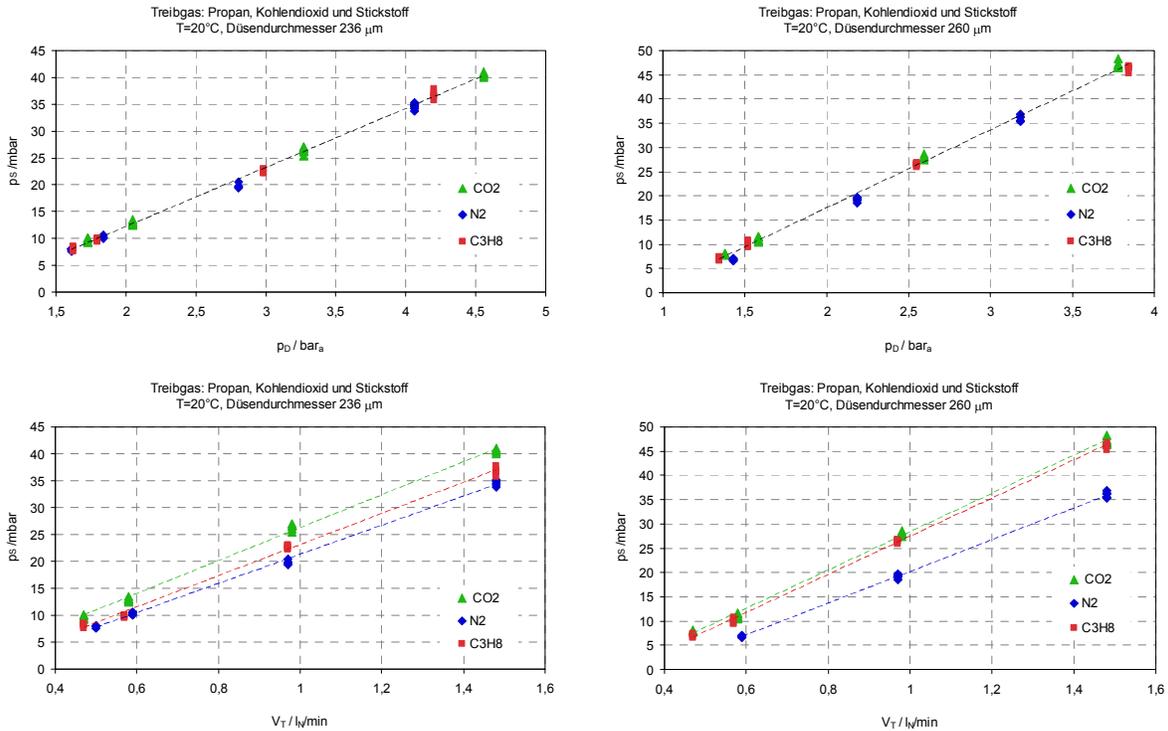


Abbildung 3-28: Saugdrücke in Abhängigkeit des Düsendrucks (oben) sowie des Treibgas-Durchsatzes (unten) für unterschiedliche Treibgase, Düse: 236 µm (links), 260 µm (rechts)

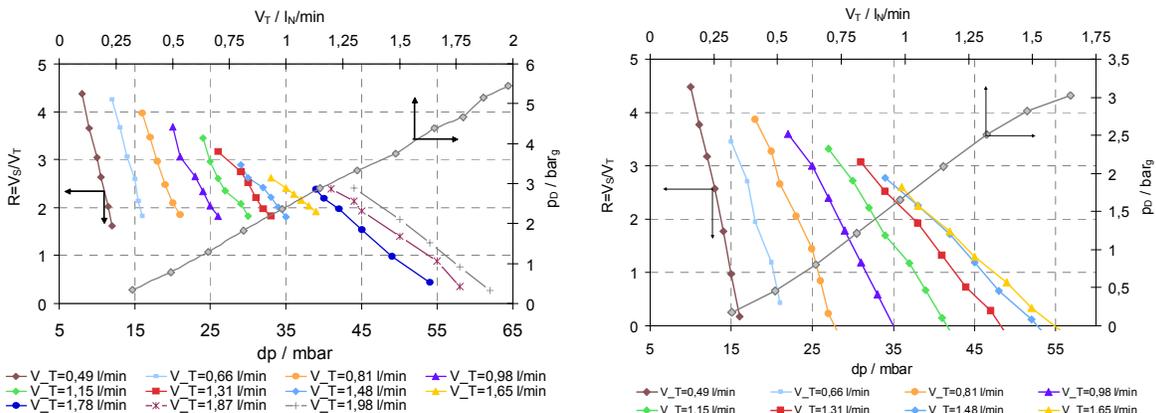


Abbildung 3-29: Gemessene Rezykulationsverhältnisse in Abhängigkeit des Gegendrucks sowie Treibgasdrücke in Abhängigkeit des Treibgas-Volumenstromes für unterschiedliche Düsendurchmesser, Treibgas: CO₂, links: Düse 236 µm, rechts: Düse 260 µm

Betrachtet man Kohlendioxid als Treibgas und erhöht den Volumenstrom, werden die Kennlinien-Steigungen geringer. Das bedeutet, dass zwar höhere systemseitige Druckverluste überwunden werden können, allerdings bei abnehmendem Rezykulationsverhältnis. In Abbildung 3-29 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

Es zeigt sich, dass der größere Düsendurchmesser hier vorteilhaft ist. Können mit der 236 μm Düse bei 1,15 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$ und einem Rezirkulationsverhältnis von $R = 3$ nur 25 mbar überwunden werden, so sind es bei der 260 μm Düse 29 mbar. Weiterhin ist der erforderliche Düsenvordruck bei Verwendung der größeren Düse deutlich geringer was für den Einsatz am Teststand vorteilhaft ist.

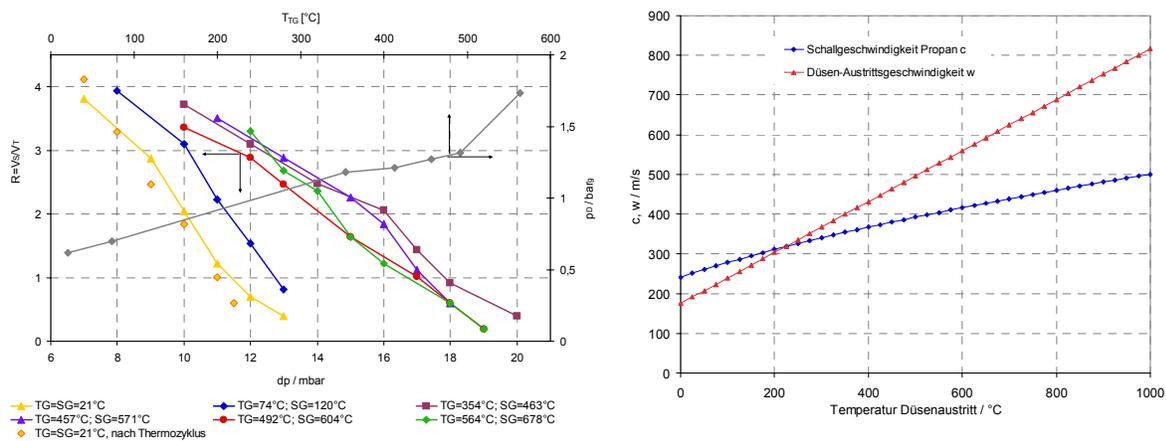
Zusammenfassend kann formuliert werden, dass:

- das zweite Funktionsmuster mit der neu gefertigten 236 μm Düse bei gleichem Düsendurchmesser eine etwas bessere Performance zeigt als der erste Funktionsmuster. Allerdings sind das Rezirkulationsverhältnis und der überwindbare Systemdruck weiterhin unterhalb der geforderten Werte für den Einsatz im Gesamtsystem.
- bei gleichem Düsenvordruck die Ansaugleistung gasunabhängig ist.
- der systembedingt vorgegebene Propanvolumenstrom (0,47 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$) als Treibstrahl nicht ausreicht, um die systemseitigen Gegendrücke zu überwinden und eine Ausweichlösung zum Betrieb des Injektors im Gesamtsystem unumgänglich ist.
- Treibströme ab 1,65 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$ einen Betrieb des Injektors im Gesamtsystem ermöglichen, da der Gegendruck von ca. 50 mbar ab diesem Treibgasvolumenstrom überwunden werden kann. Problematisch bleibt weiterhin das geforderte Rezirkulationsverhältnis.
- Düsendurchmesser von 236 μm keine bessere Performance als Düsendurchmesser von 260 μm zeigen. Der mögliche Treibgas-Durchsatz ist aufgrund der höheren Düsenvordrücke nicht so hoch wie bei der 260 μm Düse, um eine Verflüssigung des Propan zu verhindern. Deshalb ist die 260 μm Düse für die Heißgasmessungen und den Betrieb im Gesamtsystem zu bevorzugen.

3.3.3.2 Heiß-Versuche

Nach Abschluss der Kalt-Messungen wurden auch mit der überarbeiteten Injektor-Version Heiß-Versuche durchgeführt, als Treibgase wurden zunächst Stickstoff, später auch Propan und Kohlendioxid sowie eine Mischung aus Propan und Kohlendioxid eingesetzt. Als Sauggas kam wiederum Stickstoff zum Einsatz. Durch die Positionierung des Injektors im Randbereich des Ofens, konnte die Propan-Eintrittstemperatur deutlich gesenkt werden und so die Rußproblematik beim Einsatz von Propan weitestgehend umgangen werden. Bei einer Ofentemperatur von 850 $^{\circ}\text{C}$ stellt sich je nach Treibgasdurchsatz eine Treibgastemperatur von 400 bis 600 $^{\circ}\text{C}$ ein. In Abbildung 3-30 sind Kennlinien für unterschiedliche Gastemperaturen bei einem Treibgas-Durchsatz von 0,46 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$ C_3H_8 dargestellt. Neben den Kennlinien sind die Düsenvordrücke in Abhängigkeit der Treibgastemperatur dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Performance zunächst mit steigender Temperatur zunimmt, die Kennlinien ab 350 $^{\circ}\text{C}$ aber weitgehend zusammenfallen und kein weiterer Leistungsgewinn mehr zu verzeichnen ist. Dieses Verhalten konnte auch bei anderen Heißmessungen festgestellt werden. Da mit der Temperaturerhöhung auch eine Erhöhung der Düsenaustrittsgeschwindigkeit einhergeht (bei gleichem Treibgasdurchsatz), erreicht die Düsenströmung ab Temperaturen von ca. 230 $^{\circ}\text{C}$ den Bereich der Schallgeschwindigkeit (siehe Abbildung 3-30, rechts). Höhere Geschwindigkeiten sind mit zylindrischen Düsen nicht erreichbar, hierfür wären Laval-Düsen notwendig, die im Rahmen des Projektes aber nicht zur Verfügung standen und im Rahmen des vorgesehenen Nachfolgeprojektes eingesetzt werden sollen.

Nach den Heißmessungen wurde eine erneute Kennlinie bei Raumtemperatur aufgenommen, um zu überprüfen ob es durch den Thermozyklus zu einer Äderung des Injektorverhaltens kommt. Diese Kennlinie ist ebenfalls in Abbildung 3-30 (links) dargestellt, die Wiederholungsmessung liefert hier im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Ergebnisse.



**Abbildung 3-30: Rezirkulationsverhältnisse in Abhängigkeit des Gegendrucks für unterschiedliche Gastemperaturen, Treibgas: 0,46 l_N/min C₃H₈, Düse 236 μm (links)
Schallgeschwindigkeit und Düsenaustrittsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Gastemperatur, Treibgas: 0,46 l_N/min C₃H₈, Düse: 236 μm (rechts)**

Die überwindbaren Systemdrücke von ca. 16 mbar bei $R=1$ sind nach wie vor weit von den systemseitigen Anforderungen an die Injektor-Performance entfernt. Betrachtet man den Düsenvordruck, ist ein teilweiser Verschluss der Treibdüse für die Messung bei $564^\circ C$ am steil steigenden Vordruck erkennbar. Nach Demontage des Injektors wurden geringe Ablagerungen in der Düsen-Zuleitung und der Düsen Spitze festgestellt, deren Ursache nicht eindeutig geklärt werden konnte. Rußbildung sollte nach Abbildung 3-24 erst ab Temperaturen $>650^\circ C$ einsetzen, inwieweit die geänderten Verweilzeiten bzw. Materialien hier eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur bewirken, konnte im Rahmen der Arbeiten nicht geklärt werden.

Die bereits angedeutete Ausweichlösung für den Injektorbetrieb im Gesamtsystem beinhaltet einen Betrieb des Injektors mit CO_2 , um einerseits das Gesamtsystem mit dem Injektor betreiben zu können und andererseits die systemseitigen Randbedingungen zu erfüllen. Für die Düsendurchmesser 236 μm und 260 μm wurde das Verhalten mit reinem CO_2 und einer Mischung aus Propan und CO_2 als Treibgas untersucht. Der Propan-Durchsatz ist systembedingt auf 0,46 l_N/min festgelegt, die Menge an zugemischtem CO_2 ist durch den resultierenden Düsenvordruck limitiert, da Propan bei zu hohem Vordruck in die Flüssigphase übergeht. Dies führt zu Problemen mit den eingesetzten MFC, die nicht für die Dosierung von Flüssigkeiten verwendet werden können. Es konnten deshalb keine ausreichenden Mengen an CO_2 zu dem Basis-Treibstrahlstrom von 0,46 l_N/min Propan zudosiert werden, um einen Betriebspunkt zu erreichen der den Einsatz im Gesamtsystem erlaubt. Die Mischung aus Propan und CO_2 verhält sich aber hinsichtlich der Injektorcharakteristik analog zu CO_2 , wie in Abbildung 3-31 zu sehen ist. Dargestellt sind Messungen für 0,97 l_N/min Propan als Treibgas und eine Mischung aus 0,47 l_N/min Propan und 0,5 l_N/min CO_2 . Die Abweichungen liegen im Bereich der Messgenauigkeit und sind auch durch die leicht unterschiedlichen Treibgastemperaturen bedingt. Trotzdem kann festgehalten werden, dass das Injektorverhalten für Propan durch die Verwendung von CO_2 als Treibgas nachgestellt werden kann.

Die 236 μm Düse erlaubt eine Zumischung von maximal 0,5 l_N/min CO_2 , die 260 μm Düse erreichte bei einer Zumischung oberhalb 0,96 l_N/min kritische Vordrücke. Beide Varianten sind für das Gesamtsystem unzureichend, da für diese Betriebspunkte die systemseitigen Gegendrücke nicht überwunden werden.

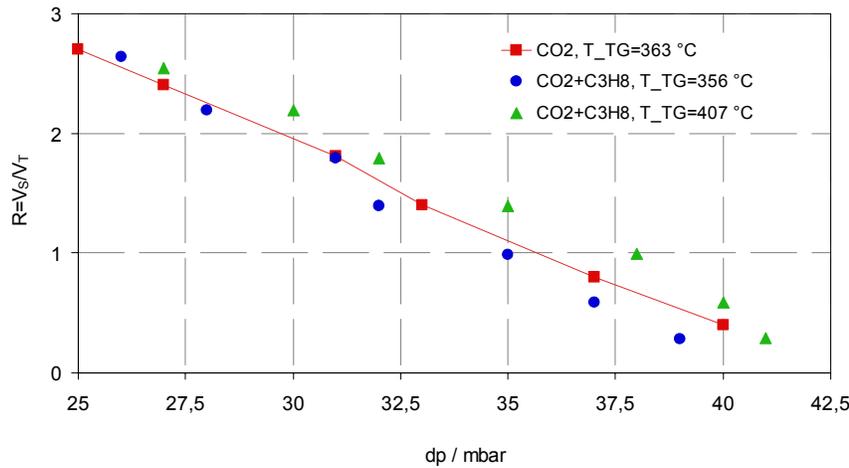


Abbildung 3-31: Gemessene Rezirkulationsverhältnisse in Abhängigkeit des Gegendrucks für unterschiedliche Treibgas-Zusammensetzungen, Düse 236 µm
 Treibgas: 0,97 l_N/min CO₂ bzw. 0,47 l_N/min C₃H₈+0,5 l_N/min CO₂

Um den Injektor dennoch zum Einsatz zu bringen wird als Treibgas ausschließlich Kohlendioxid eingesetzt und das Propan dem Reformier über eine separate Leitung zugeführt (siehe auch Abbildung 3-68). Hier gestatten Treibströme ab 1,65 l_N/min den Einsatz im AAGR-Betrieb. Nachfolgend sind die Ergebnisse für beide Düsendurchmesser dargestellt.

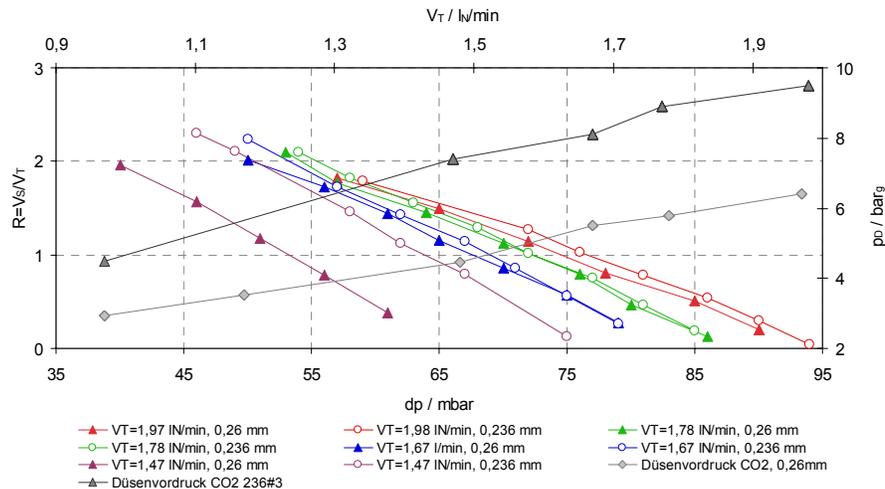


Abbildung 3-32: Gemessene Rezirkulationsverhältnisse in Abhängigkeit des Gegendrucks für unterschiedliche Düsendurchmesser (236 µm bzw. 260 µm) und Treibstrahl-Durchsätze
 Treibgas: CO₂, Ofentemperatur: 850 °C

Man erkennt, dass beide Düsen ab Treibstrahl-Durchsätzen von 1,65 l_N/min wiederum weitestgehend äquivalente Kennlinien liefern, gleichzeitig kann der Injektor ab diesem Treibstrahlvolumenstrom den Systemgegendruck von ca. 50 mbar überwinden. Die geforderten Rezirkulationsverhältnisse werden auch hier nicht erreicht. Der Einsatz noch größerer Treibströme erhöht zwar den überwindbaren Gegendruck, eine Steigerung der Ansaugleistung ist damit nicht erreichbar.

3.3.4 Zusammenfassung der Injektor-Versuche

- Die Heißgas-Rezirkulation mittels des Injektor-Prinzips konnte auch bei Betriebstemperatur erfolgreich demonstriert werden.
- Das geforderte Rezirkulationsverhältnis von 10,5 konnte nicht erreicht werden.
- Beim Übergang zum heißen Betrieb werden höhere Rezirkulationsverhältnisse bei gleichem Treibstrahl-Durchsatz erreicht. Es existiert eine Grenzgeschwindigkeit (Schallge-

schwindigkeit), eine weitere Temperatursteigerung führt bei Verwendung zylindrischer Düsen zu keiner weiteren Leistungssteigerung.

- Die Reproduzierbarkeit der Injektorergebnisse ist auch nach Thermozyklen gegeben.
- Für Propan als Treibgas ist sicherzustellen, dass die Gastemperatur vor der Düse unterhalb der Zersetzungstemperatur von Propan liegt. Diese wurde bei den vorliegenden Randbedingungen anhand gaschromatografischer Messungen zu ca. 650 °C bestimmt.
- Beim Betrieb des Injektors mit Propan-Durchsätzen, die den System-Randbedingungen entsprechen, sind die zu erwartenden Systemgedrücke nicht zu überwinden.
- Treibgas-Durchsätze oberhalb 1,67 l_N/min ermöglichen einen Betrieb des Injektors im Gesamtsystem, da die erwarteten systemseitigen Gegendrücke überwunden werden können.

Für den Betrieb des Injektors im Gesamtsystem ergeben sich folgende Konsequenzen aus den Injektor-Untersuchungen:

- Der Betrieb des Injektors im Gesamtsystem wird mit Kohlendioxid als Treibgas realisiert. Wasser und Propan werden dem Reformier direkt zugeführt.
- Aufgrund der geringeren Düsenvordrücke wird die 260 µm Düse verwendet.
- Der Einsatz von Kohlendioxid als Treibgas beinhaltet gleichzeitig die Simulation höherer Brennstoffnutzungsgrade der SOFC
- Berechnungen der Wasserzudosierung zum Propan müssen erfolgen, um das geforderte Rezirkulationsverhältnis von 10,5 abzubilden und damit einen rußfreien Reformierbetrieb zu gewährleisten.

Die durchgeführten Arbeiten haben weiteres Optimierungspotenzial für den Injektor aufgezeigt. Diese konnten im Rahmen des Projektes aus zeitlichen Gründen nicht weiter verfolgt werden, sollen aber in einem Nachfolgeantrag untersucht werden. Insbesondere sind hier zu nennen:

- Einsatz von Laval-Düsen, um Überschallströmung und damit höhere Rezirkulationsverhältnisse zu erreichen.
- Strömungssimulation zur Optimierung der Geometrien und Verringerung von Verlusten.
- Reduzierung der systemseitigen Anforderungen an den Injektor (insbesondere: höherer Brennstoffnutzungsgrad der SOFC durch Einsatz aktueller Stack-Generationen, Reduzierung des O/C_{Ref} -Verhältnis für rußfreien Reformierbetrieb, Absenkung der systemseitigen Gegendrücke durch Komponentenoptimierung).
- Einsatz von SOFC-Stacks höherer Leistung und damit Erhöhung des Treibstrahl-Durchsatzes.
- Verwendung alternativer Injektor- und Düsen-Materialien oder Beschichtung mit inerten Materialien, um höhere Treibgastemperaturen zu ermöglichen und gleichzeitig die Gefahr der Rußbildung zu minimieren.
- Untersuchungen zum Einfluss der Verweilzeit auf die Rußbildung in der Düsenzuleitung.

Erfolgt eine solche Weiterentwicklung des Injektors bei gleichzeitiger Reduzierung des Anforderungsprofils durch Optimierung des Reformiers und des SOFC-Stacks ist nach Einschätzung der Projektpartner eine technische Umsetzung des AAGR-Konzeptes mittels Heißgasinjektor realisierbar. Dies zeigt auch die zu Beginn durchgeführte Potenzialabschätzung (s. Kapitel 3.3.1, S22).

3.4 Arbeitspaket 4: Dynamische Modellierung

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Entwicklung eines dynamischen Systemprozessmodells, um

- den POX- und AAGR-Betrieb sowie deren Umschaltungen während des An- und Abfahrvorgangs zu simulieren,
- daraus Erkenntnisse über das transiente und kritische Systemverhalten zu ermitteln,

- geeignete Betriebsstrategien und Grundlagen für den Entwurf der Regelung abzuleiten und
- Optimierungspotenziale abzuleiten.

Als Simulationssoftware wurde das Programmpaket Matlab/Simulink der Firma Mathworks verwendet. Diese Software bietet die Möglichkeit, das Prozessmodell in ein Mikrokontroller-basiertes Matlab-Dspace-System zu übertragen und in eine Hardwareumgebung zu implementieren. Als Randbedingung galten ein am Projektanfang erstelltes R&I-Fließbild und die Ergebnisse der stationären Verfahrenssimulation im Abschnitt 3.1.1. Das Prozessmodell umfasst den SOFC-Stack, den Reformer, den Nachbrenner, den Injektor und die Umschalt- und Sicherheitsventile. Um die simulierten Szenarien und das tatsächlich am Prüfstand durchgeführte Vorgehen möglichst vergleichbar zu machen, wurde der im Abschnitt 3.1.1 dargestellte Zielkreislauf im nötigen Umfang an den realen Prüfstand angepasst. Dabei wurden

- der Wärmeaustausch der Systemkomponente SOFC und Reformer/Brenner-Reaktor mit der Ofenumgebung,
- eine separate Luft- und Propanzufuhr zum Nachbrenner und
- Propan, Dampf- und Kohlendioxidzudosierung oder Formiergas zum Reformer durch eine Bypassleitung im Modell

implementiert. Um verschiedene Regel- und Stellgrößen testen zu können, bietet die Modellstruktur eine gewisse Flexibilität bei der Wahl von Ein- und Ausgangsgrößen. Dazu gehören:

- SOFC-Modell mit einem vorgegebenen elektrischen Strom oder einer vorgegebener Zellspannung, beide Eingangsgrößen sind während der Simulation zeitlich variierbar.
- Ansaugvolumenstrom des Injektormodells ermittelt durch ein definiertes oder ein messwertbasiertes treibgasvolumenstromabhängiges Ansaugverhältnis, oder durch ein definiertes O/C-Verhältnis.
- Luftversorgung des Nachbrenners mit rezirkulierter Kathodenabluft oder mit separat zugeführter frischer Luft.

Unbekannte Einflussgrößen wie z.B. Druckverluste und Verzögerung durch Rohrkrümmungen wurden vernachlässigt. Parallel zu der Modellerweiterung auf der Systemebene wurden Prozessmodelle einzelner Komponenten anhand der im Projektverlauf gewonnenen Messdaten validiert. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der komplexe Reformierungsvorgang, bestehend aus POX- als auch aus AAGR-Betrieb mit einem O/C-Verhältnis von 1 bis 2,5, kann durch ein vereinfachtes Reaktionssystem in guter Näherung simuliert werden. Nur bei Gaskomponenten (hier CH_4 oder CO_2) mit geringer Konzentration ($<3 \text{ mol-}\%$) wurden größere relative Abweichung gegenüber den Messwerten festgestellt. Mit zunehmendem absolutem Anteil ($>6 \text{ mol-}\%$) senkt die relative Abweichung deutlich ab. Diese Abweichungen lassen sich auf die begrenzte Auflösung der Gasanalytik oder die nicht berücksichtigte geringfügige Rußbildung bei der Stoffmengenbilanzierung zurückführen. Solange die absoluten Mengen der oben genannten Gase gering sind, ist die Auswirkung der relativ großen Fehler auf die Massen- und Energiebilanz vernachlässigbar. Die simulierte Reformatgastemperatur von ca. $750 \text{ }^\circ\text{C}$ beim AAGR-Betrieb wich um bis $-52 \text{ }^\circ\text{C}$ vom Messwert ($802 \text{ }^\circ\text{C}$) ab. Diese Abweichung entstand vermutlich durch die nicht berücksichtigte örtliche Temperaturverteilung sowie Wärmeleitung in der komplexen Wabenstruktur, mit der die Reaktionszone befüllt war. Eine numerische Auflösung dieser Reaktionszone war wegen der begrenzten Bearbeitungszeit im Rahmen dieses Projekts nicht vorgesehen, empfiehlt sich jedoch bei der künftigen Weiterarbeit.
- Die Parameteranpassung für das SOFC-Modell wurde mit Hilfe der gemessenen Strom-Spannungskennlinien (Abbildung 3-6) durchgeführt. Als anzupassende Größen wurden die Kontaktwiderstände und die unbekannt geometrischen Größen ausgewählt. Die re-

lativen Abweichungen der elektrischen Leistung lassen sich unterhalb 2,5 % (-5 bis +10 W bzgl. 380 bis 420 W) begrenzen. Für die aus Sicherheitsgründen nicht experimentell durchgeführten Betriebsszenarien mit stark variierten Brenngaszusammensetzungen und Durchsätzen ist eine ausreichende Simulationsqualität für die Anforderung einer ersten Reglerauslegung zu erwarten.

- Ein Lastprofil des Injektors wurde ermittelt. Dabei wurden die erforderlichen Ansaugverhältnisse des Injektors zur Gewährleistung eines O/C_{Ref} -Verhältnisses von 2,5 bei verschiedenen Treibgasvolumenströmen (Propan) dargestellt. Für dieses O/C_{Ref} -Verhältnis genügt ein Ansaugverhältnis von $R = 10,5$ (entspricht ca. 60 % des gesamten Anodenabgases) im idealen AAGR-Normbetrieb (siehe Abbildung 3-16). Die experimentell erreichten Werte müssen vervierfacht werden, um dieses hohe Ansaugverhältnis bei $0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ Treibgas zu erreichen. Die technische Umsetzung fordert künftig den Einsatz eines Überschall-Injektors und die Minimierung der Druckverluste. Die Ansaugleistung bei niedrigerem Treibgasdurchsatz ($<0,46 \text{ l}_N/\text{min}$) ist trotz der Hardwareverbesserung zu gering und fordert zusätzliche Maßnahmen, für die einige Vorschläge in den kommenden Abschnitten erläutert werden.
- Eine Betriebsstrategie für den Umschaltvorgang wurde entwickelt. Die Umschaltung mit einem konstanten POX-Luftverhältnis von $\lambda = 0,3$ (entspricht $O/C = 1$) bezogen auf den Bypass-Propanstrom (gleichzeitiges Ausschalten von Luft und Propan) führt zum schnellsten Anstieg des O/C_{Ref} -Verhältnisses auf 2,5. Mit einer gleichzeitigen Zellspannungsrampe ist eine konstante Stackleistung während der Umschaltung erreichbar.
- Die Simulation mit Wasserdampf- und Kohlendioxidzudosierung zur Kompensation der Injektorleistung zeigte, dass mit einem O/C_{Ref} -Verhältnis von 2,5 eine erhöhte Sicherheit gegen Rußbildung erreicht werden kann. Allerdings führte diese Maßnahme zu einem insgesamt geringeren Anodeneingangsstrom und damit zu einer Leistungseinbuße um ca. 60 bis 100 W (je nach Verhältnis Recyclestrom zu Zudosierung). Diese Leistungseinbuße entspricht, bezogen auf den unteren Heizwert des eingesetzten Propans ($0,46 \text{ l}_N/\text{min}$), einer Wirkungsgradminderung um 9 – 14 Prozentpunkte. Ursache für die Leistungseinbuße sind die restlichen Mengen an H_2 und CO im Anodenabgas, die im AAGR-Betrieb rezirkuliert werden und in der zudosierten Gasmischung fehlen. Deshalb sollte diese Maßnahme nur auf den Umschaltvorgang vom POX- in den AAGR-Betrieb beschränkt werden.
- Transiente Simulationen der Umschaltvorgänge vom POX- auf AAGR-Betrieb mit den in Abbildung 3-16 gezeigten Betriebsparametern zeigten keine Überhitzungen ($> 950 \text{ }^\circ\text{C}$). Eine von den oben genannten Parametern abweichende Kathodenluftzufuhr von ca. $120 \text{ l}_N/\text{min}$ bei $774 \text{ }^\circ\text{C}$ (Luftverhältnis $\lambda_{\text{SOFC}} = 15,8$ bei POX und $\lambda_{\text{SOFC}} = 13,2$ bei AAGR) anstelle des ausgelegten $\lambda_{\text{SOFC}} = 4$ bei Raumtemperatur wurde bei der Simulation angenommen. Die Simulation mit der nicht isolierten SOFC zeigte einen geringfügigen Wärmeverlust von ca. 2,5 W durch Strahlung in die Ofenumgebung. Um die Stacktemperatur bei einer Stackleistung von ca. $384 \text{ W}_{\text{el}}$ auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ herunter zu regeln, würde ein noch höheres Kathodenluftverhältnis bis $\lambda_{\text{SOFC}} = 20$ benötigt. Durch die Strahlung vom Ofen auf die nicht isolierte Reformeraußenwand erfolgte eine Wärmezufuhr von ca. 160 W zugunsten der endothermen Reformierung. Diese elektrische Wärmeleistung lieferte einen wesentlichen Beitrag bezüglich der gesamten Wärmezufuhr von ca. 220 W zum Reformatgas. Diese Hilfsenergie sollte künftig komplett durch Abwärme abgedeckt werden.
- Die Prognose aus der Simulation der stationären Betriebspunkte des AAGR-Systems ergaben eine elektrische Leistung von ca. 319 W mit $0,93 \text{ l}_N/\text{min}$ Propan beim POX-Betrieb und ca. 384 W beim AAGR-Betrieb mit $0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ Propan (die Rezirkulationsrate $R = 10,5$ entspricht einer Rückführung von 60 % des gesamten Anodenabgases). Der System-Wirkungsgrad bezogen auf den unteren Heizwert des Propans steigt von ca. 23 % beim POX-Betrieb auf ca. 54 % beim AAGR-Betrieb mit einer konstanten Zellspannung von 0,7 V. Damit wurde die im Antrag erwartete Wirkungsgradsteigerung durch

AAGR rechnerisch nachgewiesen. Am Prüfstand wurde ein AAGR-Betrieb mit CO₂ als Treibgas betrieben. Der erzielte Wirkungsgrad lag bei ca. 40 %. Der niedrige Wirkungsgrad wird dadurch verursacht, dass weniger unverbrauchtes Brenngas rezirkuliert wird.

In den folgenden Abschnitten sind die einzelnen Ergebnisse detailliert dargestellt.

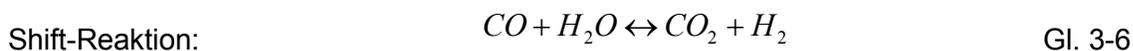
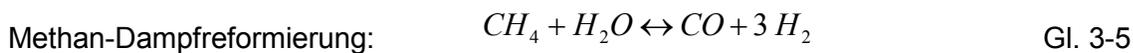
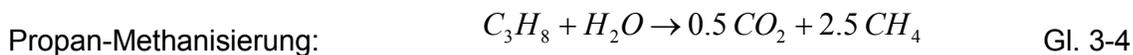
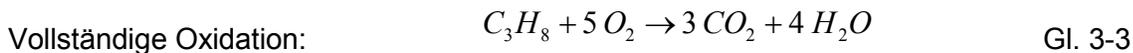
3.4.1 Reformersmodell

Bei der Modellierung des Reformers stellte sich die Herausforderung, den POX- und AAGR-Betrieb in nur einem chemischen Modell zu erfassen, um eine kontinuierliche Umschaltung zwischen beiden chemischen Vorgängen simulieren zu können. Dazu wurden zunächst die folgenden Modellannahmen getroffen:

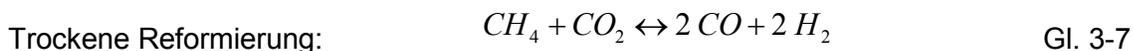
- Im Reformatgas befinden sich ausschließlich H₂, CO, CH₄, H₂O, CO₂ und N₂, dessen molare Zusammensetzung berechnet werden soll.
- Die Gaszusammensetzungen entsprechen dem chemischen Gleichgewicht, das der transienten Gastemperaturänderung quasistationär (unverzöglich) folgt und sich unverzüglich neu einstellt.

Beide Modellannahmen wurden durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen bei O/C_{Ref}-Verhältnissen zwischen 1 und 2,5 bestätigt. Der Reformer wurde als ein ideal durchmischter Rührkessel modelliert, in dem keine örtliche Verteilung der Gastemperatur und Konzentration berücksichtigt wurde. Dieser Ansatz ist geeignet für eine echtzeitnahe Rechengeschwindigkeit der dynamischen Simulation auf Systemebene.

Das angenommene Reaktionssystem besteht aus vier Reaktionsgleichungen, dessen stöchiometrische Koeffizienten linear unabhängig sind. N₂ wurde als Inertgas betrachtet:



Eine weitere wichtige Reaktion des Gesamtsystems, nämlich die:



ist durch eine lineare Kombination der Methan-Dampfreformierung (Gl. 3-5) und der Shift-Reaktion (Gl. 3-6) bereits erfasst.

Mit der Stoffmengen- und Massenbilanz bzw. dem Massenwirkungsgesetz der Methanreformierung und der Shift-Reaktion im Gleichgewichtszustand lassen sich die gesuchten Konzentrationen implizit durch iterative Rechenverfahren lösen. In Abbildung 3-33 werden die Simulationsergebnisse des POX-Betriebes des Matlab-Modells mit der stationären Aspen-Simulation des Projektpartners ZBT verglichen.

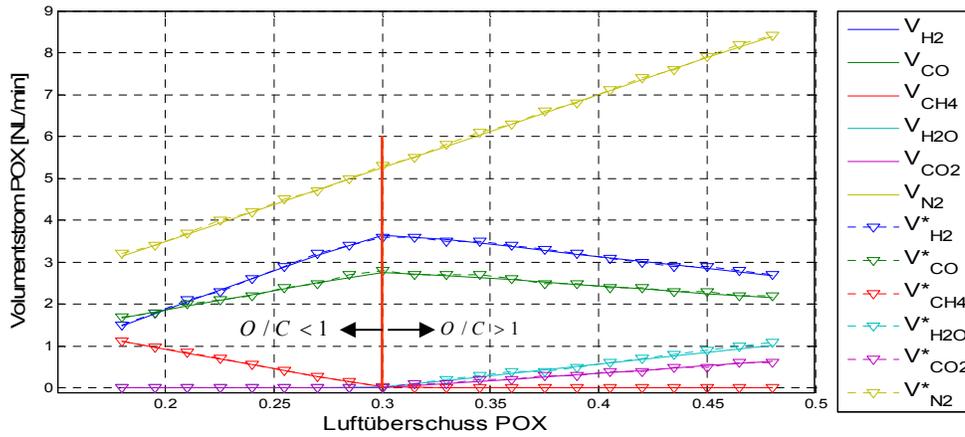


Abbildung 3-33: Vergleich der Volumenströme im POX-Betrieb bei 900°C, V*: Aspen-Simulation, V: Matlab-Simulation

Die Qualität der Ergebnisse durch das vereinfachte Reaktionssystem konnte durch die chemie- und verfahrenstechnische Simulationssoftware „Aspen-Plus“ nachgewiesen werden. In Abbildung 3-33 sowie in Tabelle 3-4 werden die Simulationen untereinander und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Fall: POX	ZBT-Parameter		ZBT-Aspen	ZBT-Messwerte	IWBT-Matlab	rel. Fehler [%] Matlab/Messwerte
O/C = 1,000	Eintritt			Austritt		
T_Ref [K]	1123	T_Refa [K]	1073	1089	1089	--
p_Ref [Pa]	101300	p_Refa [Pa]	101300	101300	101300	--
nH2 [mol/s]	0	xH2 [mol/mol]	0,3080	0,3074	0,3043	1,0154%
nCO [mol/s]	0	xCO [mol/mol]	0,2336	0,2286	0,2316	1,2922%
nC3H8 [mol/s]	0,00069	xC3H8 [mol/mol]	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000%
nCH4 [mol/s]	0	xCH4 [mol/mol]	0,0047	0,0071	0,0069	2,1098%
nH2O [mol/s]	0	xH2O (getro) [mol/mol]			0,0056	--
nCO2 [mol/s]	0	xCO2 [mol/mol]	0,0019	0,0031	0,0030	2,7317%
nN2 [mol/s]	0,00389357	xN2 [mol/mol]	0,4518	0,4538	--	--
nO2 [mol/s]	0,001035	xO2 [mol/mol]	0,0000	0,0000	--	--

Tabelle 3-3: Vergleich der Gaszusammensetzungen im POX-Betrieb a) stationäre Aspen-Plus-Simulation (ZBT-Aspen), b) Reformermessungen (ZBT-Messwerte) und c) Matlab-Simulation (IWBT-Matlab), O/C = 1 entspricht einem Luftverhältnis λ = 0,3 beim POX-Betrieb.

Fall: A03_1	ZBT-Parameter		ZBT-Aspen	ZBT-Messwerte	IWBT-Matlab	rel. Fehler [%] Matlab/Messwerte
O/C_Ref = 1,016	Eintritt			Austritt		
T_Ref [K]	1123	T_Refa [K]	1089	1089	1089	--
p_Ref [Pa]	101300	p_Refa [Pa]	101300	101300	101300	--
nH2 [mol/s]	0,000527778	xH2 [mol/mol]	0,5480	0,5430	0,5482	0,9656%
nCO [mol/s]	0,000402778	xCO [mol/mol]	0,4210	0,4070	0,4206	3,3365%
nC3H8 [mol/s]	0,000341667	xC3H8 [mol/mol]	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000%
nCH4 [mol/s]	0	xCH4 [mol/mol]	0,0203	0,0150	0,0204	36,1606%
nH2O [mol/s]	0,0006	xH2O (getro) [mol/mol]			0,0301	--
nCO2 [mol/s]	0,000441667	xCO2 [mol/mol]	0,0104	0,0270	0,0108	60,1740%
nN2 [mol/s]	0	xN2 [mol/mol]	0,0000	0,0000	--	--
nO2 [mol/s]	0	xO2 [mol/mol]	0,0000	0,0000	--	--

Fall: A01_1	ZBT-Parameter		ZBT-Aspen	ZBT-Messwerte	IWBT-Matlab	rel. Fehler [%] Matlab/Messwerte
O/C_Ref = 1,255	Eintritt			Austritt		
T_Refe [K]	1123	T_Refa [K]	1095	1095	1095	--
p_Refe [Pa]	101300	p_Refa [Pa]	101300	101300	101300	--
nH2 [mol/s]	0,000638889	xH2 [mol/mol]	0,5500	0,5470	0,5504	0,6213%
nCO [mol/s]	0,000486111	xCO [mol/mol]	0,4170	0,4080	0,4158	1,9042%
nC3H8 [mol/s]	0,000341667	xC3H8 [mol/mol]	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000%
nCH4 [mol/s]	0	xCH4 [mol/mol]	0,0064	0,0130	0,0065	50,2549%
nH2O [mol/s]	0,000738889	xH2O (getro) [mol/mol]			0,0788	--
nCO2 [mol/s]	0,000547222	xCO2 [mol/mol]	0,0264	0,0290	0,0274	5,6372%
nN2 [mol/s]	0	xN2 [mol/mol]	--	--	--	--
nO2 [mol/s]	0	xO2 [mol/mol]	--	--	--	--

Fall: A10		ZBT-Parameter		ZBT-Aspen	ZBT-Messwerte	IWBT-Matlab	rel.Fehler [%] Matlab/Messwerte
O/C Ref = 1,692		Eintritt	Austritt				
T_Ref [K]	1123	T_Refa [K]	1023	1023	1023		--
p_Ref [Pa]	101300	p_Refa [Pa]	101300	101300	101300	101300	--
nH2 [mol/s]	0,000700893	xH2 [mol/mol]	0,5260	0,5190	0,5331		2,7178%
nCO [mol/s]	0,000516369	xCO [mol/mol]	0,3870	0,3800	0,3971		4,4927%
nC3H8 [mol/s]	0,000341667	xC3H8 [mol/mol]	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000%
nCH4 [mol/s]	0	xCH4 [mol/mol]	0,0012	0,0110	0,0038		65,6056%
nH2O [mol/s]	0,000985863	xH2O (getro) [mol/mol]			0,1697		--
nCO2 [mol/s]	0,000748512	xCO2 [mol/mol]	0,0750	0,0710	0,0660		6,9871%
nN2 [mol/s]	0	xN2 [mol/mol]	0,0000	0,0000			--
nO2 [mol/s]	0	xO2 [mol/mol]	0,0000	0,0000			--
Fall: A04_1		ZBT-Parameter		ZBT-Aspen	ZBT-Messwerte	IWBT-Matlab	rel.Fehler [%] Matlab/Messwerte
O/C Ref = 2,382		Eintritt	Austritt				
T_Ref [K]	1123	T_Refa [K]	1079	1079	1079		--
p_Ref [Pa]	101300	p_Refa [Pa]	101300	101300	101300	101300	--
nH2 [mol/s]	0,000663889	xH2 [mol/mol]	0,5032	0,5050	0,5046		0,0726%
nCO [mol/s]	0,000511111	xCO [mol/mol]	0,3781	0,3640	0,3738		2,6843%
nC3H8 [mol/s]	0,000341667	xC3H8 [mol/mol]	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000%
nCH4 [mol/s]	0	xCH4 [mol/mol]	0,0012	0,0020	0,0012		38,5028%
nH2O [mol/s]	0,001402778	xH2O (getro) [mol/mol]			0,2903		--
nCO2 [mol/s]	0,001038889	xCO2 [mol/mol]	0,1175	0,1210	0,1204		0,5240%
nN2 [mol/s]	0	xN2 [mol/mol]	0,0000	0,0000			--
nO2 [mol/s]	0	xO2 [mol/mol]	0,0000	0,0000			--

Tabelle 3-4: Vergleich der Gaszusammensetzungen im thermodynamischen GGW bei verschiedenen O/C_{Ref}-Verhältnissen. O/C_{Ref} berechnet nach Gl. 3-1

Im AAGR-Betrieb wurden bei CO₂ und CH₄ größere relative Abweichungen (bis +60 %) festgestellt. Diese Abweichungen traten lediglich auf, wenn die absoluten Anteile der betroffenen Gase in der Gasmischung kleiner als 3 mol-% (für CO₂ ≤ 1 mol-%) waren. Mit zunehmendem O/C_{Ref}-Verhältnis steigt der absolute Anteil von CO₂ durch mehr Rezirkulation und sinkt dessen relative Abweichung deutlich. Im Vergleich dazu zeigt CH₄ eine umgekehrte Tendenz. Bei allen aufgelisteten Versuchen wurde mehr oder weniger starke Rußbildung festgestellt. Dieser im Modell nicht quantitativ beschriebene Vorgang betrifft laut gefundener Literatur sowohl CO₂ als auch CH₄ auf die folgende Weise:



Durch diese Reaktionen lässt sich erklären, warum die Vernachlässigung dieses Vorgangs bei der entsprechenden Betriebstemperatur > 650 °C dazu führt, dass der berechnete CH₄-Anteil höher als der Messwert liegt. Der absolute Anteil von CH₄ im AAGR-Betrieb mit ausreichendem O/C_{Ref}-Verhältnis (>2,5) ist jedoch so gering, dass dessen relative Abweichung keine nennenswerten Folgen mehr auf das Temperaturverhalten aufweist. Beim gemessenen POX-Betriebspunkt (O/C = 1) kam trotz stärkerer Rußbildung keine große Abweichung zwischen Mess- und Simulationsergebnis vor. Eine Erklärung dieses Ergebnisses erfordert spezielle Messungen und eine detailliertere Simulation des Rußbildungsvorgangs, der im Rahmen einer Folgearbeit thematisiert werden sollte. Für die vorliegende Untersuchung wurde ein O/C_{Ref}-Verhältnis von 2,5 nach Gl. 3.1 als hinreichend vorbeugende Maßnahme zur Vermeidung der Rußbildung verwendet. Um diese Größe auch während der Umschaltung von POX- auf AAGR-Betrieb darstellen bzw. überwachen zu können, wurde Gleichung 3-10 im dynamischen Modell ergänzt:

$$\frac{O}{C}_{\text{Ref, Umschaltung}} = \frac{\dot{n}_{H_2O, \text{eintritt}} + \dot{n}_{CO_2, \text{eintritt}} + \alpha \cdot \dot{n}_{O_2, \text{eintritt}}}{3\dot{n}_{C_3H_8, \text{eintritt}}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

Ein Gewichtungsfaktor α wird eingeführt um zu beschreiben, wie die Sauerstoffkonzentration das O/C_{Ref} effektiv beeinflusst. Es wird $\alpha = 2$ angenommen, so dass das Luftverhältnis $\lambda = 0,3$ beim POX-Betrieb ein O/C_{Ref} von 1 ergibt. Bei reinem AAGR-Betrieb ohne O_2 -Zufuhr ergeben beide Formeln den gleichen Wert. Mit dieser Formel wird auch das O/C_{Ref} -Verhältnis in der autothermen Umschaltphase beschrieben. Sollte ein O/C_{Ref} -Verhältnis von 2,5 nach der Gl. 3-10 ebenfalls eine hinreichende Bedingung für die Rußvermeidung darstellen, kann das O/C_{Ref} -Verhältnis in der Zukunft durch die POX-Luft gesteuert werden. Die Auswirkung der O/C_{Ref} -Steuerung durch POX-Luft wird durch eine Fallstudie im Abschnitt 3.4.5 im Detail diskutiert.

3.4.2 SOFC-Stackmodell

Beim SOFC-Modell wurden das transiente Verhalten der Gas- und Wandtemperaturen und die molaren Gaskonzentrationen auf der Anoden- und Kathodenseite berücksichtigt. Die MEA-Struktur, Bipolarplatten sowie Grundplatten wurden als eine konzentrierte Feststoffphase betrachtet, in denen eine homogene Temperaturverteilung angenommen wurde. Die Temperatur wird auch für die Berechnung der Strahlung zwischen Stack-Oberfläche und Ofen verwendet. Die gesamte Wärmekapazität wurde nach Massenanteilen der einzelnen Feststoffschichten gewichtet. Die folgenden Reaktionen werden als kinetisch kontrollierte Vorgänge berücksichtigt:

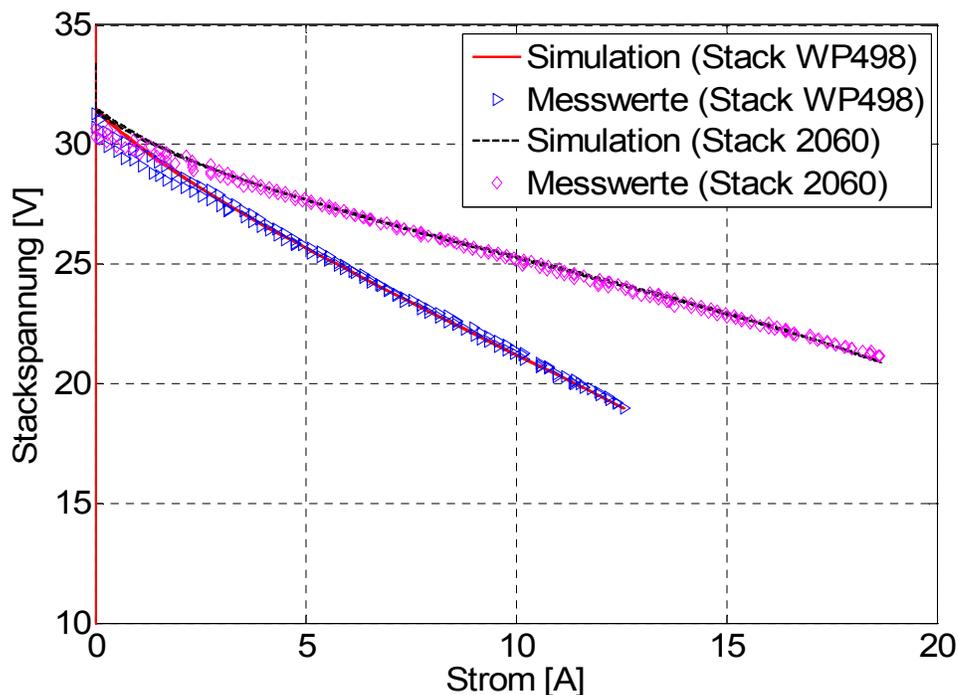


Abbildung 3-34: U-I-Kennlinie des Stackmodells nach Anpassung an die gemessene Stack-Kennlinie

Der Schwerpunkt des SOFC-Modells liegt in der Abbildung der charakteristischen Stack-Kennlinie (U-I-Kennlinie). Die Modellanpassung erfolgte durch Abgleich mit den experimentell ermittelten Kennlinien. Im Laufe des Projektes wurde zwei relativ unterschiedliche Kennlinien von Stacks derselben Baureihe Mk100 aufgenommen (gekennzeichnet als WP498 und 2060). Aufgrund der deutlich besseren Leistung des Stacks 2060 wurde dessen Kennlinie für die endgültige Modellanpassung verwendet.

Nach der Anpassung kann das Modell die gemessene U-I-Kennlinie mit hoher Genauigkeit wiedergeben. In der Abbildung 3-43 ist ein Vergleich der Simulationen mit den Messwerten für zwei eingesetzte Stacks nach der jeweiligen stackspezifischen Modellanpassung dargestellt.

Zur Berechnung des Ohmschen Widerstandes wurde eine „Sandwich“-Zellenstruktur angenommen, die auf ähnliche Weise von Rechenauer in [4] verwendet wurde. Das Modell des IWBT unterscheidet sich von [4] dadurch, dass der Querstromfluss in x-Richtung entlang der Bipolarplatte und der Kathodenschicht berücksichtigt ist. Darüber hinaus ist Nickelschaum zwischen der Anode und der Bipolarplatte eingebaut. Da keine öffentlich zugänglichen Literaturwerte über dieses Füllmaterial gefunden wurden, wurde angenommen, dass dieses Material die gleiche elektrische Leitfähigkeit und Porosität wie das Anodenmaterial hat. In Abbildung 3-35 ist die angenommene Zellstruktur dargestellt. Jede Zelle besteht aus mehreren Sektoren, die in x-Richtung „parallel“ geschaltet sind. In dem gestrichelten Kasten ist ein solcher Sektor dargestellt. Der äquivalente Stromkreis eines Sektors ist rechts dargestellt. Die Anzahl der Sektoren ist gleich der Anzahl der Kathodengaskanäle z_{SOFC} .

Die Widerstände in z-Richtung von Kathode, Elektrolyt und Bipolarplatte lassen sich durch die folgenden Formeln bestimmen:

$$R_{i,z} = \frac{1}{z_{SOFC}} \cdot \frac{\delta_i}{\sigma_i \cdot A_i} = \frac{1}{z_{SOFC}} \cdot \frac{\delta_i}{\sigma_i(T_{SOFC}) \cdot \frac{A_{act}}{z_{SOFC}}} = \frac{\delta_i}{\sigma_i(T_{SOFC}) \cdot A_{act}} \quad [\text{Ohm}] \quad i = 1,3,4 \quad \text{Gl. 3-15}$$

Bei der effektiven Fläche des Schaummaterials wird zusätzlich die Porosität p berücksichtigt:

$$R_{i,z} = \frac{\delta_i}{\sigma_i(T_{SOFC}) \cdot A_{act} \cdot p} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Die effektive Durchflussfläche A_{eff} in den Stegen für Stromfluss in z-Richtung beträgt

$$A_{eff} = A_{act} \cdot \frac{b_{Steg}}{b_{Steg} + b_{ca}} \quad \text{Für die Stege gilt:}$$

$$R_{2,z} = \frac{\delta_i}{\sigma_i(T_{SOFC}) \cdot A_{act} \cdot \frac{1}{1 + b_{ca}/b_{Steg}}} \quad \text{Gl. 3-17}$$

Die Widerstände in der Kathodenschicht und der Bipolarplatte in x-Richtung berechnen sich wie folgt:

$$R_{i,x} = \frac{1}{z_{SOFC}} \cdot \frac{\delta_i}{\sigma_i \cdot A_i} = \frac{1}{z_{SOFC}} \cdot \frac{(b_{Steg} + b_{ca})/2}{\sigma_i(T_{SOFC}) \cdot A_{i,x}} \quad i = 1,3 \quad \text{Gl. 3-18}$$

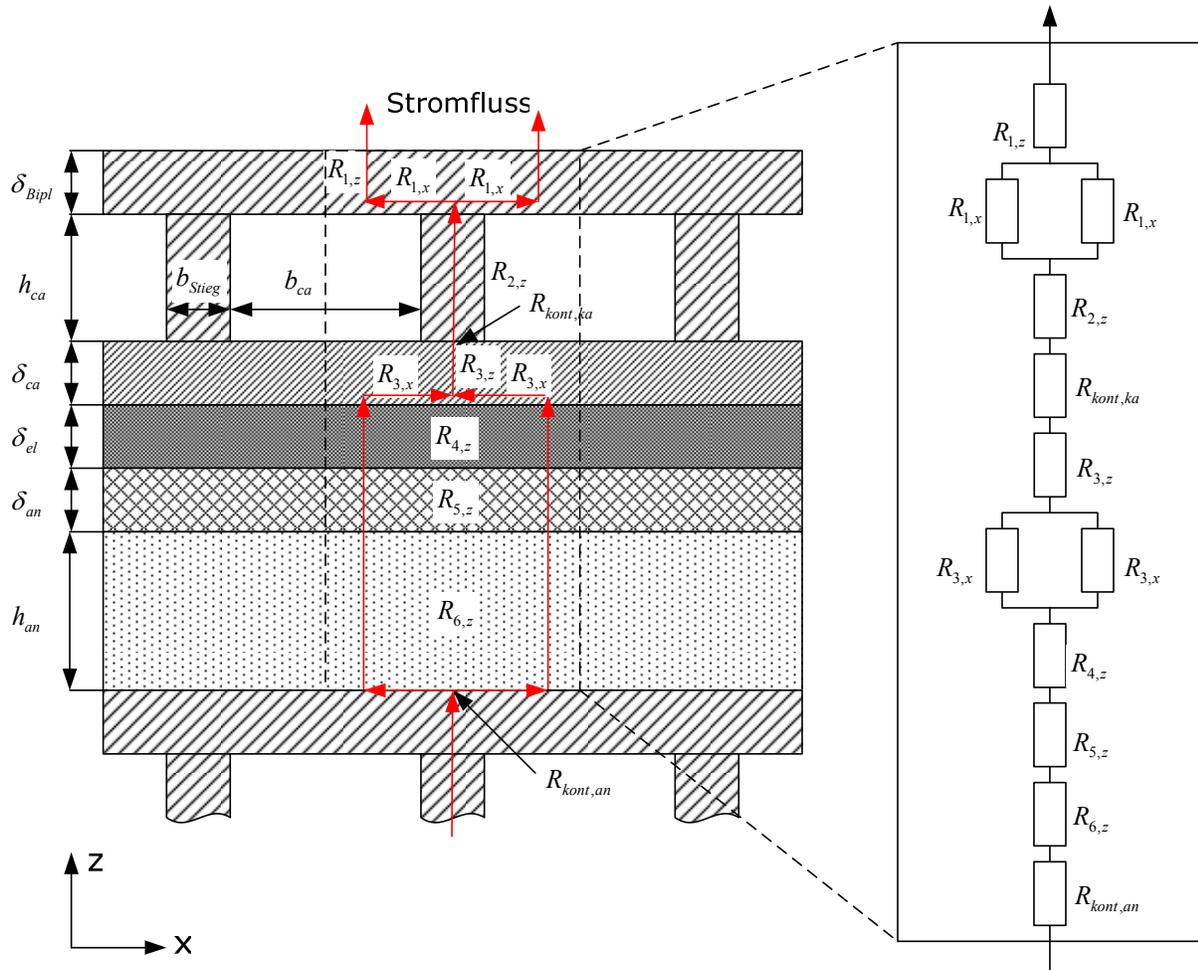


Abbildung 3-35: Grafisches Modell der Ohmschen Widerstände in einer SOFC-Zelle (1- Bipolarplatte, 2- Stieg, 3- Kathode, 4- Elektrolyt, 5- Anode, 6-Ni-Schaum)

Die Schichtdicke δ_i und die aktive Fläche A_{act} stellen für die Widerstände in z-Richtung (Anode, Kathode, Elektrolyt, Bipolarplatte und Nickelschaum) zwei wichtige geometrische Parameter dar. Da sich der Widerstand des Elektrolyten (Größenordnung $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}^2$) im Vergleich zu den anderen Widerständen (Größenordnung 10^{-10} bis $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}^2$) maßgeblich auf die Spannung auswirkt, wird die Schichtdicke δ_{el} des Elektrolyten als anzupassender Parameter ausgewählt. Der Wert für die aktive Fläche $A_{act} = 0,0081 \text{ m}^2$ wurde dem Produktdatenblatt von Staxera für die Stackbaureihe MK100 entnommen. Für die Widerstände in x-Richtung ist die Anzahl der Kathodenkanäle in einer Zellenebene maßgeblich und wurde als Anpassungsparameter ausgewählt. Diese Anzahl ist bisher nicht bekannt und stellt daher einen freien Parameter dar, der für die Anpassung der x-Richtung verwendet wird. Die Kontaktwiderstände sind bisher auch nicht bekannt und werden ebenfalls als freie Anpassungsparameter ausgewählt. Die Anzahl der Fitparameter lässt sich somit auf zwei geometrische Größen und zwei Widerstände eingrenzen. Die Parameter nach der Anpassung für den Stack 2060 sind in der Tabelle 3-5 angegeben.

Die Stoffdaten für Kathode, Anode, Elektrolyt und Bipolarplatte sind [5] entnommen. Die angepassten geometrischen Parameter sowie die Kontaktwiderstände können stark von den realen Werten abweichen. Wegen der begrenzten Projektzeit und aus Geheimhaltungsgrün-

den konnte bisher keine kritische Überprüfung dieser Parameter erfolgen. Eine weitere Anpassung mit möglichst realen Parametern ist im Rahmen einer Folgearbeit zu empfehlen.

Anpassungsparameter	Einheit	Stack 2060
Schichtdicke Elektrolyte δ_{el}	[m]	$47,5 \cdot 10^{-6}$
Anzahl der Kanäle z_{SOFC}	--	90
Kontaktwiderstand Anode/Bipolarplatte	$[\Omega \cdot m^2]$	$2 \cdot 10^{-6}$
Kontaktwiderstand Kathode/Bipolarplatte	$[\Omega \cdot m^2]$	$4 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3-5: Angepasste Parameter für Staxera MK100-Stacks 2060

Die ausgewählten Parameter sind für die ausgelegte Betriebstemperatur und Brenngaszufuhr ($6,34 I_N/\text{min}$) optimal angepasst. Für größere Leistungen mit höherer Brenngaszufuhr weicht das Modell geringfügig von den Messergebnissen ab. Diese Abweichung ist in Abbildung 3-36 dargestellt.

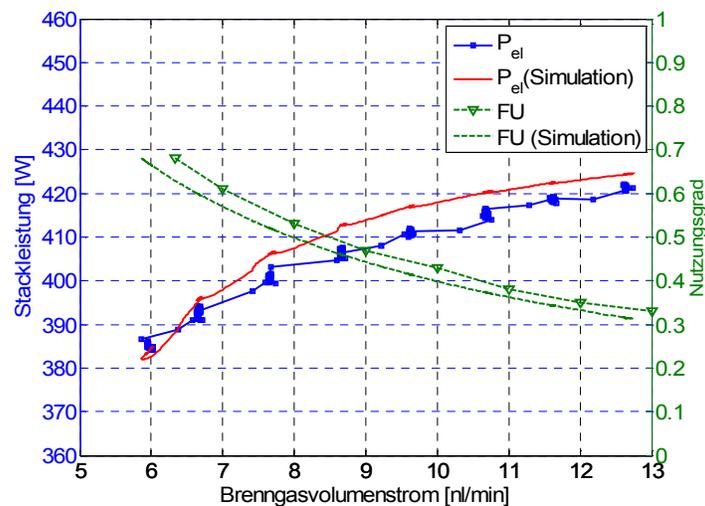


Abbildung 3-36: Vergleich der Stackleistung bei Änderung des Brenngasvolumenstroms

Als Zielbetriebszustand gilt die im Abschnitt 3.2.3 dargestellte Konfiguration. Mit erhöhten Reformatgasmengen derselben Zusammensetzung kann zwar eine höhere elektrische Leistung erreicht werden, gleichzeitig sinkt allerdings der Brennstoffnutzungsgrad. Geringere Brenngasvolumina ließen sich auf Grund der technischen Grenze der verwendeten Durchflussregler für Methan und Wasser am Prüfstand nicht einstellen.

Bei der Validierung der simulierten Anodenabgaszusammensetzung wurden die Messwerte der experimentellen Stromrampenversuche verwendet. Der zeitliche Verlauf der Abgaszusammensetzung besteht aus einer stationären „stromlosen“ Phase und einer mit transientem Stromfluss (siehe folgende Abbildung).

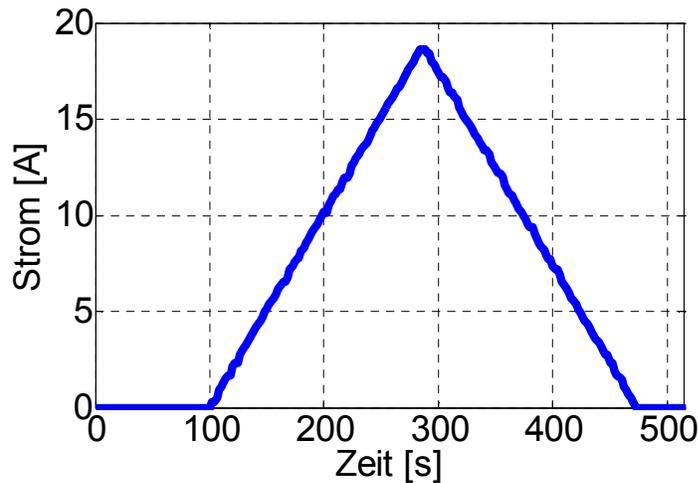
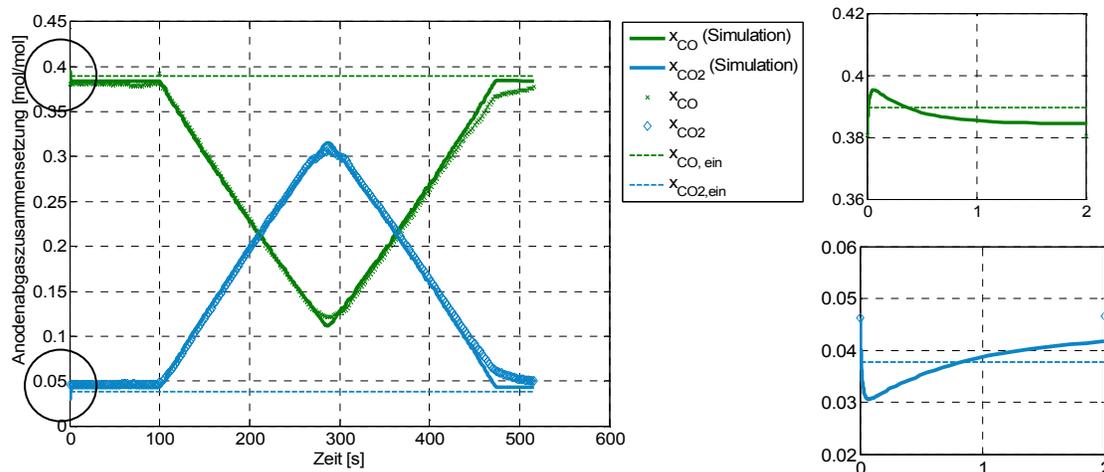


Abbildung 3-37: Stromrampe für U-I-Kennlinie

In der stromlosen Phase verändert sich die Gaszusammensetzung wegen der Massenspeicherwirkung, internen Methanreformierung und Shift-Reaktion. Die chemischen Umsätze sind nur geringfügig, denn die eintretende Gasmischung entspricht annähernd dem im Reformier gebildeten Gleichgewichtszustand. Die dynamischen Vorgänge laufen mit der hohen Temperatur und katalytischen Umgebung so schnell ab, dass sie von der Messung im 2-Sekunden-Takt nicht erfasst werden können. Während des Stromflusses sinken die Konzentrationen von CO und H₂ in guter Näherung proportional zu der Stromrampe. Entsprechend steigen die Konzentrationen der Produktgase CO₂ und H₂O. Nach Beendigung der Stromrampe kehrt die Abgaszusammensetzung zu ihrem Anfangszustand zurück, der der Eintrittszusammensetzung annähernd entspricht. Die gemessenen Anodenabgaszusammensetzung von CO und CO₂ stimmen sehr gut mit der Simulation überein (siehe Abbildung 3-38).

Abbildung 3-38: Vergleich der CO- und CO₂-Konzentrationen von Experiment und Simulation

Größere Abweichungen fallen bei den H₂O und H₂-Zusammensetzungen auf. Bereits im stromlosen Zustand weicht der simulierte H₂-Anteil vom Messwert um ca. 4 mol-% ab, dies entspricht Abweichungen in der Zellspannung bis zu ca. 0,1 V. Wie bereits erläutert, gibt es im stromlosen Zustand ausschließlich geringfügige Methanreformierung und die Shift-Reaktion. Die simulierte Zusammensetzung im stromlosen Zustand folgt in guter Näherung der Eintrittszusammensetzung. Hierzu zeigten die gemessenen Konzentrationen von H₂O und H₂ bereits eine absolute Abweichung von ca. 4 mol-%, die physikalisch nicht begründet werden konnte. Da der Wasseranteil experimentell nicht direkt bestimmt werden konnte und lediglich indirekt über den elektrochemischen Umsatz (Strom) und die Stoffbilanz hergeleitet wurde,

ist anzunehmen, dass aufgrund der Messungenauigkeiten die Stoffmengenbilanzierung fehlerbehaftet ist und die simulierten Konzentrationsverläufe eher der Realität entsprechen.

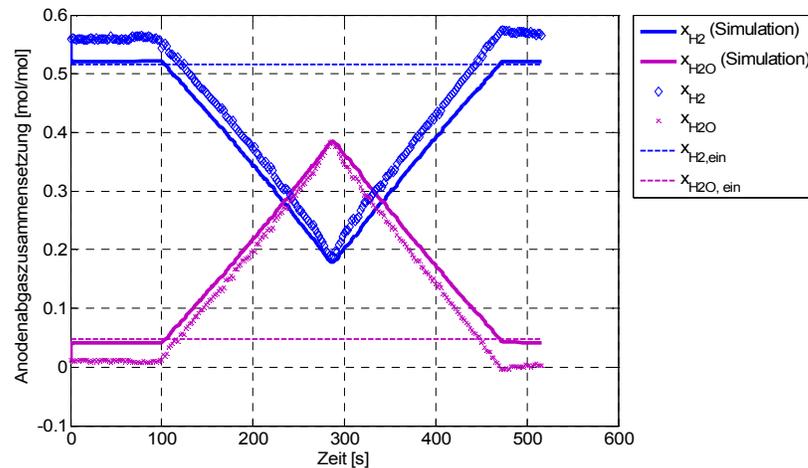


Abbildung 3-39: Vergleich der H₂O- und H₂- Konzentrationen von Experiment und Simulation

3.4.3 Injektormodell

Mit dem Injektormodell wurde das Rezirkulationsverhältnis berechnet. Da die Temperaturabhängigkeit des gemessenen Rezirkulationsverhältnisses im Bereich von 354 °C bis 678 °C (siehe Abbildung 3-30) relativ gering war, wurde allein der Treibgasdurchsatz als Eingangsgröße für die Berechnung des Rezirkulationsverhältnisses ausgewählt. Aufgrund der sehr geringen Trägheit der Gase wurden die Mischtemperatur und der Massenstrom am Austritt durch quasistationäre Energie- und Massenbilanzen berechnet. Da die zusammenströmenden Gase im Punkt der Mischung die gleiche Temperatur wie der Injektor selbst besitzen, erfolgt der Mischungsvorgang in der Düse ohne Wärmeübergang an die Umgebung und kann somit als adiabat betrachtet werden.

Der interpolierte Verlauf des Ansaugverhältnisses $R = V_s/V_t$ gilt allerdings nur für einen Treibgasdurchsatz von 0,46 l_N/min ($3,42 \cdot 10^{-4}$ mol/s) bis 0,97 l_N/min (ca. $7,22 \cdot 10^{-4}$ mol/s). Die zwei Grenzvolumenströme entsprechen auch dem Propanverbrauch für den AAGR-Normbetrieb und für den POX-Betrieb beim Anfahren.

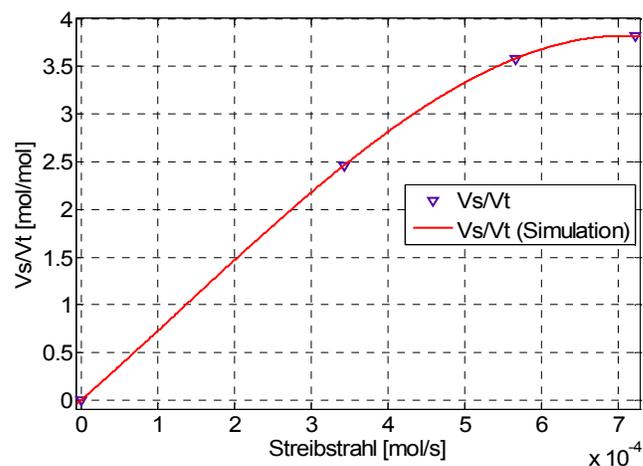


Abbildung 3-40: Interpolierter Verlauf des Rezirkulationsverhältnisses $R=V_s/V_t$ (s-Saug, t-Treib)

Im folgenden Diagramm wird das bisher experimentell erreichte Ansaugverhältnis (interpolierte Kurve aus Messpunkten) mit den erforderlichen verglichen.

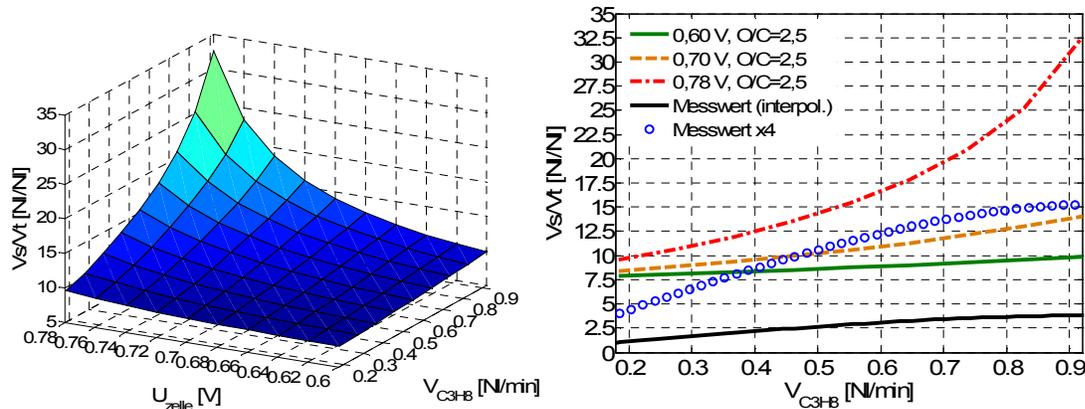


Abbildung 3-41: Vergleich von erforderlichen und experimentell bestimmten Rezirkulationsverhältnissen $R=V_s/V_t$ (Messwert(interpol.) – Kurve aus Abbildung 3-40, Messwertx4 - Vervielfachung von Messwert(interpol.))

Im 3D-Diagramm (Abbildung 3-41, links) sind die geforderten Ansaugverhältnisse, mit denen ein O/C_{Ref} -Verhältnis von 2,5 erreicht werden kann, in Abhängigkeit von der Zellspannung und der Propanzufuhr (als Treibgas) dargestellt. Die oberen drei Verläufe des linken Bildes zeigen diese Ansaugverhältnisse jeweils für eine Einzelzellspannung von 0,6 V, 0,7 V und 0,78 V. Mit höherer Zellspannung steigt das geforderte Ansaugverhältnis überproportional zum Propanvolumenstrom an. Dagegen nähert sich der gemessene Verlauf des Ansaugverhältnisses (schwarze Linie) asymptotisch von unten an einen maximalen Wert an. Sofern das erreichbare Ansaugverhältnis die ideal geforderte Kurve nicht übertrifft, droht eine Rußbildung im Reformier. Es ist zu erkennen, dass der derzeitige Injektor die benötigten Ansaugverhältnisse nicht bietet.

Um eine Simulation des autarken Injektorbetriebs (ohne Zudosierung) zu ermöglichen, wurde der gemessene Verlauf für die An- und Abfahrsimulationen, bei denen die Propanzufuhr zwischen Null und $0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ variiert wird, um den Faktor 4 angehoben (blaue Linie), so dass das O/C_{Ref} -Verhältnis beim Normbetrieb (Stack 2060, $384 \text{ W}_{el}/21 \text{ V}$, $0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ Propan, $FU = 65,8 \%$, Kathodenluftverhältnis 13, Reformat $759 \text{ }^\circ\text{C}$) gerade den Wert 2,5 erreicht. Bei der zukünftigen Auslegung des Injektors soll angestrebt werden, dass das erreichbare Ansaugverhältnis über einen möglichst weiten Bereich oberhalb der orangefarbenen Kurve (0,7 V, $O/C = 2,5$) liegt. Die Strecke zwischen Null und $0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ Propanzufuhr ist für die Simulation im Rahmen dieses Projektes von besonderer Bedeutung, denn dies weist darauf hin, dass selbst ein verbesserter Injektor bei niedrigem Treibgasvolumenstrom das erforderliche O/C_{Ref} -Verhältnis von 2,5 nicht mehr aufrecht halten würde. Diese Erkenntnis wird bei der Auslegung der Abfahrstrategie im kommenden Abschnitt berücksichtigt.

3.4.4 Kritische Betriebszustände

Das vorliegende AAGR-System fordert eine komplexe Betriebsführung für das An- und Abfahren mit mehreren notwendigen Umschaltungen, bei denen durch eine ungeeignete Regelung kritische Betriebszustände verursacht werden können. Bei der bisherigen Untersuchung wurde zunächst auf die Identifikation von Überhitzung und Rußbildung geachtet.

3.4.4.1 Anfahrvorgang

Der Anfahrvorgang besteht aus

- einer elektrischen Vorheizung des Systems mittels Ofen
- Zünden der POX und POX-Betrieb ($0,92 I_N/\text{min}$ Propan) mit stufenweiser Reduzierung der Einzelzellspannung bis auf $0,7 \text{ V}$ und ausgeschaltetem Nachbrenner, Anodenabgas verlässt das System durch eine Bypassleitung
- Umschaltung auf AAGR-Betrieb ($0,46 I_N/\text{min}$ Propan) mit eingeschaltetem Nachbrenner und erhöhter Kathodenluftzufuhr zur Verhinderung der Nachbrennerüberhitzung. Bei der Simulation wurde die gesamte Kathodenabluft als Nachbrennerluft eingesetzt.

Die Simulationsergebnisse der Anfahrvorgänge sind in den folgenden Diagrammen dargestellt.

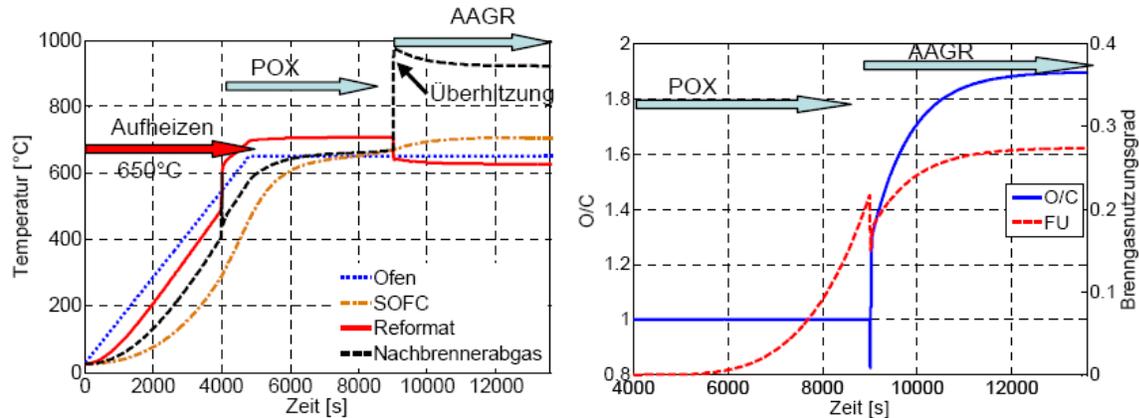


Abbildung 3-42: Simulation des kompletten Anfahrvorgangs mit Ofenaufheizung bis 650°C

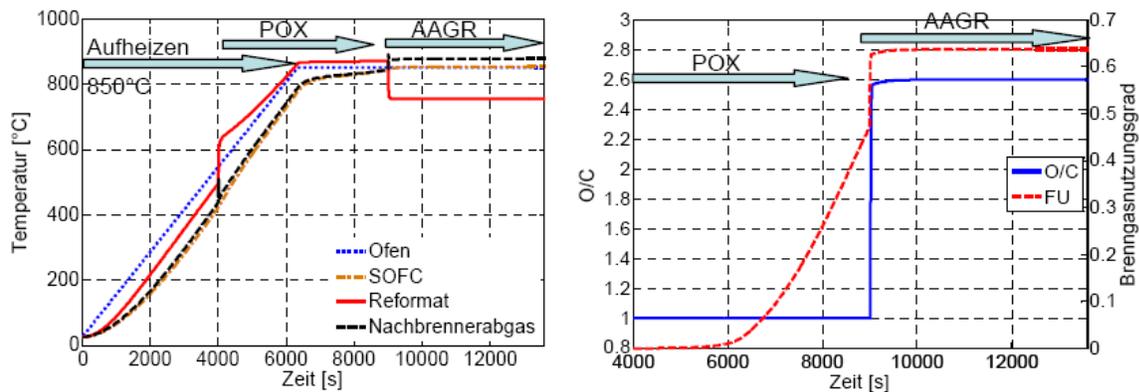


Abbildung 3-43: Simulation des kompletten Anfahrvorgangs mit Ofenaufheizung bis 850°C

Im ersten simulierten Anfahrvorgang wird der Ofen auf 650°C aufgeheizt. Die Kathodenluft ($13,3 I_N/\text{min}$ im POX-Betrieb und $20 I_N/\text{min}$ im AAGR-Betrieb) wird durch einen externen Lufterhitzer und den Ofen vorgeheizt und der SOFC zu geführt. Die überschüssige Kathodenluft dient zum Aufheizen im Anfahrvorgang und zur Abkühlung der SOFC und des Nachbrenners im AAGR-Betrieb. Das Luftverhältnis bezogen auf umgesetzte Brenngase in der SOFC erreichte im AAGR-Betrieb den Wert von ca. 3,5. Das POX-Luftverhältnis bezogen auf die Propanzufuhr liegt bei 0,3, entsprechend einem O/C-Verhältnis von 1. Mit dieser Konfiguration wurde im Modell sowohl eine Überhitzung als auch Rußbildung bei der Umschaltung auf AAGR-Betrieb festgestellt. Obwohl der Reformer nach dem Zünden der POX ein stationäres Reformatgas produzieren kann, reicht die freigesetzte Wärme nicht, das System ohne zusätzliche Ofenheizung weiter aufzuheizen. Wegen der bei diesen Temperaturen schlechten Elektrolytleitfähigkeit der SOFC ist die erreichbare Oxidationsrate und damit der Wasser- und CO_2 -Anteil im Anodenabgas zu niedrig, um eine rußfreie Umschaltung zu gewährleisten. Nach der Umschaltung auf AAGR liefert die Reformierung wegen der niedrigen Wasserantei-

le einen großen Methananteil von 15 mol-%. Die mit der elektrischen Leistung ebenfalls frei werdende Wärme in der SOFC wird zum großen Teil durch die interne Methan-Reformierung und Abstrahlung an die Ofenumgebung aufgebraucht und reicht nicht mehr aus, die SOFC selbst weiter aufzuheizen.

Während des Umschaltvorgangs wurde ein Zeitpunkt ermittelt, bei dem ein ungünstiges Verhältnis von Propanzudosierung und Kathodenabluft zu einer Nachbrenner-Überhitzung mit Temperaturen oberhalb 950 °C führt. Nach der Auswertung der auftretenden kritischen Zustände wurde eine zweite Simulation durchgeführt. Der Ofen wird auf 850 °C vorgeheizt. Die Kathodenluftzufuhr wird auf das 7,5-fache (100 I_N/min bei POX und 150 I_N/min bei AAGR) erhöht. Das neue Ergebnis zeigt einen zügigen Anstieg des O/C-Verhältnisses auf 2,6 und keine Überhitzung mehr im Nachbrenner. Ähnliche Ergebnisse wurden am Prüfstand beobachtet. Mit Hilfe weiterer Simulationen wurde festgestellt, dass eine Ofentemperatur von mindestens 750 °C (für 20 I_N/min Kathodenluft) für eine überhitzungsfreie Umschaltung auf AAGR-Betrieb notwendig ist, um den Stack auf 780 °C aufzuheizen und den erforderlichen Brenngasumsatz in der SOFC zu erreichen.

3.4.4.2 Abfahrvorgang

Unter Abfahrvorgang wird hier

- das Ausschalten der Propanzufuhr bei Stromerzeugung in der SOFC,
- die anschließende Abkühlung durch kontrollierte Ofentemperaturabsenkung
- und die Durchspülung mit Inertgas

verstanden.

Die SOFC sollte bei einem normalen Abfahrvorgang möglichst lange im Betrieb bleiben, bis das Brenngas sukzessiv ausgeht. Durch die reduzierte Propanzufuhr soll die elektrische Leistung langsam abgesenkt werden. Die Kathodenluft dient in dieser Phase zur Abkühlung der SOFC und des Nachbrenners. Bei Lastabwurf oder Lastwechsel soll das Propan dem Strom nachgeführt werden. Dies verlangt eine Leistungsregelung durch Propanzufuhr mit kürzester Verzögerung. Mit der folgenden Simulation wird zunächst ein normaler Abfahrvorgang ausgewertet.

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erläutert, sinkt das Ansaugverhältnis des Injektors mit abnehmender Propanzufuhr ab. Ein komplettes Ausschalten des Propans aus dem AAGR-Betrieb würde zu einer Absenkung des O/C-Verhältnisses auf Null führen. Dadurch würde während des Abfahrvorgangs Ruß im Reformier gebildet. Analog zum Anfahrkonzept kann der POX-Betrieb unter ausreichender Luftkühlung wieder als Übergangsbetrieb beim Abfahrvorgang verwendet werden, da das O/C-Verhältnis bei einem POX-Betrieb mit weniger Aufwand auf einen Wert größer 1 geregelt werden kann. Mit gleichzeitiger sukzessiver Reduktion von Propan und POX-Luft kann das System mit einem konstanten O/C-Verhältnis herunter gefahren werden. Mit dieser Überlegung wird das folgende Konzept ausgelegt.

Zum Zeitpunkt $t = 4000$ s wird das System aus dem stationären AAGR-Normbetrieb herunter gefahren. Das Injektor-Propan wird sukzessiv mit einem PT₂-Verhalten ausgeschaltet. Gleichzeitig wird das Propan im Bypass am Injektor vorbei und direkt zum Reformier geführt. Das POX-Luftverhältnis bezogen auf das Bypass-Propan bleibt bei 0,3 (O/C = 1). Die Einzelzellspannung bleibt bei 0,7 V. Beim Einschalten des Formiergas-Betriebes werden Bypass-Propan und POX-Luft gleichzeitig ausgeschaltet. Bei der Umschaltung auf den exothermen POX-Betrieb könnte Überhitzung auftreten. Daher wird jeweils eine Simulation für eine ge-

öffnete und eine geschlossenen Nachbrenner-Bypassleitung durchgeführt. Die Kathodenluft bleibt zunächst konstant bei 150 I_N/min.

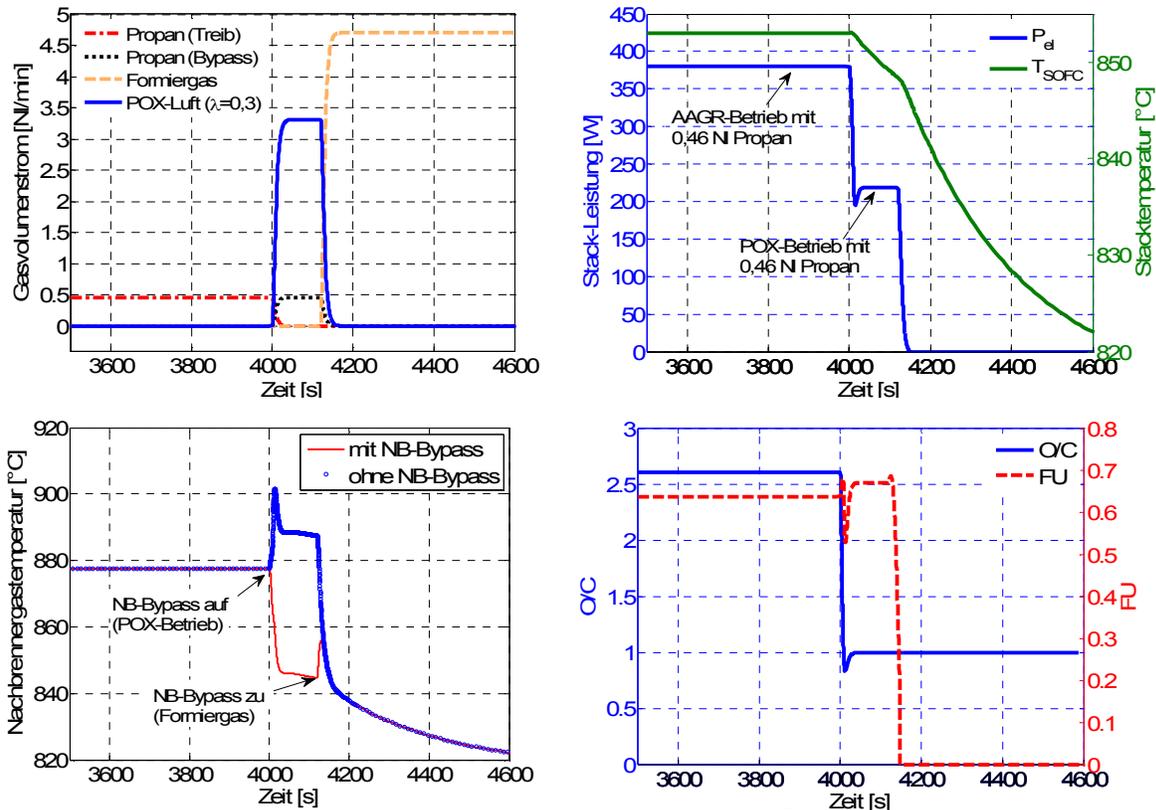


Abbildung 3-44: Simulation des Abfahrvorgangs mit POX-Betrieb als Übergang (Ausschnitt bis 4600 s)

Unmittelbar nach dem Ausschalten der Propanzufuhr zum Injektor sinkt das O/C-Verhältnis wie erwartet ab. Diese Absenkung kann durch die Zufuhr von POX-Luft bei O/C = 1 abgefangen werden. Die Umschaltung auf POX-Betrieb mit gleichzeitiger Nachverbrennung (geschlossene Nachbrenner-Bypassleitung) führt zum sofortigen Temperaturanstieg im Nachbrenner (siehe Abbildung 3-44, links unten). Mit dem sukzessiv reduzierten Propangas steigt der Brenngasnutzungsgrad in der SOFC. Dadurch sinkt die Konzentration der brennbaren Gase im Anodenabgas. Deshalb geht die Temperatur im Nachbrenner nach dem Anstieg wieder zurück, so dass eine Überhitzung vermieden wird. Der Anstieg des Brenngasnutzungsgrads in der SOFC bei reduziertem Brenngasdurchsatz ergibt sich aus den Stack-Charakteristika, die experimentell (siehe Abbildung 3-4) ermittelt wurden.

Durch die oben durchgeführte Simulation wird eine Rußbildungsgefahr identifiziert, die aufgrund der zu geringen Ansaugleistung des Injektors bei kleinem Injektor-Propandurchsatz entsteht. Mit dem vorgeschlagenen Abfahrkonzept mit POX-Betrieb als Übergangsphase kann die Absenkung des O/C-Verhältnisses abgefangen und während des restlichen Abfahrvorgangs die Rußbildungsgefahr reduziert werden. Mit 150 I_N/min Kathodenluft kann der Nachbrenner ausreichend gekühlt werden, ohne die Nachbrenner-Bypassleitung öffnen zu müssen.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen im Nachbrenner eine besonders hohe Überhitzungsgefahr bei zu niedrigem Brenngasnutzungsgrad in der SOFC. Ein Lastabwurf zeigt einen Extremfall dieser Art von Gefährdung. Beim Lastabwurf wird der äußere Verbraucher vom Stromkreis abgetrennt. Im AAGR-Modell darf der Stoffumsatz im Stack nicht auf 0 sinken, da der Reformer Mindestmengen an H₂O und CO₂ benötigt, solange Propan zudosiert wird. Es wurde daher eine leicht verzögerte Rampe für die Stromstärkeabsenkung bis zu einem Min-

destwert vorgegeben (PT_2 -Verhalten für eine elektrische Ersatzlast), damit die Gleichgewichtsbedingung für die Reaktionen im Reformier und im Stack weiterhin gültig bleibt.

Neben Überhitzungsgefahr im Nachbrenner kann auch Rußbildung im Reformier auftreten, da die Wasser- und CO_2 -Konzentration im rezirkulierten Anodenabgas schlagartig reduziert wird. Am Prüfstand steht neben der Ersatzlast auch die bereits erwähnte Nachbrenner-Bypassleitung zur Verfügung, über die das Anodenabgas am Nachbrenner vorbei aus dem System abgeleitet wird.

Für die folgende dynamische Simulation wird die Stromstärke entsprechend dem PT_2 -Verhalten (Zeitkonstante $\tau = 1$ ms) abgesenkt. Ziel ist die Abschätzung des Systemverhaltens bei einem Lastabwurf und der Anforderung an eine eventuelle Ersatzlast.

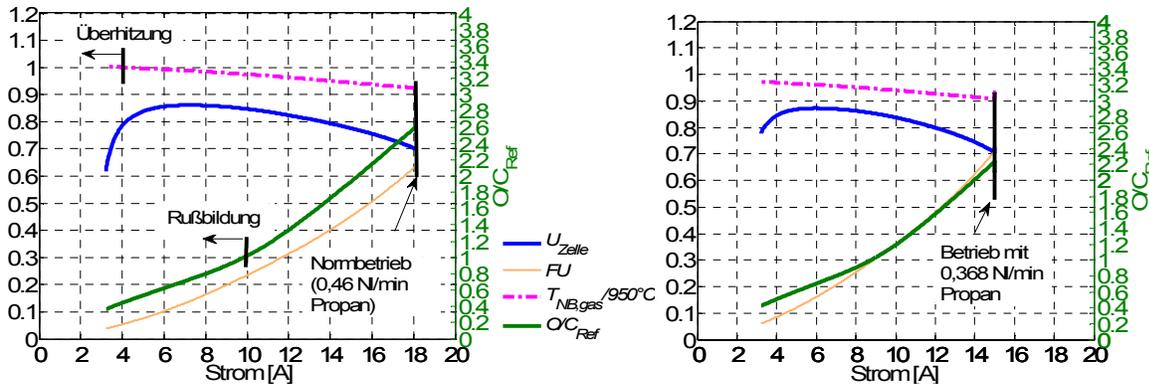


Abbildung 3-45: Simulation des stationären AAGR-Betriebs mit reduziertem elektrischem Strom

Zuerst wurden stationäre AAGR-Betriebspunkte ($0,46 I_N$ /min Propan) bei reduziertem Strom hinsichtlich Rußbildungsgefahr als auch Überhitzung ausgewertet. Das O/C_{Ref} -Verhältnis im Reformier sinkt bereits bei Stromstärken unterhalb $9,84$ A auf Werte <1 . Die Überhitzung (>950 °C) im Nachbrenner tritt unterhalb $4,06$ A auf. Zur Verhinderung dieser kritischen Zustände muss die verringerte Stromabnahme bei $9,84$ A abgefangen werden. Bei diesem Strom stellt sich eine Einzelzellspannung von $0,8486$ V ein, eine Leistung von $250,5$ W muss von der Ersatzlast aufgenommen werden. Bei einer reduzierten Propanzufuhr ($0,368 I_N$ /min) tritt im stationären Fall dagegen keine Überhitzung im Nachbrenner mehr auf, da die $150 I_N$ /min Kathodenabluft den Nachbrenner ausreichend abkühlen kann.

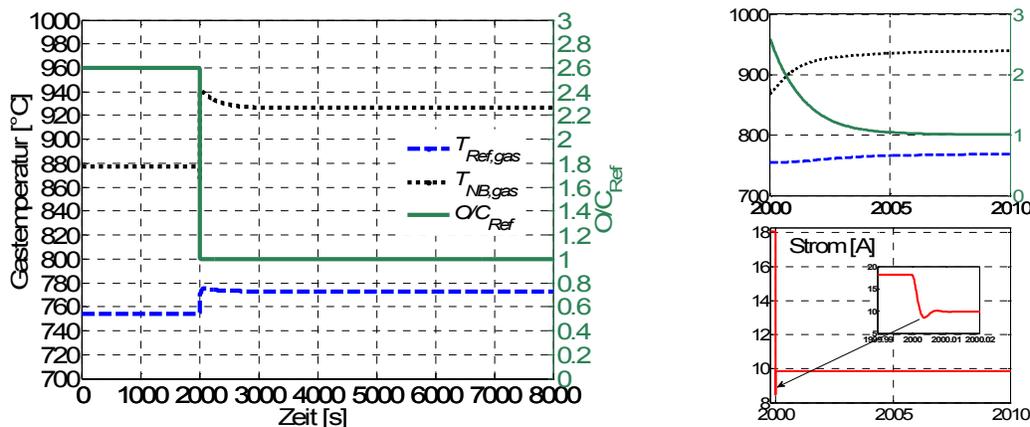


Abbildung 3-46: : Antwort auf schlagartige Stromabsenkung auf $9,84$ A

Die dynamische Simulation einer schlagartigen Absenkung des Stroms von 18,09 A (Normbetrieb) auf 9,84 A ergibt keine Überhitzung im Nachbrenner. Die maximale Temperatur im Nachbrenner liegt geringfügig unterhalb 950 °C. Mit einer zusätzlichen Reuzierung der Propanzufuhr kann die maximale Nachbrennergastemperatur weiter abgesenkt werden. Das O/C-Verhältnis sinkt auf 1. Die Simulation zeigt, dass eine Verhinderung der Überhitzung im Nachbrenner auch ohne die Nachbrenner-Bypassleitung möglich ist, indem bei Stromstärken unterhalb 9,84 A die ermittelte Ersatzlast zugeschaltet wird.

3.4.5 Betriebsstrategie für den Umschaltvorgang von POX- auf AAGR-Betrieb

Beim Anfahrvorgang ist die Umschaltung vom POX- in den AAGR-Betrieb von besonderem Interesse. Die entstehenden Rückkopplungen sind sowohl für die numerischen Simulationen als auch für die Regelung eine große Herausforderung. Ziel der bisher durchgeführten Simulationen ist die Entwicklung einer optimalen Umschaltstrategie zur Vermeidung der identifizierten kritischen Betriebszustände. Bei den Simulationen der Umschaltungen wurden zwei Szenarien untersucht:

- (1) Umschaltung mit verschiedenen POX-Luftverhältnissen, konstantem Rezirkulationsverhältnis R , keine Zudosierung
- (2) Umschaltung mit H_2O - und CO_2 -Zudosierung

Der Schwerpunkt des ersten Szenarios besteht darin, das transiente O/C_{Ref} -Verhältnis während der Umschaltung möglichst schnell auf 2,5 anzuheben und gleichzeitig die Überhitzungsgefahr im Nachbrenner auszuschließen. Bei diesem Szenario wird ein konstantes Rezirkulationsverhältnis von $R = 10,5$ angenommen. Beim zweiten Szenario werden H_2O und CO_2 zum Propan-Treibstrahl des Injektors zudosiert. Anstatt eines konstanten Ansaugverhältnisses wird ein Polynom (vergl. Abbildung 3-40) verwendet.

Bei allen Simulationen wurde die Umschaltung ausgehend von einem stationären POX-Betrieb mit einer Ofentemperatur von 850 °C gestartet. Für das erste Szenario wurde die POX-Luftzufuhr jeweils innerhalb von 40, 80 und 160 Sekunden mit einem PT_2 -Verhalten bis auf Null reduziert. Die Propanzufuhr durch die Injektor-Bypassleitung wurde innerhalb von 80 Sekunden auf Null reduziert und stattdessen wurde das Propan dem Injektor als Treibgas zugeführt. Die gesamte Propanzufuhr über Bypassleitung und Injektor zum Reformier wurde von 0,93 I_N/min auf 0,46 I_N/min reduziert.

3.4.5.1 Szenario 1: Umschalten ohne Zudosierungen zum Treibstrahl

Das Ziel der durchgeführten Simulationen war die Ermittlung eines optimal gesteuerten Umschaltvorgangs, d.h. mit minimierter Rußbildung und konstanter Stackleistung. Betriebszustände mit potenziellen Überhitzungen während der Umschaltung sollten durch die Simulationen identifiziert und durch geeignete Regelungsstrategien vermieden werden.

Zur Minimierung der Rußbildung ist ein zügiges Erreichen eines O/C_{Ref} -Verhältnisses von 2,5 während der Umschaltung wesentlich. Während sich die Injektorleistung maßgeblich auf das O/C_{Ref} -Verhältnis auswirkt, bestehen auf der verfahrenstechnischen Seite die folgenden möglichen Maßnahmen, um das O/C_{Ref} -Verhältnis zu erhöhen:

- höheres POX-Luftverhältnis als 0,3 durch verlangsamtes Ausschalten der POX-Luft,
- Erhöhung des SOFC-Brenngasnutzungsgrades im POX-Betrieb z.B. durch Betrieb des Stacks mit reduzierter Zellspannung

- Zusätzliche H₂O- und CO₂-Zudosierung zur Kompensation unzureichender Rezirkulation durch den Injektor

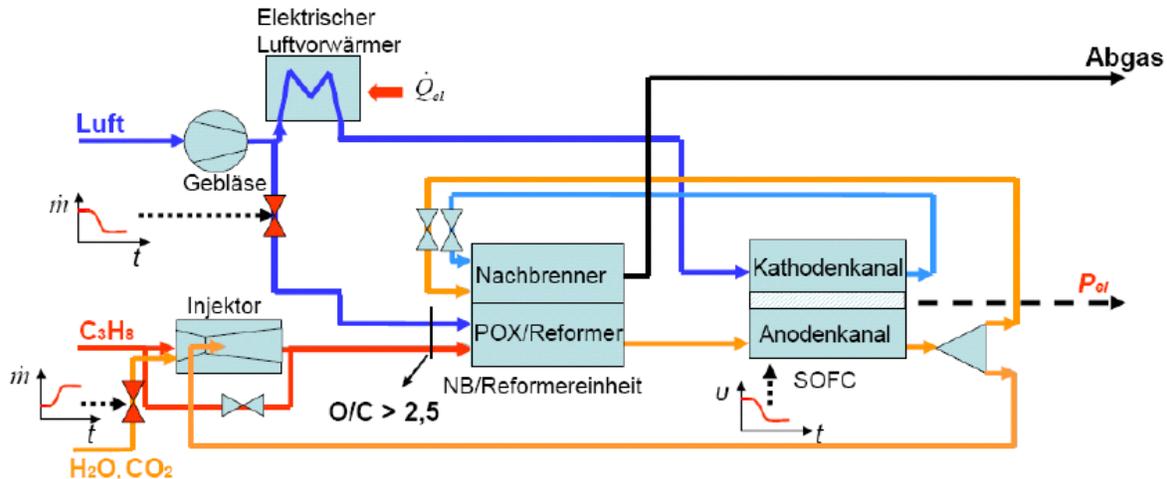


Abbildung 3-47: Drei Maßnahmen zur O/C- und Stackleistungssteuerung

Im POX-Betrieb ist ein Luftverhältnis von $\lambda_{\text{POX}} = 0,3$ ($O/C = 1$) bezogen auf das Propan notwendig, um das Propan vollständig in Synthesegas umzusetzen. Eine temporäre „Luftüberdosis“ ($\lambda_{\text{POX}}(t) > 0,3$) lässt sich dadurch erreichen, dass die Reduzierung der POX-Luftzufuhr ($\dot{n}_{\text{O}_2, \text{POX-Luft}}$) im Vergleich zum Absperren der Injektor-Bypassleitung ($\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{Bypass}}$) verlangsamt wird.

$$\frac{O/C}{C_{\text{Ref, Umschaltung}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O, Saug}} + \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{Saug}} + 2 \cdot \dot{n}_{\text{O}_2, \text{POX-Luft}}}{3(\dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{Bypass}} + \dot{n}_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{Treib}})} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Es wird erwartet, dass das O/C-Verhältnis durch das verzögerte Ausschalten der POX-Luft angehoben wird.

Die zweite Maßnahme mit gesteuerter Zellspannung beruht auf der charakteristischen U-I-Kennlinie der SOFC, nämlich dass bei konstanter Brenngaszufuhr und Zelltemperatur die Stromdichte zunimmt, wenn die Zellspannung abnimmt. Die Zunahme der Stromdichte führt zu einem höheren elektrochemischen Umsatz, der die H₂O- und CO₂-Konzentration im zurückgeführten Anodenabgas anhebt. Darüber hinaus lässt sich die Stackleistung beim POX-Betrieb durch eine niedrigere Zellspannung bis auf die Leistung des AAGR-Betriebes anheben, damit eine konstante Leistung vor und nach der Umschaltung erreicht wird.

Um die Wirkungen der vorgeschlagenen Maßnahmen nachzuweisen, wurden die folgenden Fallstudien durchgeführt (siehe Abbildung 3-48). Das System befindet sich zunächst in einem stationären POX-Betrieb mit einer Einzelzellspannung von 0,7 V. Wenn die Umschaltung beginnt, wird das Propan der Injektor-Bypassleitung mit einem PT₂-Verhalten (blaue Linie, Abbildung 3-48 rechts) innerhalb von 80 s auf Null reduziert. Die Propanzufuhr zum Injektor wird entsprechend der grünen Linie angehoben. Die gesamte Propanzufuhr zum Reformier wird danach von ca. 0,93 l_N/min auf 0,46 l_N/min reduziert. Gleichzeitig wird die POX-Luftzufuhr jeweils innerhalb von 40 (Fall 1, $\lambda_{\text{POX}}(t) < 0,3$), 80 (Fall 2, $\lambda_{\text{POX}}(t) = 0,3$) und 160 (Fall 3, $\lambda_{\text{POX}}(t) > 0,3$) Sekunden mit einem PT₂-Verhalten ausgeschaltet.

Alternativ beginnt die Umschaltung ebenfalls aus einem POX-Betrieb, der allerdings mit einer Zellspannung von 0,6 V betrieben wird. Die POX-Luftzufuhr wird innerhalb von 80 Sekunden

mit einem PT_2 -Verhalten ausgeschaltet. Zusätzlich wird die Einzelzellspannung während der Umschaltung von 0,6 auf 0,7 V angehoben (Fall 4).

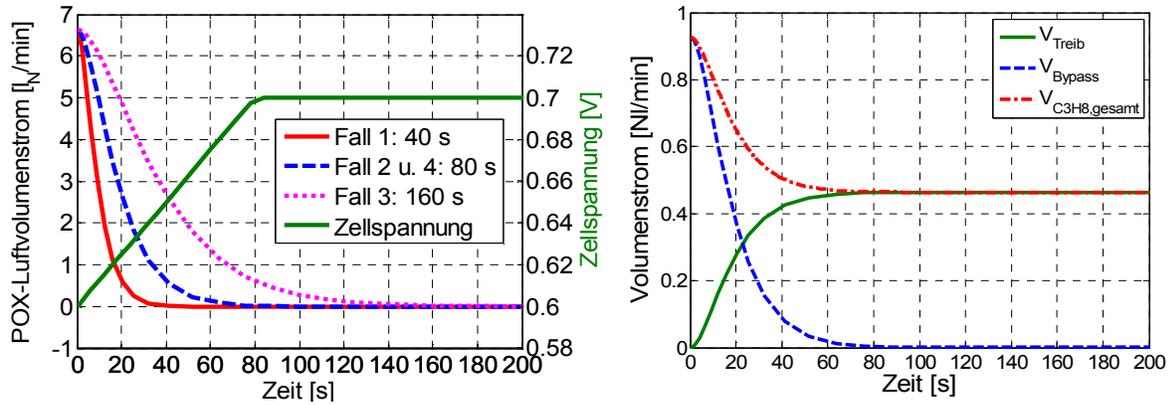


Abbildung 3-48: Reduktion der POX-Luft mit verschiedener Zeitdauer (links), Umschaltung der Propanzufuhr vom Bypass zum Injektor (rechts)

Die Ergebnisse der Simulationen in Abbildung 3-49 zeigen, dass eine schnelle Reduzierung der POX-Luftzufuhr ($t = 40$ s) zu verstärkter Rußbildung führen würde, da das O/C_{Ref} -Verhältnis bis auf 0,5 reduziert wird und der Methananteil im Reformat damit den Grenzwert 5 mol-% deutlich übersteigt. Mit verlangsamer Reduzierung der POX-Luft ($t = 160$ s, dadurch $\lambda_{POX}(t) > 0,3$) steigt das O/C-Verhältnis zwar wie erwartet mit der höchsten Steigung bis $t = 20$ s an, die Steigung nimmt danach jedoch wieder stark ab. Grund dafür ist der Verdünnungseffekt durch den Stickstoff, der mit der POX-Luft in das System eintritt und mit dem Anodenabgas rezirkuliert wird. Bei gleichem Durchsatz des angesaugten Anodenabgases wird so weniger H_2O und CO_2 zurückgefördert. Die resultierende Abnahme der H_2 - und CO -Konzentration im Reformat führt zu einem niedrigeren Brenngasnutzungsgrad und einem verlangsamt anstiege des O/C-Verhältnisses. Die erwartete Wirkung des verlangsamt ausschaltens von POX-Luftzufuhr wird nicht erreicht. Ausgehend von einem synchronisierten Ausschalten der POX-Luft mit Propan innerhalb von 80 s, welches die besten Ergebnisse der drei Simulationen zeigt, wird im vierten Fall zusätzlich die Zellspannung entsprechend dem Verlauf in Abbildung 3-48 (links) gesteuert. Mit der gesteuerten Zellspannung hat das O/C-Verhältnis am schnellsten den geforderten Wert von 2,5 erreicht (siehe Abbildung 3-49).

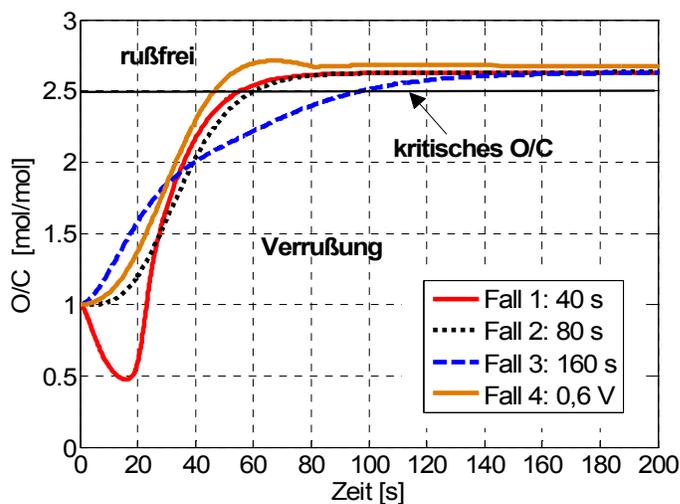


Abbildung 3-49: Zeitlicher Verlauf des O/C-Verhältnisses bei vier Umschaltweisen

Die Nachbrennertemperatur (Abbildung 3-50) im ersten Fall zeigt einen schnellen vorübergehenden Anstieg, gefolgt von einem kurzfristigen Temperaturabfall, was eventuell zu Thermospannungen führen könnte. Der Anstieg beruht auf der Absenkung des Brenngasnutzungsgrades und der erhöhten Belastung des Nachbrenners durch die Nachverbrennung eines größeren Anteils nicht umgesetzter Brenngase. Im 3. Fall zeigt sich ein geringfügig langsamerer Temperaturanstieg im Nachbrenner. Dieser Anstieg ist auf die erhöhten Umsätze der Oxidation im Reformier wegen des temporär erhöhten Luftverhältnisses zurückzuführen. Mit einer zusätzlichen Zellspannungssteuerung (4. Fall) wird der vorübergehende Anstieg der Temperaturantwort deutlich minimiert.

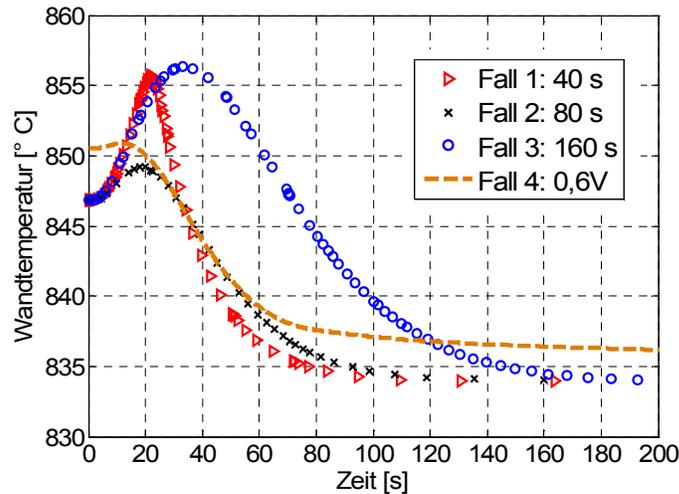


Abbildung 3-50: Zeitlicher Verlauf der Wandtemperatur des Nachbrenners bei den vier Umschaltweisen

Bei allen simulierten Fällen, bei denen die POX-Luftzufuhr gesteuert wird, ergeben sich Leistungsschwankungen. Im 4. Fall mit zusätzlicher Zellspannungssteuerung wird die Leistung während der Umschaltung konstant gehalten, während die Nachbrennertemperatur und das O/C-Verhältnis ebenfalls positiv beeinflusst werden (Abbildung 3-51).

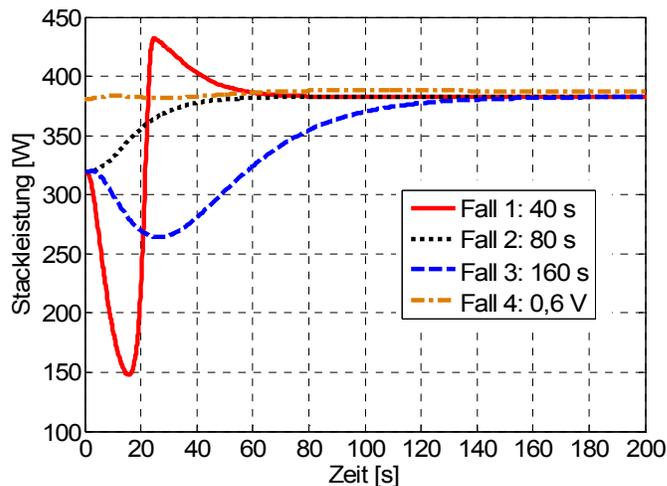


Abbildung 3-51: Zeitlicher Verlauf der Stackleistung bei vier Umschaltweisen

Die Ergebnisse der Fallstudien sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

	Fall 1: 40 s	Fall 2: 80 s	Fall 3: 160 s	Fall 4: 80 s, 0,6 V
O/C	zuerst < 1	steigt bis >2,5	steigt bis >2,5	steigt bis >2,5
Überhitzung	keine	keine	keine	keine
Leistung	sinkt zuerst	steigt stetig	sinkt zuerst	konstant

Tabelle 3-6: Zusammenfassung der vier Umschaltmethoden
(Grün: sicherer Betrieb, Rot: kritischer Betrieb)

Aus diesen Ergebnissen lassen sich die folgenden Maßnahmen zur Optimierung des O/C-Verlaufes und damit zur Rußbildungsvermeidung ableiten:

- Synchronisierte Reduzierung von POX-Luftzufuhr und Propan der Bypassleitung in 80 Sekunden
- Vor Umschaltung POX-Betrieb mit 0,6 V und Erhöhung auf 0,7 V während der Umschaltung und dadurch

Diese Maßnahmen zeigen nur relativ geringe Auswirkung auf die Temperaturverläufe. Die Regelungen der Temperaturen erfordern deswegen weitere Maßnahmen z.B. durch Änderung des Kathodenluftstroms und separate Nachbrennerluftzufuhr.

3.4.5.2 Szenario 2: Umschalten mit Zudosierungen zum Treibstrahl

Um das erforderliche O/C_{Ref} -Verhältnis trotz zu geringer Rezirkulationsverhältnisse des Injektors zu erhöhen, kann dem Propan-Treibstrahl ein zusätzlicher Volumenstrom einer H_2O/CO_2 -Mischung (Fall 1) oder nur von CO_2 (Fall 2) zudosiert werden oder dem Propan könnte nur ein Gemisch aus H_2O und CO_2 ohne Anodenabgas-Rezirkulation zugesetzt werden.

Die Menge der Zudosierung wurde so ausgelegt, dass das erforderliche O/C_{Ref} -Verhältnis im stationären Zustand erreicht wird. Bei der dritten Simulation wird der Injektor ausgeschaltet, und das Propan ausschließlich mit der zudosierten H_2O/CO_2 -Gasmischung reformiert.

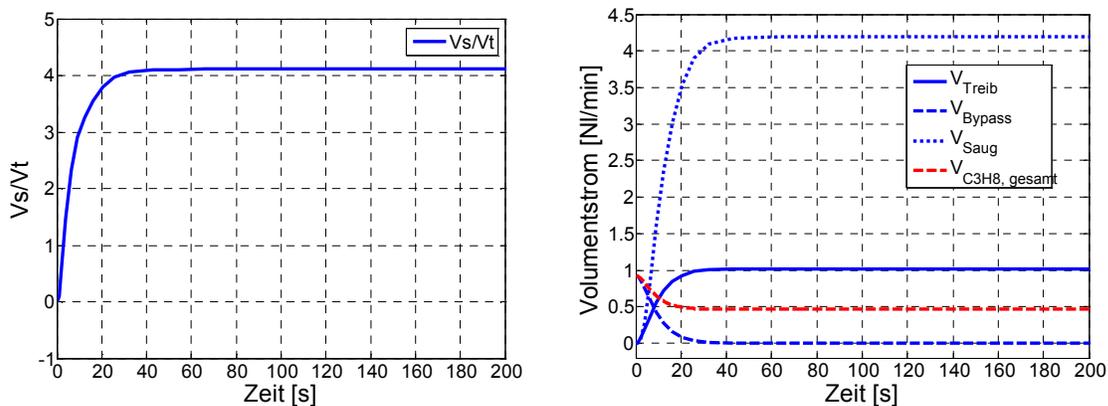


Abbildung 3-52: Zeitlicher Verlauf des Rezirkulationsverhältnisses (links), Umschaltung der Propanzufuhr vom Bypass zum Injektor mit Zudosierung (rechts)

Mit einer Zudosierung von ca. $0,55 I_N/\text{min}$ CO_2 und Wasserdampf wird ein Rezirkulationsverhältnis von $R=4,1$ und das O/C-Verhältnis von 2,5 rechnerisch erreicht. Die Simulation ergibt eine niedrigere Leistung bei Zudosierung von trockenem CO_2 im Vergleich mit der Zudosierung einer H_2O/CO_2 -Mischung. In experimentellen Untersuchungen im Abschnitt 3.1.2,

SOFC-Stackcharakterisierung, wurde ebenfalls festgestellt, dass der Ersatz des AAGR durch Zudosierung einer $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Gasmischung eine Leistungsabsenkung wegen des Verdünnungseffektes zur Folge hat. Diese Erkenntnis wird durch die Simulationsergebnisse in der folgenden Abbildung bestätigt (siehe Abbildung 3-53).

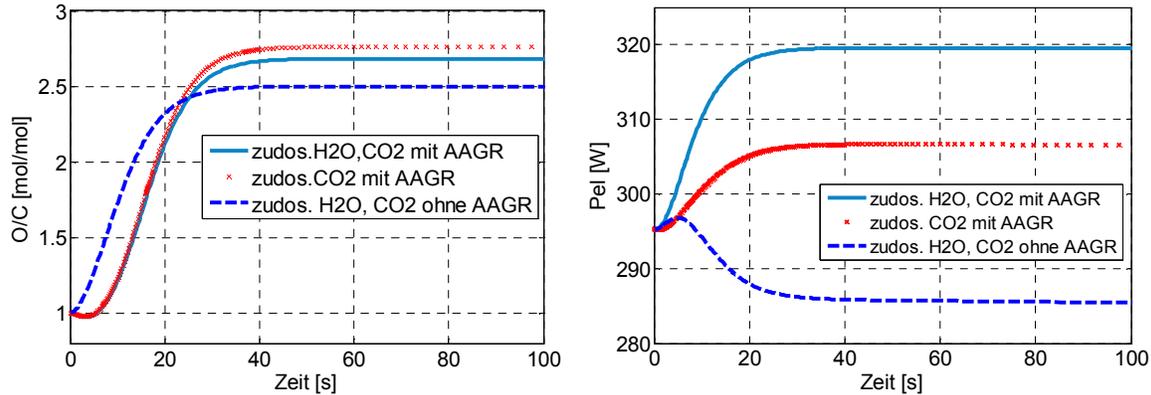


Abbildung 3-53: Zeitlicher Verlauf des Umschaltvorganges mit unterschiedlichen Reformierungsmitteln, links: O/C-Verhältnis, rechts: elektrische Leistung

3.4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe der dynamischen Modellierung wurde eine optimierte Betriebsstrategie für die Umschaltung vom POX- in den AAGR-Betrieb entwickelt. Der ausgelegte Anfahrvorgang wurde verfeinert, indem vorbeugende Maßnahmen gegen die Überhitzungs- und Rußbildungsgefahren ermittelt wurden. Die erforderliche Ansaugleistung des Injektors wurde ermittelt. Im beantragten Nachfolgeprojekt soll ein detaillierteres Injektormodell entwickelt werden, das die Berechnung eines transienten Ansaugverhältnisses ermöglicht. Für die weitere Anpassung des SOFC-Modells sind die realen geometrischen Daten und Stoffwerte notwendig. Das Reformiermodell wurde bisher für die rußfreie Reformierung (O/C-Verhältnis = 1 - 2,5) validiert. Um die kritischen Zustände bei verstärkter Rußbildung (O/C-Verhältnis < 1), insbesondere bei sehr kleiner Teillast und Lastabwurf simulieren zu können, sollen zukünftig die chemischen Vorgänge sowie Produkte der Rußbildung im Reaktionssystem berücksichtigt werden.

3.5 Arbeitspaket 5: Regelung des Versuchszustandes

Als Basis für die Reglerauslegung wurde die Regelstrecke im Modell abgebildet, um Stabilität, Sollwertfolge sowie ggf. Übergangsverhalten optimal gestalten zu können. Aufgrund der stofflichen Rückführung und der thermischen Verbindungen der Komponenten besteht eine hohe Abhängigkeit der Parameter untereinander, so dass eine aufwändige Modellierung der Regelstrecke erforderlich ist.

Darauf aufbauend wurden mehrere Regler konfiguriert und in unabhängigen Simulationen getestet: Zum einen in der dynamischen Prozesssimulation des IWBT, zum anderen in einer zeitdiskreten Simulation auf Basis der Regelstreckenabbildung.

Die Regel- und Messtechnik inklusive der Sicherheitsfunktionen wurde geplant und am CU-TEC-Teststand umgesetzt.

3.5.1 Abbildung der Regelstrecke

Um das System auf die für den Betrieb wesentlichen Bestandteile zu reduzieren (Abbildung 3-54), wird eine auf einfache Rechenoperationen verdichtete zeitdiskrete Simulation gewählt. Zu verschiedenen Entwicklungs- und Komplexitätsstadien dieser Simulation wurden Regelstrecken-Abbildungen abgeleitet und mit realen Systemdaten verglichen.

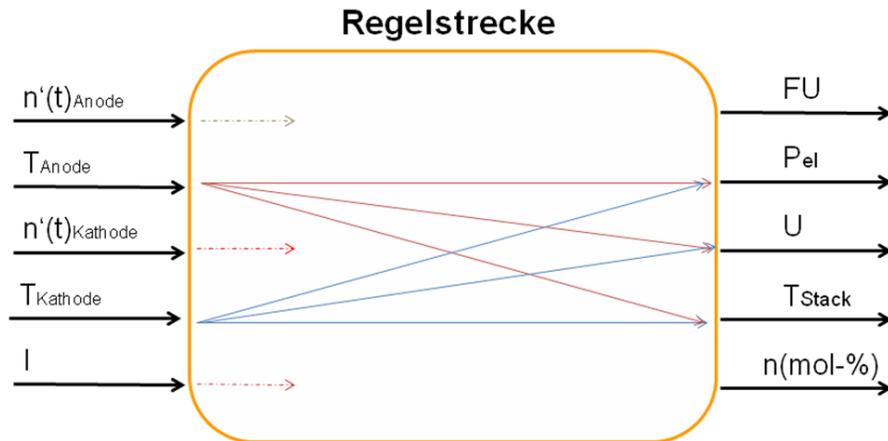


Abbildung 3-54: Eingrenzen der Regelstrecke auf die einflussstärksten Variablen und Beziehungen anhand der Simulation gewonnenen Zusammenhänge

Zur Überprüfung der Abbildungsqualität der zeitdiskreten Simulation dient zum einen das dynamische Prozessmodell des IWBT, zum anderen die exakten Messwerte der am CUTEC-Teststand durchgeführten Messungen. Das dynamische Prozessmodell bietet die Möglichkeit, Parameterverläufe des Teststands für den Vergleich mit den Simulationsdaten zu generieren. Das dynamische Prozessmodell selbst kann nicht als Basis der zeitdiskreten Simulation dienen, da bei dessen Auslegung weniger Restriktionen als für die D-Space-kompatible zeitdiskrete Variante bestehen. So wurden im dynamischen Prozessmodell mathematische Methoden wie Solver und eine variable Zeitschrittgröße verwendet, die in der zeitdiskreten Simulation nicht zur Verfügung stehen und somit einen Neuaufbau des Programms erfordern.

Ein Merkmal der zeitdiskreten Regelstrecken-Simulation ist die fest vorgegebene Schrittgröße. Somit erfolgt die Berechnung neuer Betriebsstadien in definierten Intervallen, was die spätere Portierung des Systems auf Mikroprozessoren vereinfacht.

In Abbildung 3-55 kann abgelesen werden, welche Eingangsgrößen Auswirkungen auf die einzelnen Zielparameter haben. Die Darstellung entspricht einer vereinfachten Form der Regelstrecke, um die wichtigsten Verbindungen hervorzuheben. Programmblöcke bzw. Subsysteme sind als Blöcke dargestellt. Pfeile, die jeweils für einen Vektor mit verschiedenen Parametern wie Temperatur und Gasdurchsatz stehen, zeigen die wichtigsten Verknüpfungen unter den einzelnen Systemgrößen auf.

Damit wurde ein günstiger Kompromiss zwischen möglichst genauer Abbildung der Regelstrecke durch eine hohe Anzahl berücksichtigter Verbindungen einerseits und dem erforderlichen Abbildungsaufwand andererseits erreicht. Die in Matlab/Simulink programmierte zeitdiskrete Simulation bildet, unter Einschränkung aktuell nicht vollständig umgesetzter Speicherterme, das System im Bezug auf chemische und elektrochemische Prozesse im Arbeitsbereich sowie der U/I-Kennlinie gut ab.

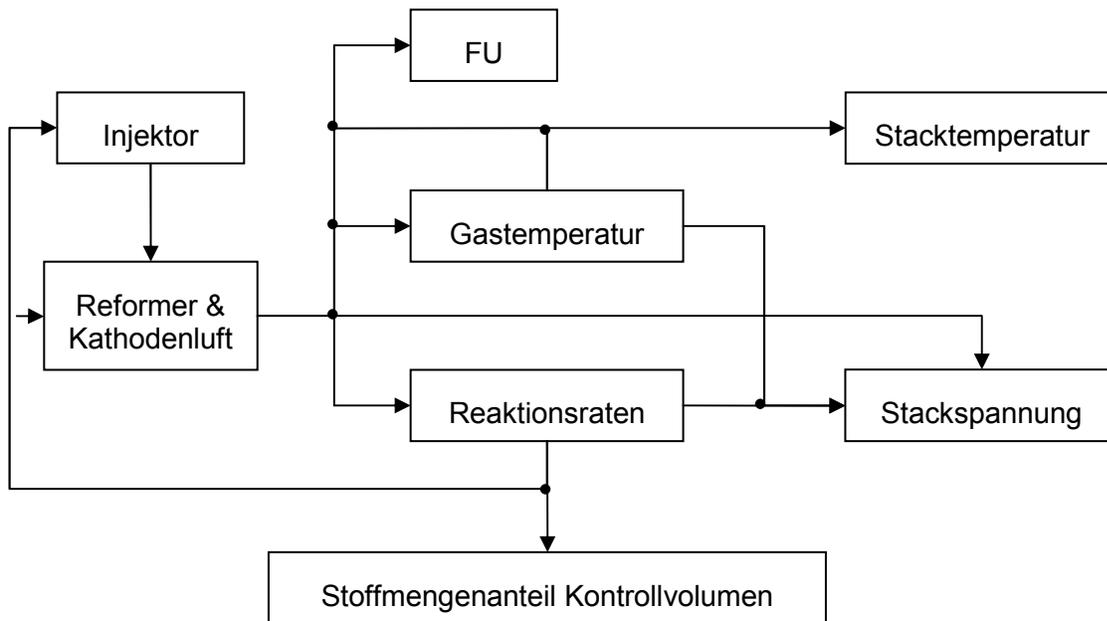


Abbildung 3-55 : Schematische Darstellung der Verknüpfungen im zeitdiskreten Modell

3.5.2 Regelkreise

In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern wurden die Parameter ermittelt, die für einen optimalen Betrieb des Systems zu regeln sind. Diese prinzipiellen Regelgrößen sind Stacktemperatur, Reformertemperatur, Stackspannung, Stackleistung und Brenngasnutzungsgrad.

Aufgrund der im Projektverlauf gesammelten praktischen Erfahrungen wurden zwei der drei Stellgrößen im Verlauf des Projekts geändert. Da Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses eine Regelung der Stackleistung anstelle der Stackspannung empfohlen haben, wurde das Modell entsprechend geändert. Auch die Brenngasausnutzung hat zugunsten der Stackleistung keinen Eingang in die finale Reglerauslegung gefunden. Alle Regler wurden auf Grundlage der CUTEC-Messdaten, wie U-I-Kennlinien, entwickelt und mit dem Prozessmodell des IWBT getestet. Die fünf untersuchten Regler werden nachfolgend beschrieben.

3.5.2.1 Stacktemperaturregelkreis

Der Stack muss in einem engen Temperaturfenster gehalten werden. Je höher die Temperatur, desto besser sind die Leitungsdaten des Stacks. Andererseits kann eine zu hohe Temperatur den Stack beschädigen (insbesondere die Glaslot-Dichtungen). Die Firma Staxera gibt für ihre Stacks eine Betriebstemperatur von 850 °C vor.

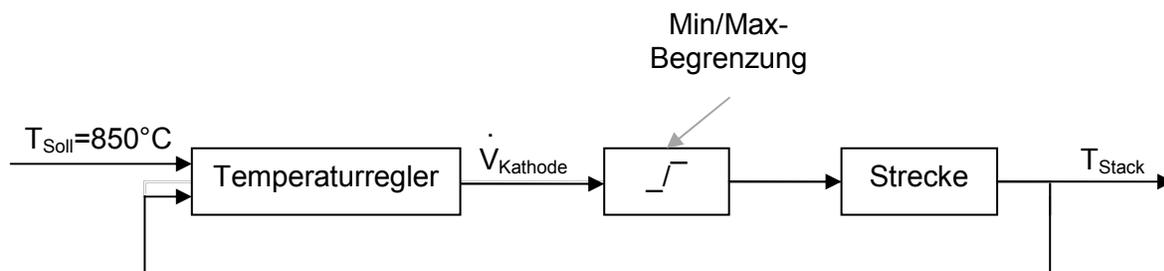


Abbildung 3-56: Stacktemperaturregelkreis mit Regelgröße Stacktemperatur und Stellgröße Kathodenluftvolumenstrom

Um die Temperatur konstant zu halten ist eine Regelung erforderlich, welche die Schwankungen in der freiwerdenden Reaktionswärme durch variierende Brenngaszusammensetzung und unterschiedliche elektrische Leistungsabnahme in der Brennstoffzelle kompensiert. Für die Regelung der Stacktemperatur kommen sowohl der Volumenstrom der Kathodenluft als auch die Temperatur des externen Lufterhitzers als Stellgröße in Frage (Abbildung 3-56). Um durch Einsparen von Heizleistung den elektrischen Eigenverbrauch des Aufbaus zu minimieren, wird der Luftvolumenstrom als Stellgröße gewählt. Die Gefahr, dass der Stack bei niedriger Temperatur aufgrund zu hoher Temperaturgradienten Schaden nimmt, wird im aktuellen Stadium der Simulationen nicht abgebildet. Diese Überwachung ist an die SPS delegiert worden.

3.5.2.2 Stackleistungsregelkreis

Die Leistung des Stacks ist der ausschlaggebende Betriebsparameter für das SOFC-System. Nach Gewährleistung aller Sicherheitsbeschränkungen sind die maximale elektrische Leistung zusammen mit einem hohen elektrischen Wirkungsgrad die wichtigsten Systemkennzahlen für eine Eignung des Systems. Diese Zielstellung gilt primär für den AAGR-Betrieb, da der POX-Betrieb lediglich für das Anfahren des Systems erforderlich ist. Im POX-Betrieb ist die Zielgröße die möglichst schnelle Aufheizung des Gesamtsystems für den Übertritt in den AAGR-Betrieb. Des Weiteren muss für die Umschaltung ein ausreichender Wasser- und Kohlendioxid-Anteil im Anodenabgas enthalten sein, um die für die rußfreie Reformierung benötigte Sauerstoffmenge schnell sicherstellen zu können. Stellgröße in diesem Regelkreis ist der Propanvolumenstrom (Abbildung 3-57), der dem Injektor zugeführt wird.

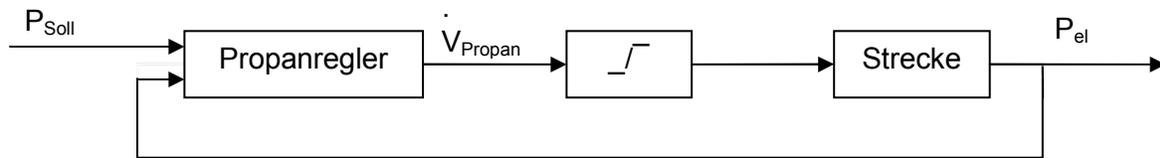


Abbildung 3-57: Stackleistungsregelkreis mit Regelgröße Stackleistung und Stellgröße Propanvolumenstrom

3.5.2.3 Reformertemperaturregelkreis

Zur Einhaltung der Betriebsparameter und zum Schutz des Reformers wird die Temperatur geregelt.

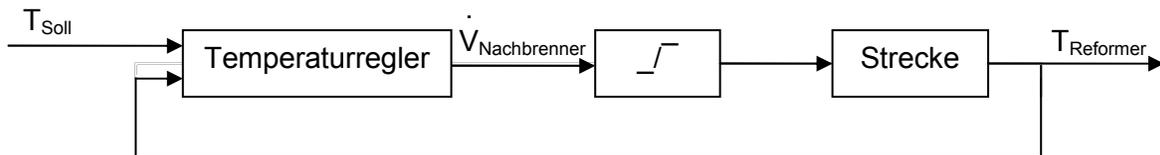


Abbildung 3-58: Reformertemperaturregelkreis mit Regelgröße Reformertemperatur und Stellgröße Nachbrennerluftvolumenstrom

Stellgröße für die Reformertemperatur ist der dem Nachbrenner zugeführte Luftvolumenstrom. Da der Reformer/Brenner-Reaktor als Rohr-in-Rohr-Konstruktion ausgeführt ist, kann so mit einer geringen zeitlichen Verzögerung die Wärme über die Trennwand zwischen Reformer und Brenner ausgetauscht werden.

3.5.2.4 Kombiniertes Stackleistungs-/Brenngasausnutzungsregelkreis

Alternativ zu einer auf die Stackleistung beschränkten Regelung (vgl. 3.5.2.2) bietet sich eine Brenngasausnutzungsregelung an, die zusätzlich über die Stackleistung beeinflusst wird. Diese Konfiguration mit Wenn-dann-Abfragen ermöglicht die Einhaltung mehrerer Regelgrößen mit nur einer Stellgröße. Die Führungsgröße Brenngasausnutzung wird hierbei in Abhängigkeit von der Stackleistung geändert.

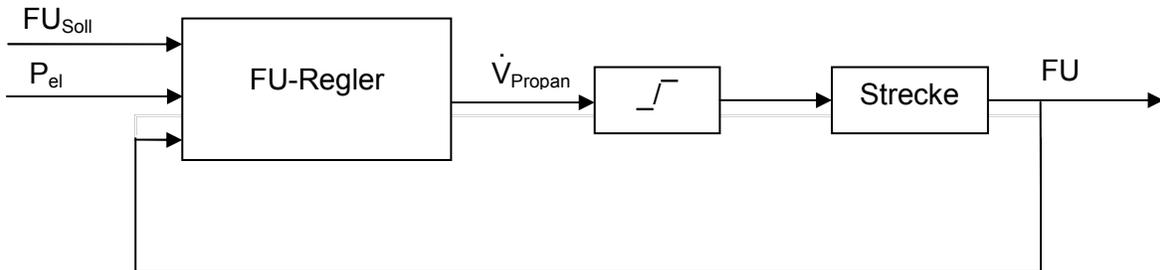


Abbildung 3-59: Kombiniertes Stackleistungs-/FU-Regelkreis mit Regelgröße Brenngasausnutzung in Kombination mit Stackleistung und Stellgröße Propanvolumenstrom. Die Führungsgröße FU liegt bei 65 % solange die Stackleistung unter 190 W bleibt, ansonsten bei 45 %.

Eine genauere Beschreibung der Funktion des Reglers findet sich bei der Darstellung der Reglergebnisse in Kapitel 3.5.3.

3.5.2.5 Mehrgrößenregelkreis

Auf Basis der unter Abschnitt 3.5.2.1 bis 3.5.2.3 erläuterten einschleifigen Regelkreise kann bei Kenntnis der Regelstrecke alternativ auch ein Mehrgrößenregler aufgebaut werden. Grundlage für diesen Aufbau ist ein linearisiertes Modell der Regelstrecke, wie es aus der zeitdiskreten Simulation (Abschnitt 3.5.1) abgeleitet werden kann.

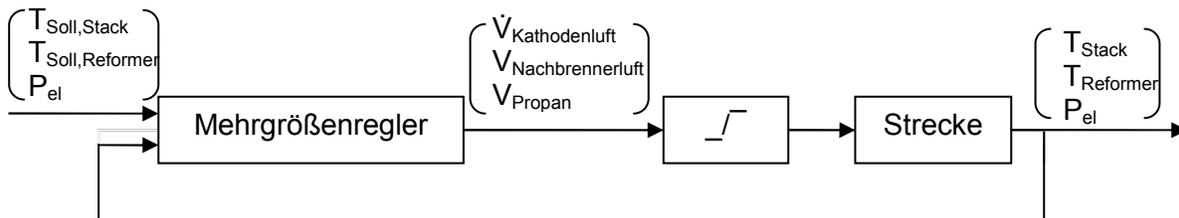


Abbildung 3-60: Mehrgrößenregelkreis mit Regel- und Stellgrößenvektor

Der Mehrgrößenregler regelt anhand folgender Stellgrößen:

- Kathodenluftvolumenstrom,
- Nachbrennerluftvolumenstrom und
- Propanzufuhr,

die folgenden Regelgrößen:

- Stacktemperatur,
- Reformertemperatur und
- elektrische Leistung.

Wie in Abbildung 3-60 dargestellt, sind die Größen im Gegensatz zum Eingrößenregler jeweils zu einem Vektor für den Gesamtregelkreis zusammengefasst. Um mit den Vektoren arbeiten zu können, wird aus dem Modell der Regelstrecke eine Reglermatrix durch Linearisierung gewonnen.

3.5.3 Reglerergebnisse

Um der Vielzahl an Kopplungen zwischen den Komponenten zu begegnen, werden einzelne Zusammenhänge der Gesamtregelstrecke vereinfacht als unabhängige Regelkreise betrachtet. Insbesondere wird die Abhängigkeit der einzelnen Zellen des Stacks untereinander vernachlässigt und von identischem Verhalten aller Zellen ausgegangen. Die Basis für die Regelung bilden PI-Regler, die sowohl eine Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit, als auch der Antwortgenauigkeit ermöglichen. Bei guter Einstellung ergibt sich so eine schnelle und akkurate Regelung der Zielgrößen.

3.5.3.1 Kombinierte PI-Eingrößenregler

Der kombinierte Regler ermöglicht es, die Auslegung des Reglers in Abhängigkeit der Betriebszustände zu variieren. Hierbei gibt es zwei verschiedene Führungsgrößen, jeweils für POX- und für AAGR-Betrieb. Der Betriebszustand wird über die Abfrage der Regelgrößen bestimmt und danach die Führungsgröße festgelegt.

Grundlage der kombinierten Reglerkonfiguration sind die Anforderungen an die einzelnen Betriebszustände:

- Im POX-Betrieb wird bei gegebener Solltemperatur des Stacks eine hohe Brenngasausnutzung gefordert, damit für die Umschaltung auf AAGR-Betrieb eine hohe Konzentration an Wasser und Kohlendioxid als Reformierungsmittel zur Verfügung steht. Außerdem soll der POX-Betrieb stabil geregelt werden, damit die Umschaltung jeweils aus einem gleichförmigen sicheren Zustand erfolgen und im Fall eines Problems bei der Umschaltung wieder in einen sicheren POX-Betrieb zurückgeschaltet werden kann.
- Der AAGR-Betrieb erfordert das dauerhafte Erzielen der Nennleistung zur Aufrechterhaltung einer hohen Brenngasausnutzung mit einem O/C-Verhältnis im Reformier von größer 2,5.

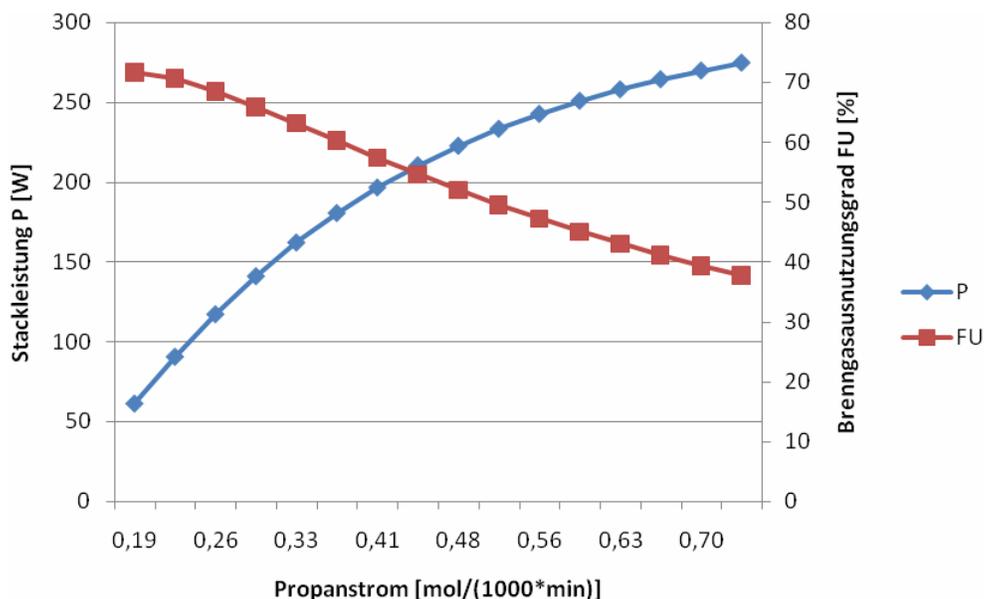


Abbildung 3-61: Abhängigkeit von Stackleistung und Brenngasausnutzungsgrad im POX-Betrieb bei Änderung des Propanvolumenstroms (dynamisches IWBT-Prozessmodell mit Stack WP498)

In Abbildung 3-61 und Abbildung 3-62 ist die Änderung der Brennstoffzellenleistung P und des Brenngasnutzungsgrades FU in Abhängigkeit von der Stellgröße Propanvolumenstrom

bei konstanter Einzelzellspannung von 0,7 V aufgetragen. Sie sind die Grundlage für die folgende Reglerauslegung.

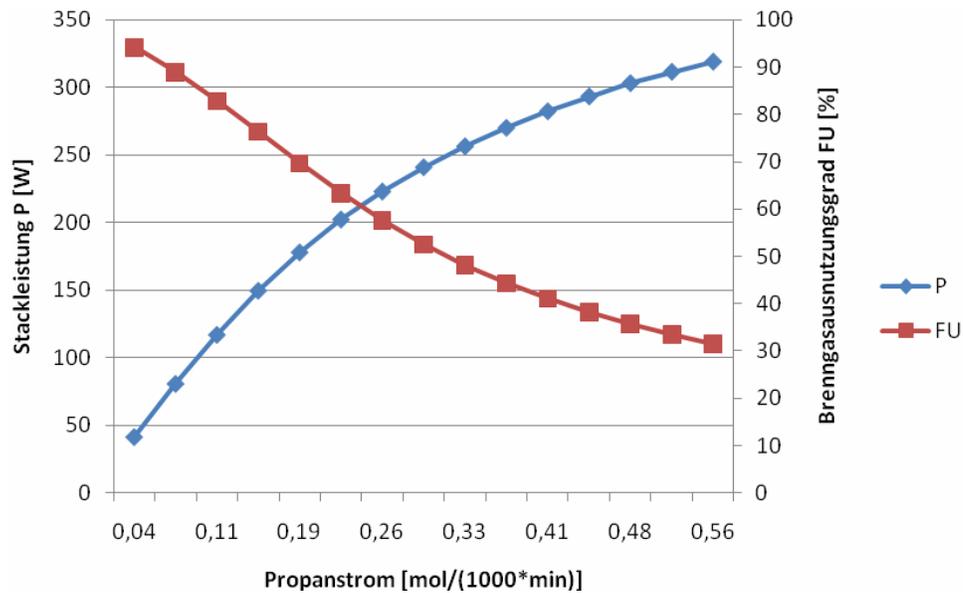


Abbildung 3-62: Abhängigkeit von Stackleistung und Brenngasausnutzungsgrad im AAGR-Betrieb bei Änderung des Propanvolumenstroms (dynamisches IWBT-Prozessmodell mit Stack WP498)

Eine Einschränkung bei der Auslegung besteht darin, dass die POX-Temperatur bei einer Brenngasausnutzung von unter 42 %, bzw. über 65 % im IWBT-Modell 930 °C überschreitet, so dass dieser Bereich aus Sicherheitsgründen ausgelassen wird. Dasselbe gilt im AAGR-Betrieb für eine Brenngasausnutzung kleiner 0,37.

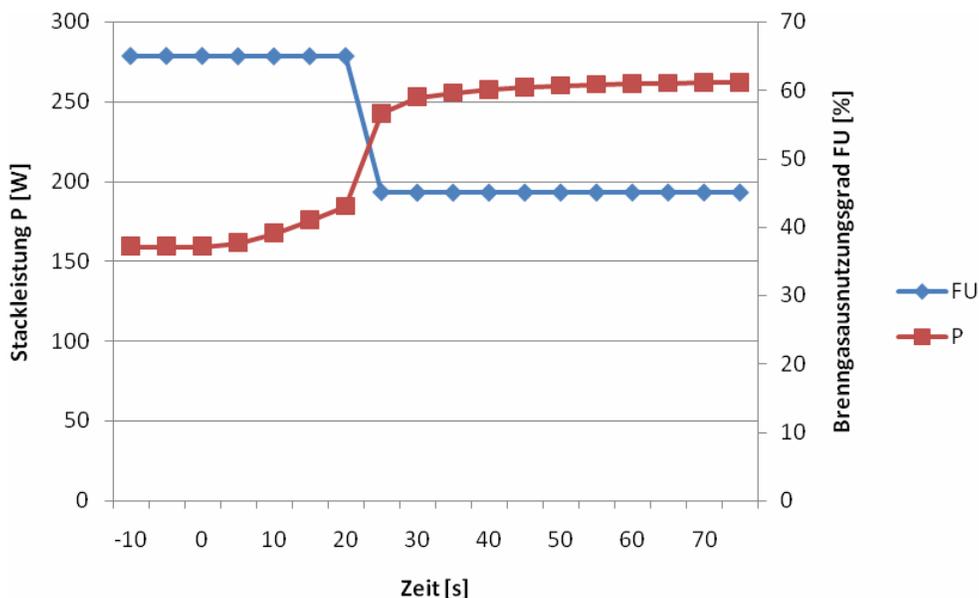


Abbildung 3-63: Auswirkung der Umschaltung in den AAGR-Betrieb bei Zeitpunkt t = 0 s auf Brenngasausnutzung und Stackleistung am dynamischen IWBT-Prozessmodell

Als Stellgröße für den Regler wird die Brenngasausnutzung gewählt, da diese Größe robuster auf Einbrüche in der Propanzufuhr reagiert. Bei einer kurzfristigen Reduktion des Propanstroms könnte sonst eine Zielleistung unter Umständen nicht mehr erreicht werden.

Die Brenngasausnutzung wird für den POX-Betrieb auf 65 % geregelt, um bei 150 W genügend Kohlendioxid im Abgas zu gewährleisten. Sind nach dem Anfahrvorgang die 65 % Brenngasausnutzung erreicht, so wird der Umschaltvorgang in den AAGR-Modus eingeleitet. Befindet sich das System dann im AAGR-Betrieb, so wird die Brenngasausnutzung auf 45 % geregelt. Während des AAGR-Betriebs erfolgt eine Leistungsabfrage, ob das System mehr als 190 W leistet. Diese 190 W sind die Leistung, die der AAGR-Betrieb schon bei einem FU von 65 % realisiert. Sinkt die Leistung im AAGR-Betrieb unter 190 W, so wird von einer Fehlfunktion ausgegangen und das System schaltet zurück in den POX-Betrieb mit einer Soll-Brenngasausnutzung von 65 %. Je nach Szenario kann diese Ziel-Brenngasausnutzung variiert werden, um die erzielte Leistung anzupassen. Die Auswirkung einer Umschaltung aus dem POX-Betrieb auf den AAGR-Betrieb auf diese Reglerkonfiguration ist in Abbildung 3-63 dargestellt.

3.5.3.2 Ein- und Mehrgrößenregler im Vergleich

Die Ein- und Mehrgrößenregler wurden zunächst in der zeitdiskreten Simulation (vgl. Abschnitt 3.5.1) und anschließend in der dynamischen IWBT-Simulation (vgl. Abschnitt 3.4) getestet.

In der zeitdiskreten Simulation werden alle drei Regelgrößen nach der Sollwertänderung (Erhöhung der Stackspannung von 21 V auf 22,05 V, +5 %) ohne Überschwingen auf die neuen Werte geführt. Der Eingrößenregler folgt der neuen Spannungsvorgabe direkt, die Reformertemperatur wird ohne große Abweichung zeitnah auf den Sollwert zurückgeführt. Einzig die Stacktemperatur zeigt zeitweise eine deutliche Abweichung von 17 °C, bevor sie zum Sollwert übergeht (Abbildung 3-64).

Der Strom ergibt sich aus der Multiplikation des maximalen Stroms mit einer Kennzahl für die Brenngasausnutzung. Im Gegensatz zur festen Stromvorgabe wird der Strom so dynamisch an die Brenngasmenge angepasst.

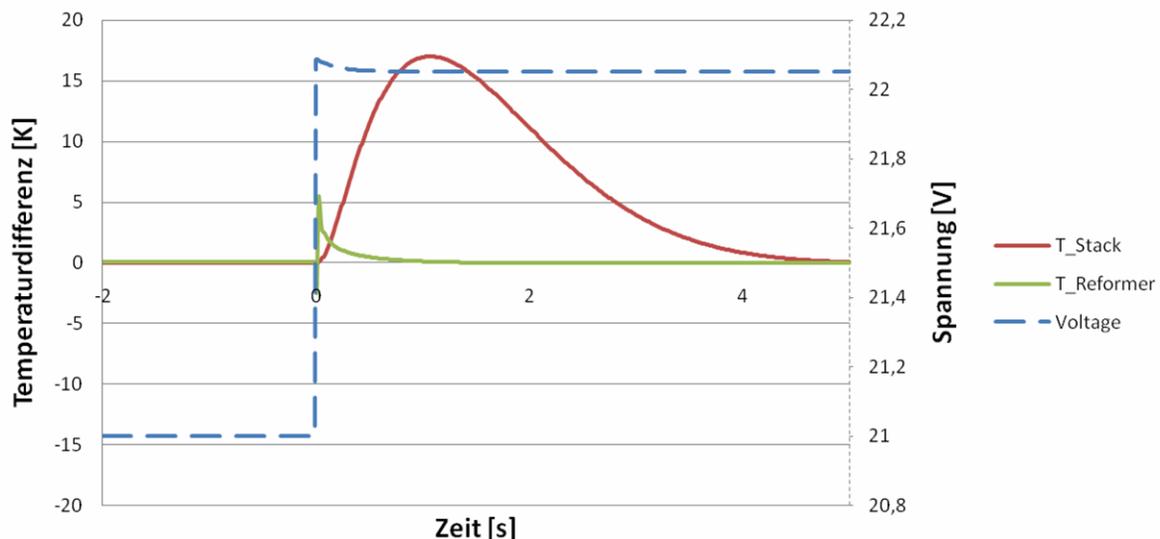


Abbildung 3-64: Reaktion des Eingrößenreglers auf einen Sollgrößensprung von +5% Spannung bei Zeitpunkt $t = 0$ s, IWBT-Modell im AAGR-Betrieb.

Der Mehrgrößenregler zeigt in der zeitdiskreten Simulation (Abbildung 3-65) ein deutlich schnelleres Verhalten, als der Eingrößenregler. Spannung und Reformertemperatur folgen wie beim Eingrößenregler sehr schnell der Vorgabe, die Stacktemperatur wird mit 2 Sekunden und 7 °C deutlich schneller und genauer auf den Sollwert geführt. Da in der zeitdiskreten Simulation die Speicherterme noch nicht voll implementiert sind, kann in der Realität von ei-

nem deutlichen langsameren Verhalten ausgegangen werden, so dass dort wahrscheinlich kein Überschwingen auftreten wird.

Das schnellere und genauere Verhalten des Mehrgrößenreglers deckt sich mit den Erwartungen aus der Literatur, da in der 9-Element-Reglermatrix mehr Systeminformationen enthalten sind, als in den drei einzelnen Skalaren der Eingrößenregler.

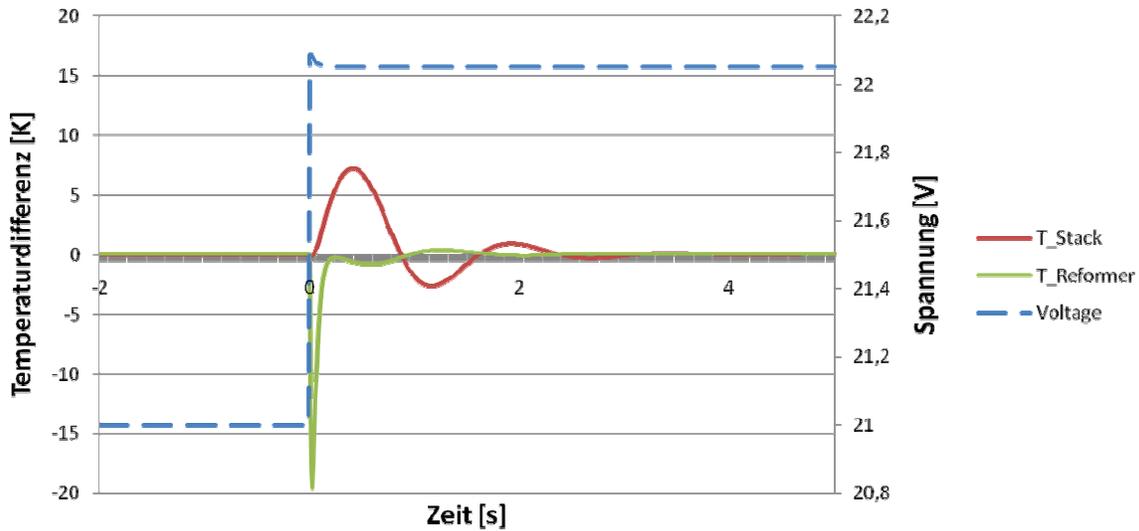


Abbildung 3-65: Reaktion des Mehrgrößenreglers auf einen Sollgrößensprung von +5% Spannung bei Zeitpunkt $t = 0$ s, IWBT-Modell im AAGR-Betrieb.

Nach Diskussion mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde in den nachfolgend beschriebenen Versuchen mit der dynamischen Prozesssimulation die Regelgröße Spannung durch die Stackleistung ersetzt. Die Spannung ist zwar für die Stacklebensdauer wichtig, die zentrale Kundenanforderung ist aber die Leistung des Systems. Beide Größen hängen direkt über den elektrischen Strom und damit dem Propanverbrauch zusammen.

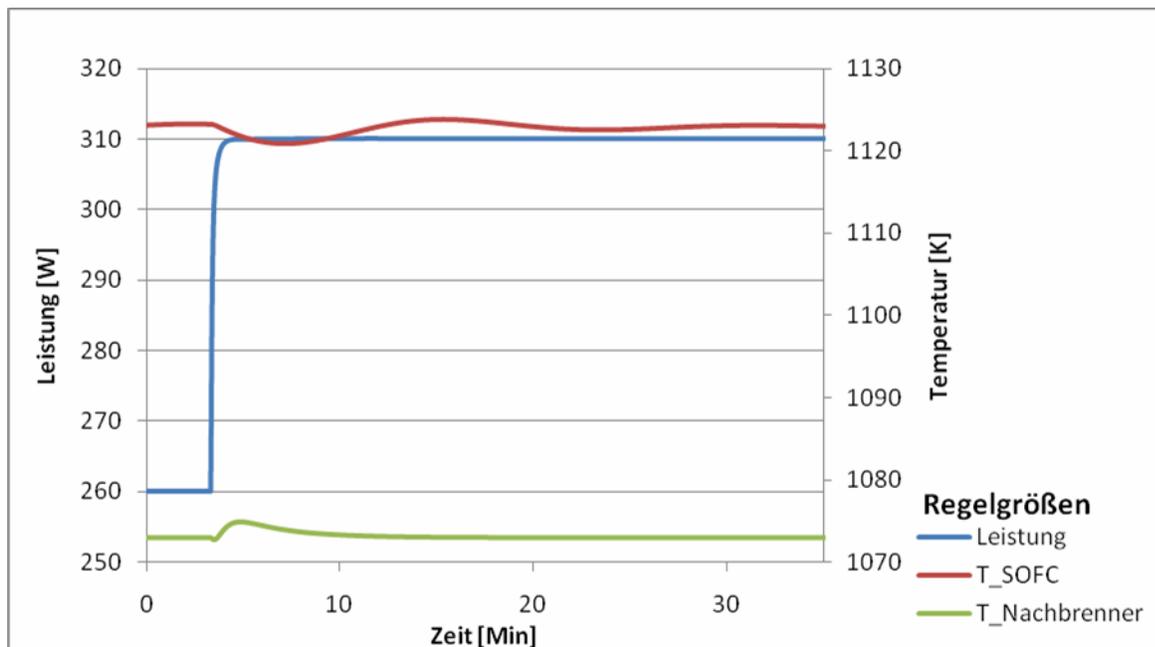


Abbildung 3-66: Reaktion der Regelgrößen des Eingrößenreglers auf einen Sollgrößensprung von 260 W auf 310 W Leistung bei Zeitpunkt $t = 200$ s, IWBT-Modell im AAGR-Betrieb.

Werden beide Reglerformen in die dynamische Simulation des IWBT übertragen, zeigt sich der Eingrößenregler dem Mehrgrößenregler überlegen. Alle drei Regelgrößen werden ohne

großes Überschwingen in einem Toleranzbereich 5 W, bzw. 5 °C ausgeregelt. Während die Leistung in wenigen Sekunden eingependelt ist, benötigt die Nachbrennertemperatur ca. 5 Minuten und die Stacktemperatur ca. 25 Minuten. Diese Differenz geht auf das durch die großen Wärmespeicher träge Verhalten der Systemkomponenten zurück.

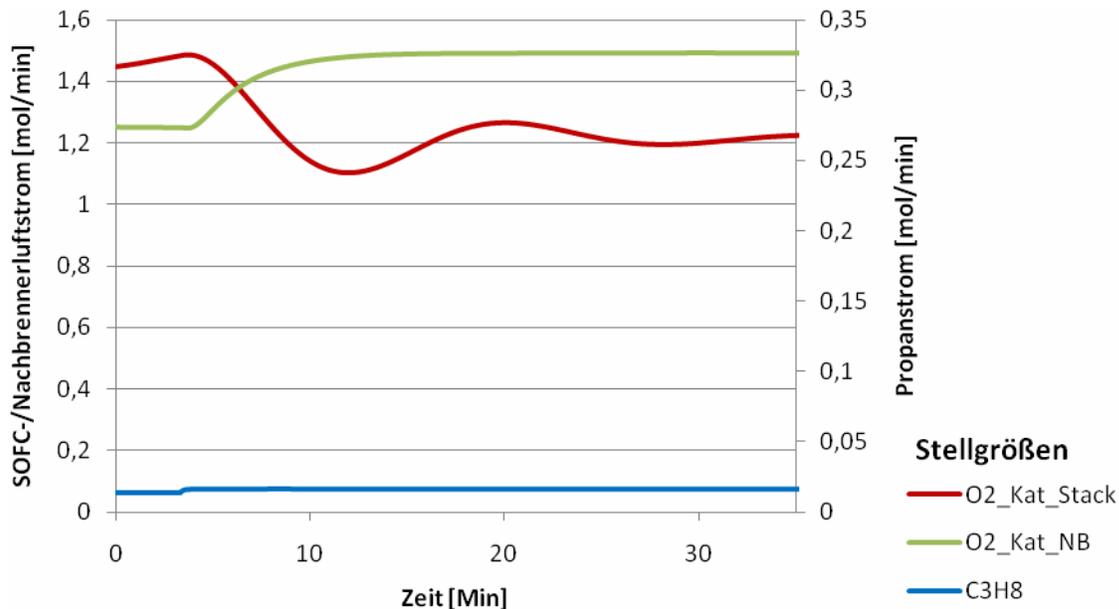


Abbildung 3-67: Reaktion der Stellgrößen des Eingrößenreglers auf einen Sollgrößensprung von 260 W auf 310 W Leistung bei Zeitpunkt $t = 200$ s, IWBT-Modell im AAGR-Betrieb.

Der Mehrgrößenregler lässt sich zwar aus dem zeitdiskreten Modell auf das dynamische übertragen, weist dort allerdings in dem Bereich der beiden Temperaturen eine bleibende Sollwertabweichung von 20 °C auf. Hervorzuheben ist, dass der Regler stabil arbeitet und die Leistung wie der Eingrößenregler direkt auf den Sollwert führt. Eine Ursache für die bleibende Sollwertabweichung bei den Temperaturen kann das noch nicht hinreichend genau abgebildete zeitdiskrete Modell sein. Da die Reglermatrix durch Linearisierung aus dem zeitdiskreten Modell abgeleitet wird, führt ein nicht hinreichend detailliertes Modell zu einer Reglermatrix mit geringer Abbildungstreue. Durch weitere zeitaufwendige Optimierungen des Modells über eine verbesserte zeitdiskrete Simulation und Linearisierung ist ein überlegener Mehrgrößenregler zu erwarten. Um den Aufwand der Regelstreckenabbildung zu rechtfertigen, ist ein Mehrgrößenregler sinnvoll, wenn schnelles Antwortverhalten oder große Stückzahlen des Systems geplant sind.

3.5.4 Teststand in der CUTEC

Die praktischen Arbeiten werden am Teststand im CUTEC durchgeführt. Der Teststand wurde im Rahmen eines anderen SOFC-Projektes unter anderem vom CUTEC und dem IEE errichtet und betrieben. Am Teststand fand im Rahmen dieses Projektes zunächst die Stack-Charakterisierung statt. Anschließend wurde der Teststand so modifiziert, dass die Heiß-Versuche mit dem Injektor durchgeführt werden konnten.

Für den Umbau auf das Gesamtsystem mit Reformer und Injektor wurde vom gesamten Projektteam ein Schaubild inklusive notwendiger Sensoren und Aktoren erstellt (siehe Abbildung 3-68). Für den Betrieb des Gesamtsystems wurde ein Sicherheitskonzept für den Teststand ausgearbeitet. In diesem Konzept sind sowohl die einzuhaltenden Grenzwerte für den sicheren Betrieb der einzelnen Komponenten (zum Beispiel die Maximaltemperatur) als auch möglicherweise auftretende Hardware-Fehler berücksichtigt. Die Umsetzung der Grenzwerte

ist zweistufig ausgeführt, so dass bei einer Annäherung an den Grenzwert zunächst eine Warnmeldung ausgegeben wird, bevor die Steuerung automatisch eingreift. Dadurch bleibt dem Benutzer die Möglichkeit zur Reaktion, bevor ein Versuch abgebrochen und von der Steuerung ein sicherer Zustand angefahren wird. Im Fehlerfall oder bei Erreichen eines Grenzwertes wird je nach Schwere des Fehlers der Teststand in einen für die einzelnen Komponenten sicheren Zustand gebracht (u.a. elektrischer Lastabwurf, Formiergaszuführung) oder der Teststand komplett abgeschaltet (Ofen wird heruntergefahren, Stickstoffzuführung).

3.5.5 Zusammenfassung

Es wurden drei Eingrößenregler so ausgelegt, dass sie sowohl in der zeitdiskreten als auch in der dynamischen Simulation stabil arbeiten und in unter 5 Minuten Leistung und Nachbrennertemperatur, sowie in unter 25 Minuten die Stacktemperatur auf Sollwert bringen. Es gibt einen kombinierten PI-Regler, der sowohl die Leistung, als auch die Brenngasausnutzung über die Stellgröße Propanzufuhr in den erlaubten Grenzen stabil regelt. Die Regelstrecke des Systems ist über die Linearisierung der zeitdiskreten Simulation soweit abgebildet worden, dass stabile Mehrgrößenregler aus ihr abgeleitet wurden. Des Weiteren kann die zeitdiskrete Simulation durch die feste Schrittgröße leicht auf Mikroprozessoren, wie ein D-Space-System, portiert werden. Durch die Echtzeitfähigkeit ist die Simulation prädestiniert für Hardware-in-the-loop-Systeme.

3.5.6 Ausblick

Durch weiteren Ausbau der zeitdiskreten Simulation lassen sich genauere, und damit für die Auslegung von Regelungen besser geeignete Abbildungen der Regelstrecke erzeugen. Diese Regelstrecken können dann über Linearisierung in verbesserte Reglermatrizen für den Mehrgrößenregler überführt werden, so dass eine Sollwertfolge in der dynamischen Prozesssimulation wahrscheinlich ist. Der Mehrgrößenregler bietet hier Potenzial zur Erhöhung der Regelgeschwindigkeit über die Möglichkeiten des Eingrößenreglers hinaus. Über Erweiterung der Regelstrecke können Regler entworfen werden, die den gesteigerten Anforderungen an die Temperaturführung eines autarken Systems durch hohe Systemkenntnis entsprechen. Für diesen Fall können auch die Eingrößen- und der kombinierte Regler angepasst werden. Mit einer genauen Abbildung der Regelstrecke bietet sich auch die Möglichkeit einen Beobachter einzusetzen, um nicht gemessene Größen im System anzunähern. Neben der Möglichkeit auf nicht messbare Größen zurückzugreifen, kann das Gesamtsystem auch durch weniger Messstellen kostengünstiger gestaltet werden.

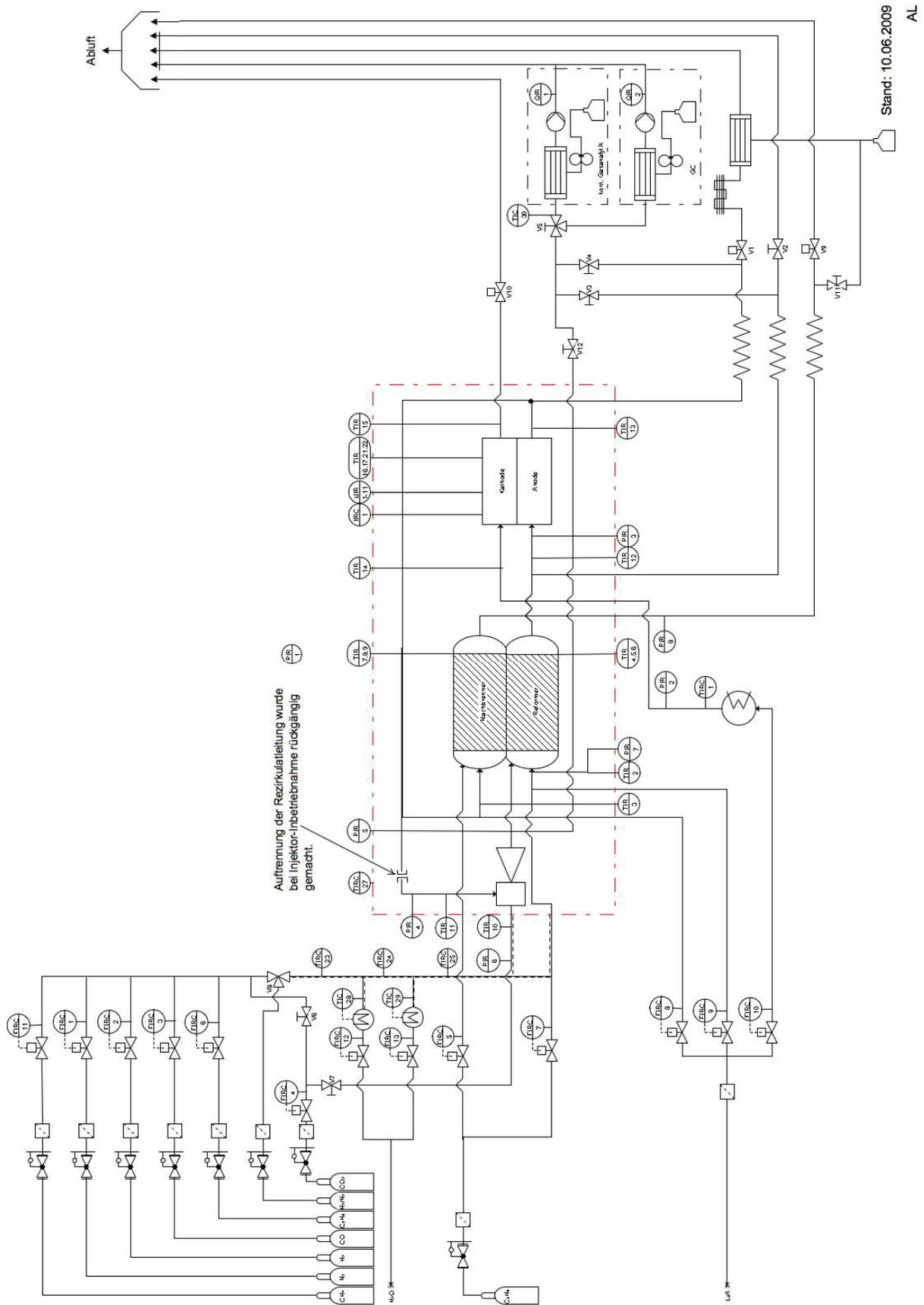


Abbildung 3-68: Schema des Prüfstandsbaus für den Test des Gesamtsystems

Arbeitspaket 6: Zusammenschaltung der Einzelaggregate und Systembetrieb, Modellvalidierung für Prozessmodell und Regelungstechnik

Der Aufbau des Gesamtsystems erfolgte im Prüfstandsofen der CUTEC. Die Zusammenschaltung der Komponenten wurde im April 2009 fertig gestellt und das Gesamtsystem anschließend in Betrieb genommen. Die Erstinbetriebnahme erfolgte mit dem degradierten Stack WP 498, um Beschädigungen am Stack, der für die abschließenden Messungen vorgesehen war, während der ersten Messungen auszuschließen. Des Weiteren wurde das System zunächst mit getrennter und verschlossener Rezirkulatleitung und ohne Anodenabgasrückführung durch den Injektor betrieben (siehe Abbildung 3-68). Vor der Erstinbetriebnahme wurde das System unter Inertgas temperiert und die Sicherheitskonzepte sowie die Messtechnik ausgiebig getestet

Im Berichtszeitraum wurden drei Versuchsbetriebe realisiert. Die Erstinbetriebnahme diente dem Verständnis und der Beherrschung der Modi POX und simulierter AAGR-Betrieb. Dabei erfolgt der Betrieb der Reformier/Brenner-Einheit zusammen mit dem degradierten SOFC-Stack, aber ohne Injektor. Das zurückzuführende Anodenabgas wird dem Propan stattdessen vor Reformereintritt direkt mittels MFCs zugemischt. Durch Analyse der resultierenden Anodenabgaszusammensetzung und entsprechende Anpassung der zudosierten Gasmischung kann so ein Betrieb mit Anodenabgasrückführung nachgestellt werden. Hauptaugenmerk lag auf der Untersuchung und Kontrolle des thermischen Verhaltens, der Systemdynamik (z.B. Temperaturgradienten, Sensitivität, kritische O/C_{Ref} -Verhältnisse) und der Analyse der Reformiergaszusammensetzung, sowie dem Verhalten von Reformier, SOFC und Nachbrenner unter diesen Bedingungen. Zusätzlich wurde der Umschaltbetrieb von POX auf AAGR getestet.

Im Anschluss an die Erstinbetriebnahme erfolgte eine Optimierung des Prüfstandaufbaus, wobei u.a. die Abgasleitungen getrennt der Absaugung zugeführt wurden, um eine Druckentkopplung der einzelnen Abgasstränge zu gewährleisten. Die MFC wurden überprüft und der POX-Luft-MFC (FIRC 9, Abbildung 3-68) ausgetauscht, da der ursprünglich eingesetzte MFC deutliche Abweichungen von den vorgegebenen Sollwerten aufzeigte.

Im zweiten Versuchsbetrieb wurden die bereits erfolgreich demonstrierten Betriebspunkte POX- und simulierter AAGR-Betrieb erneut angefahren. Ziel war es stabile Betriebspunkte nachzuweisen und Rückschlüsse auf eine eventuelle Rußbildung zu erhalten. Zusätzlich wurde die CO_2 -Zuführung mittels Injektor getestet da, bedingt durch die Reformier- und Anschlussgeometrie, unterschiedliche Anströmungsverhältnisse resultieren, je nachdem ob das CO_2 dem Reformier direkt oder über den Injektor zugeführt wird.

Anschließend wurde die Auftrennung der Rezirkulatleitung rückgängig gemacht und der Injektor in einer dritten Messreihe mit CO_2 als Treibgas in Betrieb genommen. Die erzielten Rezirkulationsraten wurden in Abhängigkeit der zugeführten CO_2 -Menge bestimmt um den Injektor zu charakterisieren. Nach erfolgter Injektorinbetriebnahme wurde ein neuer Stack eingebaut (Bezeichnung 2060), im Zuge der Stack-Charakterisierung vermessen, s. Abbildung 3-6, und anschließend bis zur Durchführung der abschließenden Untersuchungen, s. Kapitel 3.5.8, zwischengelagert.

3.5.7 Kopplung und Inbetriebnahme des Reformier/Brenner-Reaktors und der SOFC

Der schematische Aufbau des Gesamtsystems mit der verwendeten MSR-Technik ist in Abbildung 3-68 bereits dargestellt. Die Rezirkulatleitung wurde zunächst nicht montiert und

die Leitungsenden mit Blindkappen verschlossen (s. Pos. 6 in Abbildung 3-69) um die Reformer/Brenner-Einheit und die SOFC ohne Injektor betreiben zu können. Die Erstinbetriebnahme diente dem Verständnis und der Beherrschung der Modi POX und simulierter AAGR Betrieb. Hauptaugenmerk lag auf der thermischen Kontrolle und Analyse der Reformatgaszusammensetzung, sowie dem Verhalten der SOFC unter diesen Bedingungen. Zusätzlich wurde der Umschaltbetrieb von POX auf AAGR getestet. Abbildung 3-69 zeigt ein Foto des fertig montierten Gesamtsystems im CUTEC-Prüfstandssofen.

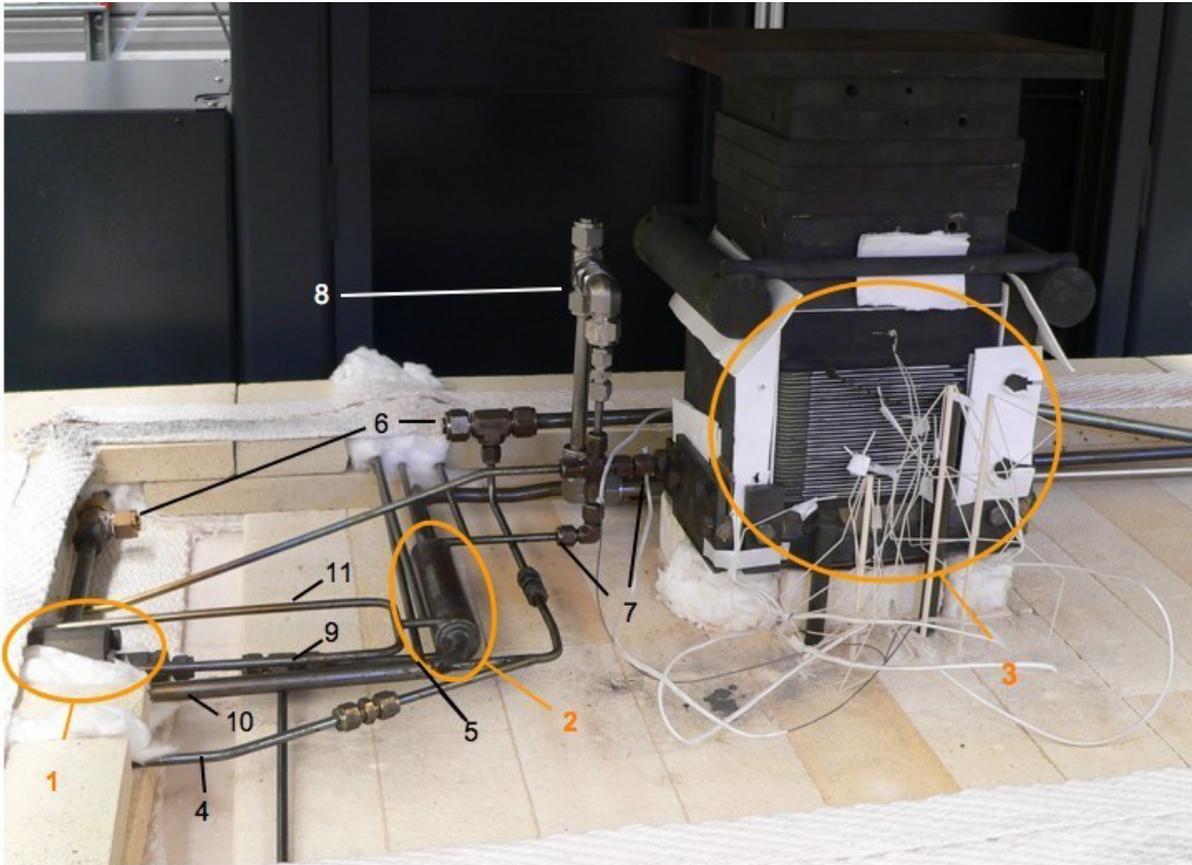


Abbildung 3-69: Gesamtsystem 1: Injektor, 2: Reformer/Brenner-Reaktor, 3: SOFC-Stack MK100, 4: Propanzufuhr Nachbrenner, 5 (zum Teil verdeckt): Verbindung Reformer-Injektor, 6: Rezirkulatleitung (getrennt und verschlossen für Versuchsreihen 1 und 2), 7: Reformatausgang/Anodeneingang, 8: Bypassleitung SOFC, 9: Propanzufuhr Reformer, 10: Luftzufuhr Nachbrenner, 11: Luftzufuhr Reformer

Die Vorgehensweise beim Anfahren gestaltete sich wie folgt:

- Aufheizen des Systems mittels Ofen auf 650 °C unter Formiergasatmosphäre (5 Vol.-% H₂; 95 Vol.-% N₂),
- Abschaltung Formiergas und Start POX-Modus durch schrittweise Zuschaltung von Luft und Propan zum Reformer, SOFC- und Nachbrenner-Bypassventile (V2 und V1, s. Abbildung 3-68) sind geöffnet,
- SOFC-Bypass (V2) schließen um POX-Reformatgas auf den Stack zu geben,
- Weiteres Aufheizen des Systems bis 850 °C über Ofen und heißes Reformat,
- Umschaltung auf AAGR-Betrieb, dazu schrittweise Reduzierung der POX-Luft und gleichzeitig schrittweise Zuschaltung von CO₂ und H₂O zum Reformer
- Schließen vom Nachbrenner-Bypassventil (V1) um Anodenabgas auf den Nachbrenner zu geben

Im Zuge der Inbetriebnahme der Kopplung des Reformer/Brenner-Reaktors und der SOFC in den Betriebsmodi POX und AAGR konnte folgendes gezeigt werden:

3.5.7.1 POX-Modus

Nachdem das System auf 650 °C temperiert war, wurden schrittweise Luft und Propan zum Reformier dosiert. Die Ventile V1 (Nachbrenner-Bypassventil) und V2 (SOFC-Bypassventil) waren geöffnet. Die Vorgehensweise wurde so gewählt, dass zunächst die Nachbrennerluft erhöht wurde um die einsetzende Exothermie der POX im Reformier-Katalysator durch die erhöhte Wärmeabfuhr über den thermisch angekoppelten Nachbrenner zu kompensieren. Anschließend wurden dem Reformier Luft und Propan zugeführt. Nachdem die POX gezündet hatte und V2 geschlossen wurde, wurde das Reformat auf den Stack geleitet. Dabei konnte keine weitere Temperaturerhöhung des Stacks durch Beaufschlagung mit dem heißen Reformat festgestellt werden. Eine Verkürzung der Stack-Aufheizzeit zwischen 650 °C und 850 °C durch das heiße POX-Reformatgas konnte somit nicht festgestellt werden. Deshalb wurde die Anfahrprozedur dahingehend geändert, dass nunmehr das System unter Formiergas direkt bis auf 850 °C temperiert wurde. Bei 850 °C wurde die POX erneut gezündet und anschließend die Umschaltung sowie der stationäre AAGR-Betrieb demonstriert.

Eine Überhitzung des Reformier/Brenner-Reaktors (Version: Ref II) über 900 °C fand nicht statt, trotz eingestellter Ofenumgebungstemperatur von 850 °C. Die Kühlung erfolgte über eine entsprechend erhöhte Luftzufuhr auf den Nachbrenner (Anm.: Im späteren autarken System kann dazu ein Teilstrom des Kathoden-Abgases genutzt werden). Im stationären POX-Betrieb betragen die maximalen Reformiertemperaturen ca. 850 °C. Eine Rußbildung wurde bedingt durch die kurze Messdauer bei Erstinbetriebnahme nicht festgestellt. Der Vergleich der Produktgaszusammensetzung mit dem thermodynamischen Gleichgewicht war aufgrund eines nicht exakt einstellbaren Luft-MFC (FIRC 9) zu diesem Zeitpunkt ebenfalls nicht möglich.

Im zweiten Versuchsbetrieb wurde (nach Wechsel des Luft-MFCs) ein stationärer POX-Betrieb für 130 Minuten realisiert. Auch hier wurde keine Rußbildung durch Druckanstieg oder die Verschlechterung der Reformatgasqualität detektiert. Die Kühlung des Reformierkatalysators erfolgte wiederum über die Einstellung der Nachbrennerluft, als Richtlinie dienten hier die Erkenntnisse aus dem ersten Versuchsbetrieb. Die folgende Gaszusammensetzung wurde bei 850 °C Reformieraustrittstemperatur ermittelt:

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Gemessen (3,38 bis 3,41 l _N /min Luft)	28,3 Vol.-%	20,9 Vol.-%	3,3 Vol.-%	Nicht detektierbar
Gleichgewicht (3,32 l _N /min Luft)	31,1 Vol.-%	23,6 Vol.-%	0,31 Vol.-%	0,71

Tabelle 3-7: Vergleich der gemessenen und berechnete Gaszusammensetzung (trocken) im POX-Betrieb, zweiter Versuchsbetrieb

Die experimentell ermittelte Zusammensetzung weicht von der Gleichgewichtszusammensetzung ab. Ursächlich ist eine minimal höhere Luftzufuhr bedingt durch Abweichungen zwischen Soll- und Istwert des eingesetzten MFCs. Für die Simulation wurde bei diesem Betriebspunkt eine Luftzufuhr von 3,32 l_N/min verwendet, real dosiert wurden Luftmengen zwischen 3,38 bis 3,41 l_N/min.

Vorteilhaft für den Koppelbetrieb mit der SOFC erweist sich der geringere Methananteil. Die SOFC vermag das Methan zwar intern mit Wasser und/oder CO₂ zu reformieren und nachfolgend zu verstromen (s. Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5), allerdings führt dies aufgrund der Endothermie der Reaktion zu Temperaturgradienten im Stack, die möglicherweise zu Schäden durch Spannungsrissen führen können.

Auch im zweiten Versuchsbetrieb kam der degradierte Stack WP498 zum Einsatz. Betrieben mit dem POX-Reformatgas wurde eine elektrische Leistung von 72 bis 81 W ermittelt, was einem elektrischen Wirkungsgrad von 10,6 % bzw. 11,8 % entspricht. In Abbildung 3-59 sind

die Verläufe der Reformatgaszusammensetzung sowie die elektrische Leistung bei einer Einzelzellspannung von $U_{\text{Zelle}}=0,7$ V dargestellt.

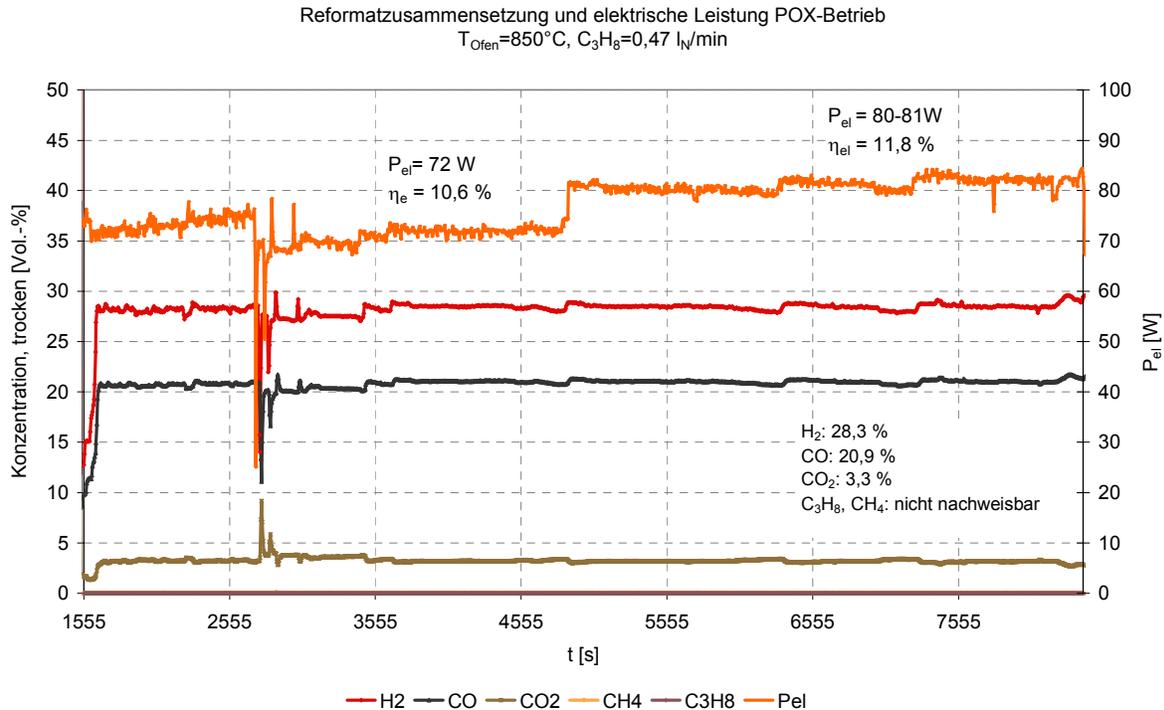


Abbildung 3-70: Reformatgaszusammensetzung (trocken) und Stackleistung im stationären POX-Betrieb, C_3H_8 : 0,47 l_N/min, Ofentemperatur 850 °C, Staxera MK100-Stack (WP 498, degradiert)

Es konnte erfolgreich demonstriert werden, dass ein stationärer rußfreier POX-Betrieb möglich ist und der Reformer über die untersuchte Messdauer eine gleich bleibende Brenngasqualität liefert.

3.5.7.2 AAGR-Betrieb

Die Umschaltung in den nachgestellten AAGR-Betrieb erfolgte, indem die POX-Luft langsam reduziert und gleichzeitig die Menge an Reformierungsmitteln (H_2O und CO_2) und nicht umgesetztem Brenngas (H_2 und CO) mittels der MFC erhöht wurde (Betrieb mit nachgestelltem Anodenabgas). Dabei wurden Verhältnisse von $\text{CO} : \text{H}_2 = \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 4$ und $\text{O}/\text{C}_{\text{Ref}} = 2,5$ eingestellt. Damit die Nachbrennereinheit nicht mit dem gesamten heizwertreichen Reformat beaufschlagt wird (Gefahr der Überhitzung), wurde die Spannungsregelung der SOFC vor der Umschaltung auf $U_{\text{Stack}} = 21$ V (entspricht dem Grenzwert von 0,7 V pro Einzelzelle) eingestellt, um einen Brenngasumsatz in der SOFC sicherzustellen und damit den Heizwert des dem Nachbrenner zugeführten Gases zu reduzieren.

Da der Injektor während der zweiten Versuchsreihe noch nicht in Betrieb war (Rezirkulatleitung unterbrochen), wurde der Reformer mit dem nachgestelltem Anodenabgas betrieben und der Nachbrenner mit einem Teilstrom des realen Anodenabgases beaufschlagt. Dazu wurde das Bypassventil V1 soweit vorsichtig geschlossen, dass bei 850 °C Ofentemperatur die resultierenden Temperaturen im Brenner maximal 900 °C bzw. im Reformer 850 °C betragen.

Die Druckverluste über den Reformer (Version: Ref II) betragen bei diesem Betriebspunkt weniger als 10 mbar. Diese Reduzierung der Druckverluste im Vergleich zu den für die Einzelmessungen am ZBT verwendeten Reformer/Brenner-Reaktor (Version: Ref I, ca. 50 mbar) kann auf Modifikationen bei den Schweißarbeiten zurückgeführt werden. Der im

Gesamtaufbau verwendete Reformier/Brenner-Reaktor (Ref II) wurde bei einem O/C_{Ref} von 2,5 betrieben, wodurch gemäß den Einzelmessungen des ZBT am Reaktor Ref I kein Ruß gebildet wird. In Abbildung 3-71 sind die Produktgaszusammensetzungen und Austrittstemperaturen der Reformier/Brenner-Reaktoren Ref I (ZBT-Reformermessung) und Ref II (CU-TEC Gesamtsystemmessung) gegenüber gestellt.

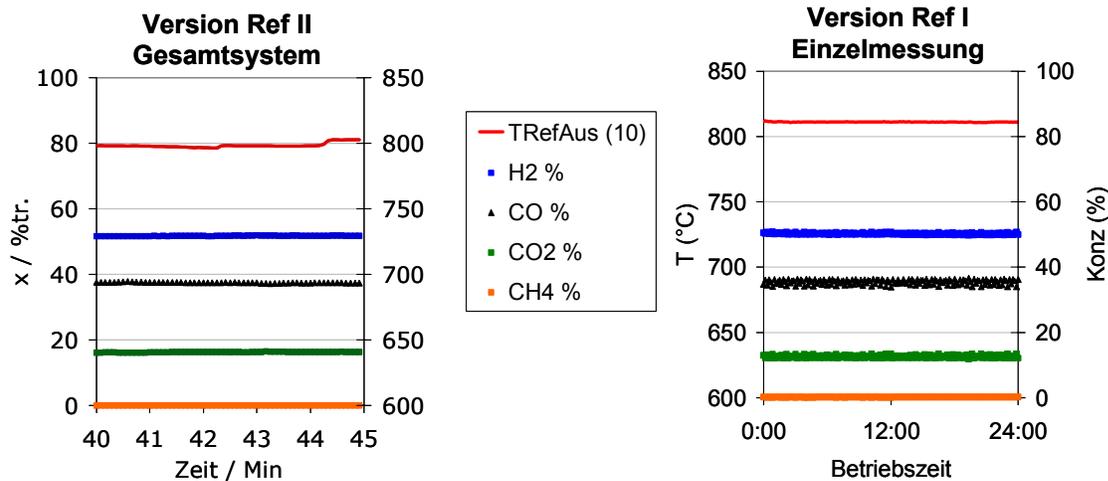


Abbildung 3-71: Vergleich von Ref II im Gesamtsystem mit Ref I (ZBT Reformermessung) im AAGR-Betrieb

Bei ähnlichen Austrittstemperaturen (Ref I: 810 °C; Ref II: 800 °C) ist eine weitgehende Übereinstimmung beider Produktgaszusammensetzungen festzustellen. Lediglich die CO₂-Konzentration ist mit 12,5 % (Ref I) deutlich geringer, als bei dem Gesamtsystembetrieb mit 16 % (Ref II). Die Ursache dieser Abweichung wird in einer nicht exakten Messung der CO₂-Konzentration aufgrund von Querempfindlichkeiten der Messgasanalytik vermutet.

Mit diesen Gaszusammensetzungen lieferte der verwendete (degradierte) Stack elektrische Leistungen von 100 W ($U_{Stack} = 21$ V) und 130 W ($U_{Stack} = 18$ V). Dies entspricht einem elektrischen Wirkungsgrad von 14 % bzw. 18,2 % bezogen auf die zugeführte Propanmenge. Bei den dargestellten Propan-Durchsätzen von 0,47 l_N/min konnte das Nachbrenner-Bypassventil V1 jedoch nicht vollständig geschlossen werden, da der Nachbrenner dann überhitzte. Eine weitere Erhöhung der Nachbrennerluft zur Erhöhung der Reformerkühlung war nicht möglich, da dies zu Systemüberdrücken von ca. 100 mbar (gegenüber Raumdruck) führte. Drücke oberhalb von 100 mbar können nach Herstellerangaben zu irreversiblen Schäden (Undichtigkeiten bei den verwendeten Glasloten) am Stack führen. Aus diesem Grund wurde der AAGR-Betrieb mit reduziertem Propandurchsatz von 0,23 l_N/min wiederholt. Die in Abbildung 3-71 dargestellte Reformatgaszusammensetzung konnte in diesem Versuchspunkt bestätigt werden. Die von der SOFC erzielten elektrischen Leistungen lagen nunmehr bei 87 W ($U_{Stack} = 21$ V) und 104 W ($U_{Stack} = 18$ V). Die Wirkungsgrade ergeben sich demnach zu 24,7 % bzw. 29,5 %. Der deutlich höhere Wirkungsgrad bei kleinerem Propandurchsatz ist durch die verbesserte Brenngasausnutzung des Stacks bei kleinerem Brenngasvolumenstrom zu erklären.

Im zweiten Versuch wurde der Betriebspunkt mit einem Propandurchsatz von 0,43 l_N/min für ca. 100 Minuten konstant gehalten. Durch die zwischenzeitlich erfolgte strömungstechnische Entkopplung der Abgasstränge konnte nunmehr das gesamte Anodenabgas über den Nachbrenner abgeführt werden, ohne den Grenzwert des Systemüberdrucks von 100 mbar zu überschreiten. Die Kühlung des Nachbrenners erfolgte wiederum über die Erhöhung der Nachbrenner-Luftzufuhr. Aufgrund der leicht niedrigeren Reformeraustrittstemperatur ergab sich bei diesem Betriebspunkt eine etwas andere Reformatgaszusammensetzung, diese ist in Abbildung 3-72 dargestellt. Die Summe der Brenngase beträgt 79,8 Vol.-%, die elektrische

Leistung lag bei 82 W. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von 12,5 %. Der erste AAGR-Betrieb hingegen lieferte zwischen 84 und 86 Vol.-% Brenngasanteil (siehe Abbildung 3-71) und entsprechend höhere elektrische Leistungen und Wirkungsgrade.

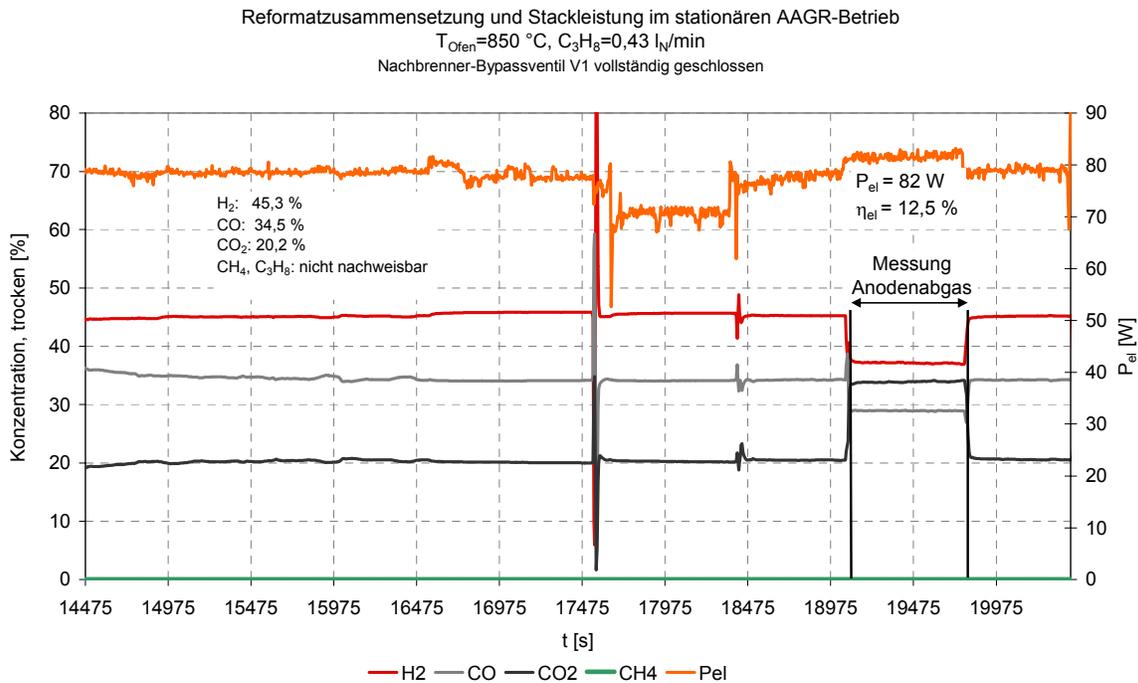


Abbildung 3-72: Reformatgaszusammensetzung und Stackleistung im stationären AAGR-Betrieb, C_3H_8 : 0,43 l_N/min, Ofentemperatur 850 °C, Staxera MK100-Stack (degradiert)

Bei den bisher dargestellten Messreihen wurde das CO_2 direkt dem Reformer zugeführt (V7 geschlossen, V8 geöffnet, siehe Abbildung 3-68), für den Betrieb des Injektors in den folgenden Untersuchungen wird dieses als Injektor-Treibgas genutzt und über die Injektordüse zugeführt. Aufgrund der Rohr- und Anschlussgeometrie folgen daraus je nach Zufuhrvariante verschiedene Anströmungen des Reformer-Katalysators. Um den Einfluss beurteilen zu können, wurde ein nachgestellter AAGR-Betriebspunkt mit einem Propanvolumenstrom von 0,3 l_N/min eingestellt, bei dem das CO_2 dem Reformer zunächst gemeinsam mit dem Propan direkt zugeführt wurde. Anschließend wurde die CO_2 -Dosierung über die Injektordüse vorgenommen (V8 geschlossen, V7 offen, siehe Abbildung 3-68), wobei die Rezirkulatleitung aber nach wie vor verschlossen blieb und somit trotz vorhandenem Treibstrahl kein Anodenabgas rezirkuliert wurde.

Die Ergebnisse der Vergleichsmessung sind in Abbildung 3-73 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Reformat-Zusammensetzung trotz ähnlicher Reformeraustrittstemperaturen geringfügig abweicht. Wird das CO_2 dem Reformer direkt zugeführt (Abbildung 3-73, rechts) entsprechen die Konzentrationen nahezu den in der Simulation bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen, dosiert man das CO_2 über die Injektor-Treibdüse (Abbildung 3-73, links), verschiebt sich das Verhältnis von $CO : CO_2$ und eine minimale Erhöhung der Wasserstoffkonzentration stellt sich ein. Dies ist mit der Shift-Reaktion (vergl. Gl. 3-6) zu begründen, die das Gleichgewicht zu Gunsten von H_2 und CO_2 verschiebt.

In der dritten Versuchsreihe erfolgte die Inbetriebnahme des Injektors. Dazu wurde der Anodenausgang über die Rezirkulatleitung mit dem Injektor verbunden und das System entsprechend den vorherigen Versuchsreihen bis 850 °C aufgeheizt und in den AAGR-Modus überführt. Dabei wurde zunächst versucht, das CO_2 wie in den vorherigen Betriebspunkten dem Reformer direkt zuzuführen. Es wurde jedoch festgestellt, dass dies aufgrund der geöffneten Rezirkulatleitung zu einer Rückströmung führte, wodurch nicht reformiertes Propan auf die

SOFC gelangte. Aus diesem Grund wurde das CO₂ im Anschluss direkt über die Injektor-Treibgasdüse zudosiert.

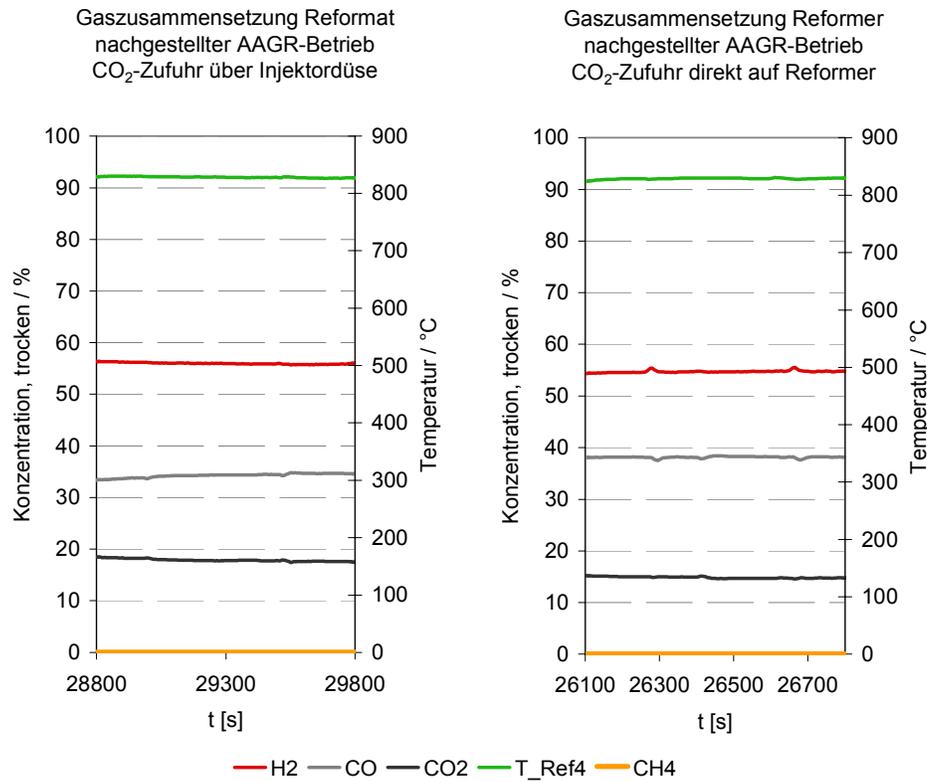


Abbildung 3-73: Vergleich Reformatgaszusammensetzung bei unterschiedlicher Zuführung des CO₂

Um die angesaugte Menge an Anodenabgas und damit die real vorherrschenden Rezirkulationsraten quantitativ bestimmen zu können, wurde eine zusätzlich Messgasleitung zwischen Injektorausgang und Reformereingang installiert. Aus alternierenden Konzentrationsmessungen (Injektorausgang im Wechsel mit Anodenausgang) wurde dann die Menge an Anodenabgas berechnet, die bei den vorherrschenden Bedingungen vom Injektor angesaugt und dem Reformer zugeführt werden.

Die Systemdruckverluste sind, wie bereits erwähnt, beim Reformer/Brenner-Reaktor Ref II deutlich niedriger als bei Ref I. Aus diesem Grund wurde eine Variation des CO₂-Treibstrahls im laufenden AAGR-Betrieb durchgeführt, um das Betriebsverhalten des Injektors zu ermitteln (maximale Rezirkulationsrate, Grenzwert für CO₂-Durchsatz, um Ansaugung sicherzustellen). Während der Messreihe wurde simultan der Wasseranteil erhöht, um weiterhin ein O/C_{Ref} von 2,5 gewährleisten zu können und die Rußbildung zu unterdrücken.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Bei den vorliegenden Systemgedrücken (Reformer plus Anode, ca. 25 mbar) war ein CO₂-Minstdurchsatz von ca. 0,8 l_N/min notwendig, um ein Ansaugen von Anodenabgas durch den Injektor sicherzustellen.
- Die gemessenen Treibgas-Vordrücke liegen weit unterhalb der Werte, wie sie im Rahmen der Injektor-Kennfeldbestimmung ermittelt wurden.
- Die erzielten Rezirkulationsraten liegen zwischen 0,2 und 0,7 und damit ebenfalls deutlich unter den Werten, wie sie anhand der Kennfeldmessungen zu erwarten waren.

Aufgrund dieser Ergebnisse lag die Vermutung nahe, dass eine Undichtigkeit zwischen Treibdüse und Injektorgehäuse für die Abweichungen verantwortlich ist. Dies führt dazu, dass nur ein Teil des Treibgases tatsächlich durch die Treibdüse geleitet wird und damit für

die Anodenabgasabsaugung genutzt werden kann, während der Rest an der Düse vorbei strömt. Diese Annahme konnte durch weitere Messreihen zum Düsenvordruck belegt werden. Nach Demontage des Injektors wurde eine Zersetzung der zwischen Düsenboden und Düsenaufnahme eingelegten Glimmerdichtung festgestellt. Nach einem Tausch der Dichtung wurden weitere Düsenvordruckmessungen durchgeführt, die wieder die ursprünglichen Werte lieferten.

3.5.8 Abschließende Gesamtsystemuntersuchungen

Anschließend an den dritten Versuchsbetrieb wurde der Stack getauscht und ein nicht degradierter Stack (Bezeichnung: 2060) installiert. Dieser Stack wurde einmalig im Zuge der Stack-Charakterisierung mit nachgestelltem Reformat untersucht (siehe Abbildung 3-6) und anschließend verspannt, ausgebaut und zwischengelagert. Im Gesamtsystem wurde er sowohl im AAGR- als auch im POX-Betrieb untersucht. Beide Betriebszustände wurden mit gleichen Propanvolumenströmen realisiert, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Zusätzlich wurde der POX-Betrieb mit der doppelten Propangasmenge ($0,88 \text{ l}_N/\text{min}$) durchgeführt um die in Kapitel 3.1.1 dargestellten Simulationsergebnisse experimentell zu verifizieren.

Der Injektor wurde, wie bereits in Kapitel 3.5.7.2 erwähnt, während der Umbauarbeiten ebenfalls im Gesamtsystemaufbau überprüft. Es wurden die Vordrücke der Treibdüse in Abhängigkeit der Treibgasdurchflussmenge in Form einer Kennlinie aufgenommen und mit den Ergebnissen der Injektor-Komponentenuntersuchungen abgeglichen. Da diese übereinstimmen, war die Dichtigkeit des Injektors gewährleistet und die Injektoruntersuchungen wurden im Gesamtsystemaufbau wiederholt.

3.5.8.1 AAGR-Betrieb

Das System wurde unter Formiergas auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und anschließend in den stationären AAGR-Betrieb überführt. Die Injektoruntersuchungen wurden, wie in Absatz 3.5.7.2 beschrieben, wiederholt. Die Gasanalytik wurde alternierend auf den Reformereingang, Anodeneingang und Anodenausgang geschaltet und daraus u.a. die Rezirkulationsrate berechnet. Bei diesen Messungen wurde der Treibstrahlvolumenstrom schrittweise von $1,3 \text{ l}_N/\text{min}$ auf $0,6 \text{ l}_N/\text{min}$ reduziert. Die Rezirkulationsraten können anhand der H_2 - und CO -Konzentrationen am Injektorausgang beurteilt werden. Abbildung 3-74 zeigt eine Skizze der Analytik-Messstellen. Wird am Injektorausgang kein H_2 und CO detektiert, findet keine Rezirkulation statt.

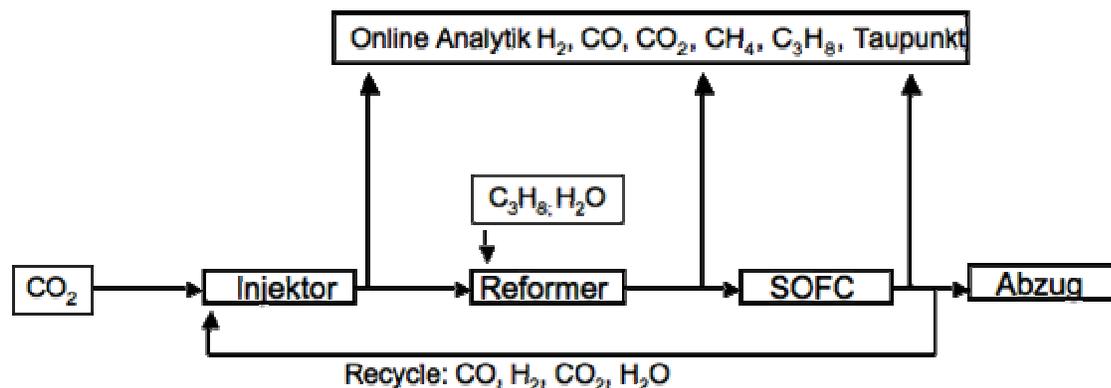


Abbildung 3-74: Schematische Darstellung der Analytik-Messstellen im Gesamtsystem

Durch Kenntnis der Gaszusammensetzung hinter jedem Bauteil und der Eingangsvolumenströme kann die Recyclegasmenge berechnet werden. Ab Treibströmen von $0,6 \text{ l}_N/\text{min}$ konnte eine Rezirkulation festgestellt werden. Mit einem Treibstrahl von $0,6 \text{ l}_N/\text{min}$ arbeitete der

Injektor allerdings mit starken Schwankungen, die sich in den H_2 - und CO -Konzentrationen widerspiegeln. Ein fluktuationsfreier Betrieb konnte ab einem Treibstrahldurchsatz von $0,8 \text{ l}_N/\text{min } CO_2$ realisiert werden.

Die Systemgedrücke lagen während der gesamten Versuchsdauer zwischen 24 und 31 mbar. Vergleicht man die Ergebnisse mit den vorher durchgeführten Kennfeldmessungen des Injektors zeigt sich, dass ein Treibstrahl von $0,6 \text{ l}_N/\text{min}$ bei 24 mbar ein Rezirkulationsverhältnis von $R = 0,97$ ergibt, aber schon bei 27 mbar keine Rezirkulation mehr erfolgt. Ein Treibstrahl von $0,8 \text{ l}_N/\text{min}$ gestattet selbst bei Gegendrücken >30 mbar eine ausreichende Rezirkulation. Die im Gesamtsystem erzielten Rezirkulationsraten lagen im Mittel bei $R \approx 2$, die Ergebnisse stimmen mit den Injektorversuchen in Abbildung 3-29 überein. Der Einsatz von CO_2 als Treibgas für den Injektor stellte sich als vorteilhaft heraus, da der vorgesehene Propanvolumenstrom von $0,46 \text{ l}_N/\text{min}$ bei den vorliegenden Gegendrücken keine Rezirkulation erlaubt hätte.

Abbildung 3-75 zeigt die Ergebnisse der Treibstrahluntersuchungen. Als x-Achse ist dabei das für unterschiedliche Treibgasdurchsätze resultierende O/C_{Ref} -Verhältnis aufgetragen. Das O/C_{Ref} -Verhältnis ergibt sich aus den Eingangsvolumenströmen und Recyclegasmengen. Für den Versuchspunkt mit $0,85 \text{ l}_N/\text{min } CO_2$ Treibstrahlvolumenstrom liegt das O/C_{Ref} -Verhältnis bei dem geforderten Wert von 2,5.

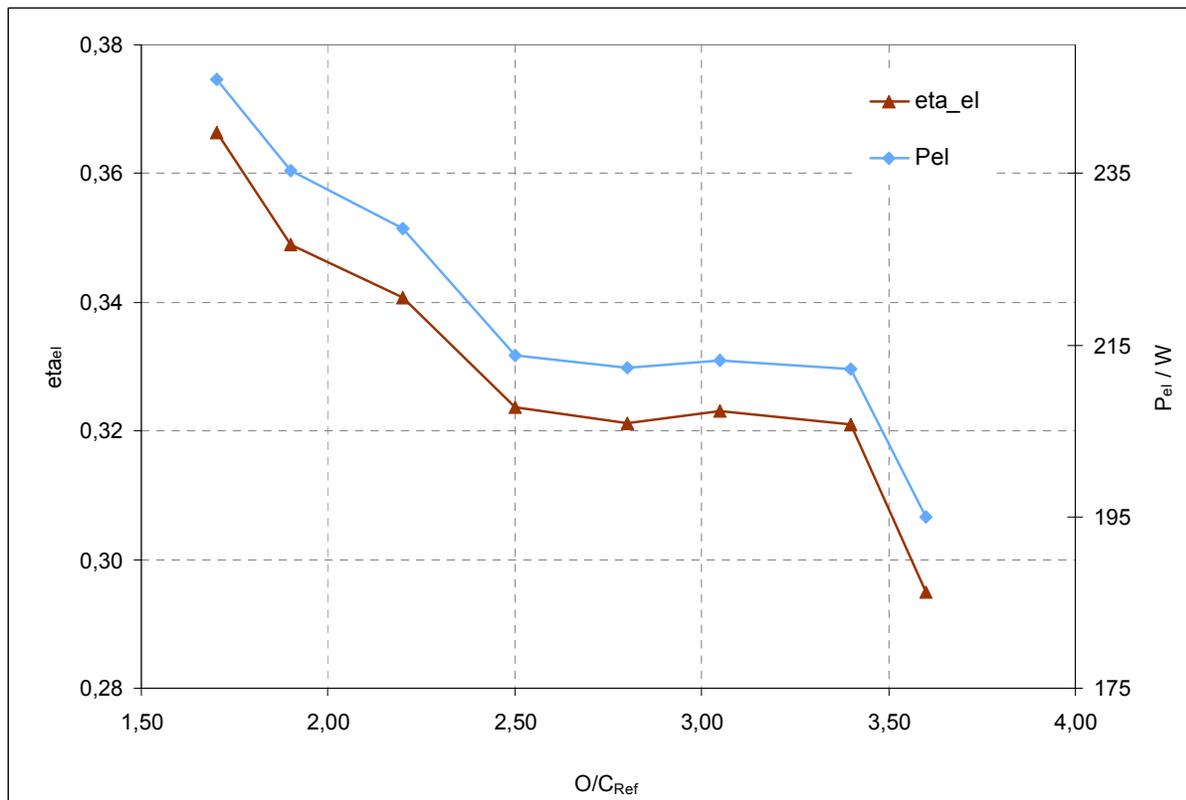


Abbildung 3-75: Elektrische Leistung und Systemwirkungsgrad bei Variation von O/C_{Ref} durch Änderung des CO_2 -Treibgasdurchsatzes im AAGR-Betrieb, Propanzufuhr (über Injektor-Bypass) $0,44 \text{ l}_N/\text{min}$, Staxera MK100-Stack 2060

Ausgehend von $O/R C_{Ref} = 1,7$ sinkt die Leistung von 246 W auf 214 W bei $O/C_{Ref} = 2,5$. Im Bereich von $O/C_{Ref} = 2,5$ bis 3,5 liegt die Leistung konstant bei ca. 213 W. Dies deckt sich mit den in Kapitel 3.1.2 in Abbildung 3-3 dargestellten Untersuchungen zur Brenngasverdünnung. Auch in den Voruntersuchungen fiel zunächst die Leistung mit steigendem CO_2/H_2O -Anteil stark ab, blieb aber bei weiterer Partialdruckerhöhung dieser Komponenten weitestgehend konstant.

Der Betriebspunkt mit 0,44 l_N/min C₃H₈, 1,09 l_N/min H₂O und 0,8 l_N/min CO₂ wurde für die weiteren Untersuchungen gewählt, da er einen rußfreien Betrieb mit hoher Leistung, maximalem FU und damit hohem Systemwirkungsgrad vereint. Die Stabilität des Gesamtsystems wurde anhand dieses Betriebspunktes in einem 10-stündigen Dauerversuch verifiziert (Abbildung 3-76 und Abbildung 3-77).

Die SOFC arbeitet bei Temperaturen von 850 bis 860 °C und Kathodenluftvolumenströmen von 200 l_N/min. Die Bypassventile V1 und V2 waren vollständig geschlossen und das gesamte Anodenabgas wurde über den Nachbrenner geleitet. Der Nachbrenner wurde mit 12 l_N/min Luft beaufschlagt um eine Überhitzung zu verhindern und die Reformeraustrittstemperatur zwischen 815 und 820 °C konstant zu halten.

Wiederum wurde an allen Analytikzugängen die Gaszusammensetzung bestimmt. Die Analytikwege wurden im 30-Minuten-Intervall umgeschaltet, dies ist auch an der Gaszusammensetzung in Abbildung 3-76 erkennbar. Die überlagerten Schwankungen in der Gaszusammensetzung sind auf Fluktuationen der MFC zurückzuführen. Das teilweise Absinken der Stromstärke ist bedingt durch den Wechsel des Analytikweges auf den Reformerausgang, da dann das durch die Analytik aus dem System entnommene Reformatgas (ca. 1 l_N/min) nicht für die Verstromung in der SOFC zur Verfügung steht. Der Brenngasanteil lag während der gesamten Versuchsdauer zwischen 75 – 78 %.

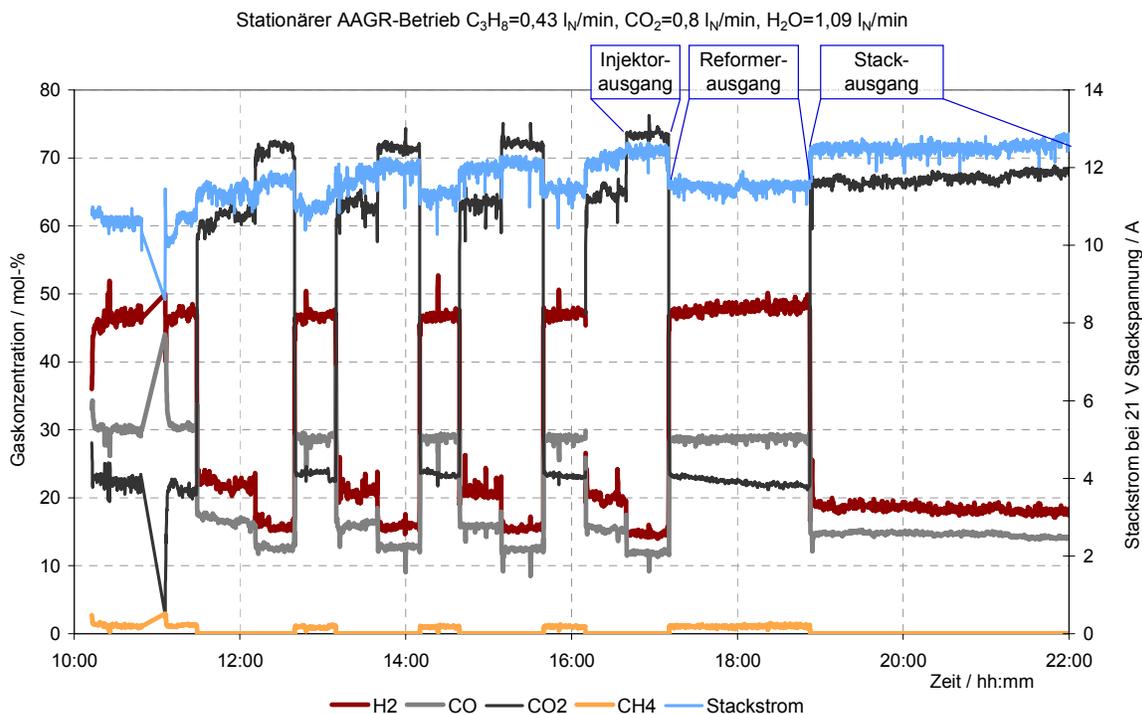


Abbildung 3-76: Stationärer AAGR-Betrieb des Gesamtsystems über 10 Stunden, C₃H₈ = 0,43 l_N/min, CO₂ = 0,8 l_N/min, Wechselmessung über verschiedener Analytikwege (Abbildung 3-74)

Das errechnete Rezirkulationsverhältnis lag wie im Vorversuch bei $R \approx 2$. Der Stack erreichte ein FU von 60 % bei 240 bis 270 W und ermöglichte einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad von 40 bis 42 % (siehe Abbildung 3-77). Geringere Werte für Leistung, Strom und Wirkungsgrad sind, wie schon erwähnt, auf die Verringerung des der Anode zugeführten Reformatgases durch den von der Analytik abgezweigten Gasstrom zurückzuführen.

Die Leistungswerte liegen mit 270 W unter denen aus der Stack-Charakterisierung (vergl. Abbildung 3-6 mit $P_{el} = 370$ W und ein FU = 64 % für Stack 2060). Die auffällig geringere Leistung lässt eine Degradation des Stacks vermuten. Eine Rückströmung kann bei Injektorbetrieb ausgeschlossen werden. Um die Ursache zu ergründen wurden nach Abschluss der

Gesamtsystemuntersuchungen weitere Versuche durchgeführt, diese sind in Kapitel 3.5.10 dargestellt.

Strom-, Spannungs-, Leistungs- und Wirkungsgradverläufe stationärer Betrieb mit 0,8 l/min CO₂

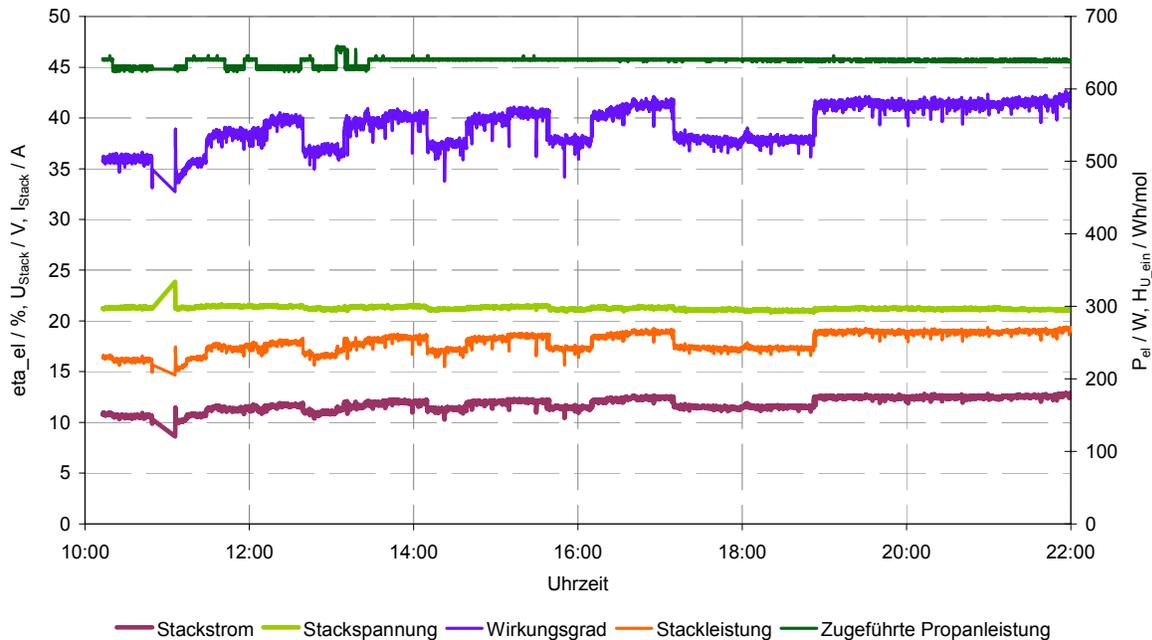


Abbildung 3-77: Stackdaten im stationären AAGR-Betrieb des Gesamtsystems über 10 Stunden, C₃H₈ = 0,43 l_N/min, CO₂ = 0,8 l_N/min, Staxera MK100-Stack 2060

Außerdem wurde eine kontinuierliche Zunahme des Düsenvordruckes von 5,2 bar auf 7 bar über die Versuchsdauer festgestellt. Dies machte sich in minimal sinkenden CO₂-Konzentrationen am Reformereintritt und damit einhergehend einer geringfügig geänderten Reformeraustrittszusammensetzung bemerkbar (siehe Abbildung 3-76). Steigt der Düsenvordruck, erhöht sich der Hinterdruck des MFC und die maximal dosierbare Menge sinkt. Auf die Leistung der SOFC hatte dieser Effekt keinen signifikanten Einfluss (siehe Abbildung 3-77). Schwankungen in der elektrischen Leistung sind durch die sich geringfügig ändernde Reformatgaszusammensetzung und, besonders zu Versuchsbeginn, durch Temperatureffekte begründet. Nach Abschluss der Versuche wurde der Injektor demontiert und der Düsendurchmesser mikroskopisch bestimmt. Dieser hatte sich von ursprünglich 260 µm auf ca. 210 µm verkleinert. Für die ausstehenden POX und AAGR-Versuche wurde anschließend eine neue 260 µm Düse eingesetzt. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei der Einzelcharakterisierung des Injektors beobachtet. Die Ursache der Veränderungen konnte im Rahmen dieses Projektes nicht festgestellt werden und soll im Nachfolgeprojekt ermittelt werden.

3.5.8.2 POX-Betrieb

Der POX-Betrieb wurde mit Propanvolumenströmen von 0,43 und 0,88 l_N/min und bei O/C = 1 durchgeführt. Der Betriebspunkt mit 0,43 l_N/min Propan dient der besseren Vergleichbarkeit mit dem AAGR-Betrieb. Die verfahrenstechnische Simulation (siehe Abschnitt 3.1.1) hat gezeigt, dass im POX-Modus näherungsweise die doppelte Propanmenge benötigt wird für die gleiche Leistung wie im AAGR-Betrieb.

Das System wurde unter Formiergasatmosphäre aufgeheizt und anschließend in den stabilen POX-Betrieb gebracht. Die Propan- und Luftvolumenströme wurden schrittweise erhöht um Überhitzungen zu verhindern. Das SOFC-Bypassventil V2 war beim Zünden der POX geöffnet, gleichzeitig wurde die Online-Analytik am Reformier eingesetzt um die Reformatgasqualität zu beurteilen. Das Ventil V2 wurde geschlossen und das Reformat auf die SOFC

geleitet. Da keine Rezirkulation stattfinden sollte, wurde das Anodenabgas direkt über die Nachbrenner-Bypassleitung aus dem System abgeführt und der der Nachbrenner lediglich mit Luft beaufschlagt um den Reformier zu kühlen. Die Gaszusammensetzung am Reformier- und Anodenausgang wurden quantitativ bestimmt. Der Brenngasanteil (Summe der H_2 , CO und CH_4 -Konzentration) im POX-Modus ist, aufgrund der Stickstoffverdünnung durch den Einsatz von Luft, wesentlich geringer als im AAGR-Modus. Im POX-Betrieb konnten Brenngasanteile zwischen 39 und 47 % gemessen werden, die Brenngasanteile im AAGR-Modus bewegen sich, betrachtet man alle Gesamtsystemversuche, zwischen 70 und 86 %.

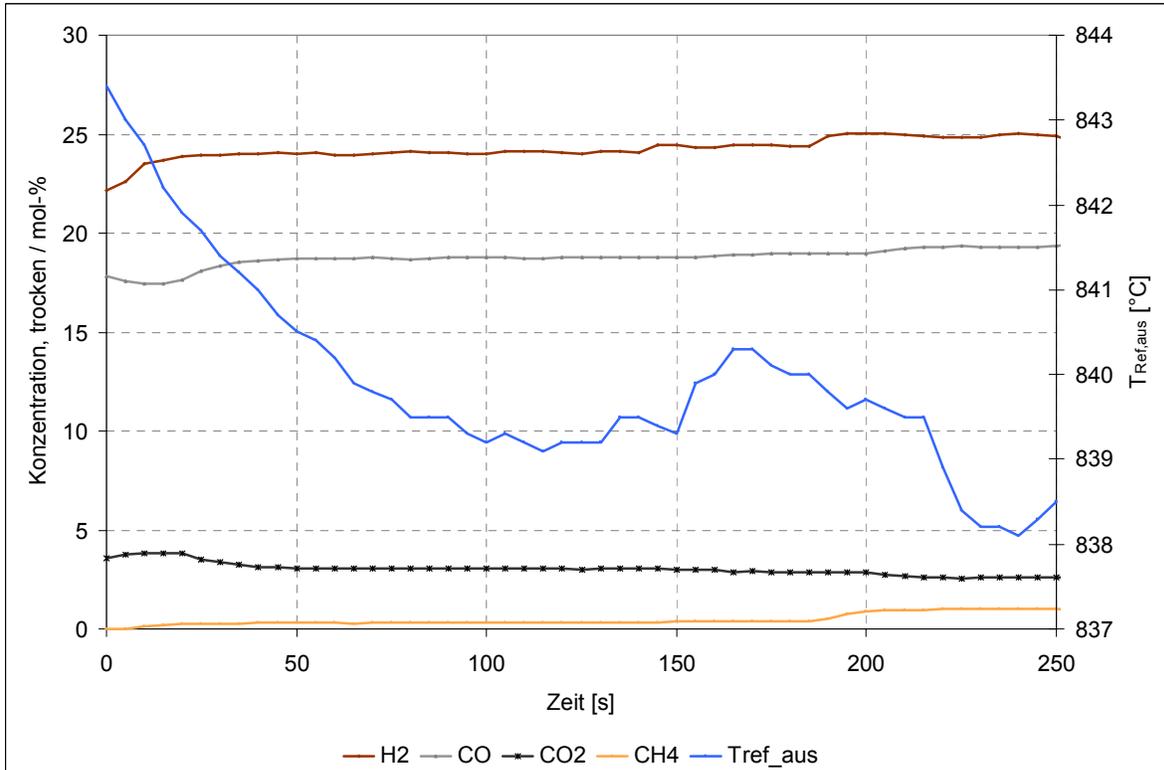


Abbildung 3-78: Gaszusammensetzung (i.Tr.) von POX-Reformatgas, 0,43 l_N/min C₃H₈, 3,4 l_N/min POX-Luft, T_{Ref_aus} = 838 - 843 °C

Abbildung 3-78 zeigt einen Ausschnitt der Gasanalyse, die Reformeraustrittstemperatur ist ebenfalls dargestellt. Schwankungen in der Gaszusammensetzung, besonders das Vorhandensein geringer Methananteile, sind stark temperaturabhängig. Temperaturen unterhalb 840 °C führen zu einem Anstieg der Methankonzentration. Das System wurde so gefahren, dass möglichst geringe Methananteile entstehen, die Einstellung der Reformertemperatur erfolgte durch Anpassen der Nachbrennerluft. Die erzielten elektrischen Leistungen für die beiden POX-Betriebspunkte sind in Abbildung 3-79 dargestellt, zum Vergleich ist auch die erzielte elektrische Leistung für den AAGR-Betrieb mit aufgeführt.

Erhöht man den Propanvolumenstrom steigt auch die elektrische Leistung, hier von 172 W auf 307 W. Der Systemwirkungsgrad verhält sich dagegen gegenläufig. Er sinkt, wenn der Propanvolumenstrom erhöht wird, da auch der Brenngasausnutzungsgrad mit steigendem Brenngasvolumenstrom fällt. Dies wurde bereits in den Stackvoruntersuchungen in Kapitel 3.1.2 erläutert. Der Systemwirkungsgrad ist bei Einsatz von 0,44 l_N/min Propan 25 %, bei Verdopplung der Propanmenge wurde ein Systemwirkungsgrad von lediglich 23 % erzielt.

Ausgehend von der ursprünglichen Zielsetzung, den Wirkungsgrad bei POX- und AAGR-Betrieb bei gleicher Propan Eingangsleistung zu vergleichen, ergibt sich eine Steigerung des Systemwirkungsgrades von 25 % (POX, P_{el} = 172 W) auf 40 % im AAGR-Betrieb (P_{el} = 270 W). Da im AAGR-Betrieb eine geringere Leistung gemessen wurde als in der Si-

mulation berechnet und in den Voruntersuchungen mit nachgestelltem und experimentellem AAGR-Reformat gemessen, ist der Vergleich gleicher Propanvolumenströme und damit gleicher Heizwerte sinnvoller: Der Vorteil des AAGR-Betriebes ist offensichtlich. Bei gleicher Propanzufuhr erlaubt der AAGR-Betrieb eine um 100 W höhere elektrische Leistung. Damit erhöht sich der Systemwirkungsgrad um 15 Prozentpunkte.

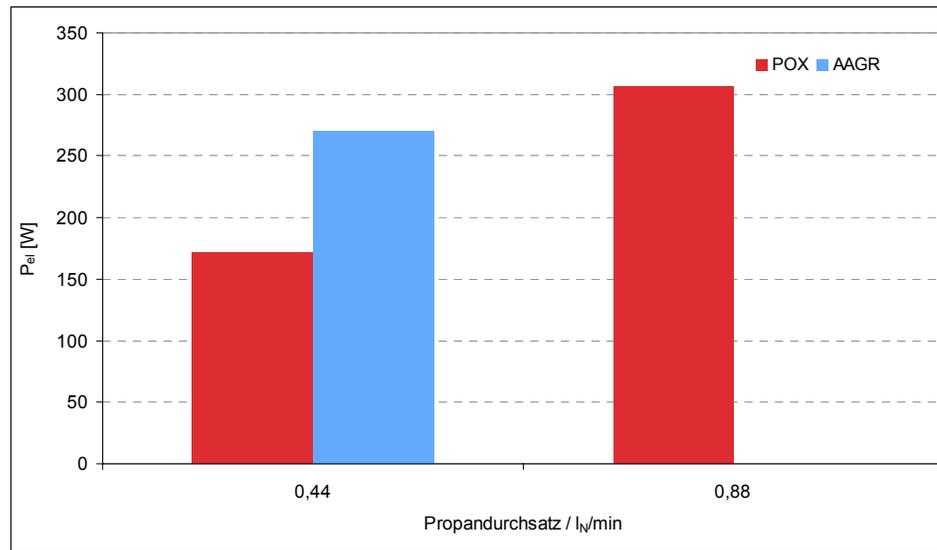


Abbildung 3-79: Vergleich elektrische Leistung von POX-Modus $C_3H_8 = 0,44$ bzw. $0,88$ l_N/min, O/C = 1 mit AAGR-Modus $C_3H_8 = 0,44$ l_N/min, O/C_{ref} = 2,5

3.5.9 Zusammenfassung der Versuche mit dem Gesamtsystem

Die wesentlichen Ergebnisse des Betriebs mit dem Gesamtsystem waren:

- Der Wirkungsgradgewinn im AAGR-Betrieb ($\eta_{el} = 40$ %) gegenüber dem POX-Betrieb ($\eta_{el} = 25$ %) konnte mit einem Anstieg um 15 Prozentpunkte deutlich nachgewiesen werden.
- Das Anfahren und ein stabiler Betrieb von POX- und AAGR-Modus wurden über mehrere Stunden realisiert.
- Für den fluktationsfreien Injektorbetrieb sind Treibgasdurchsätze von mindestens $0,8$ l_N/min erforderlich. Die resultierende Rezirkulationsrate liegt bei $R \approx 2$, bei Systemgedrücken von 24 bis 30 mbar.
- Die Anforderung für den Reformer-Katalysator von $O/C_{Ref} = 2,5$ führt zu einer Verringerung des Systemwirkungsgrades und der maximalen Leistung, ist aber nötig für rußfreien Betrieb.
- Die elektrische Leistung ($P_{el} = 270$ W) und der Systemwirkungsgrad ($\eta_{el} = 40$ %) liegen unter den aus den Voruntersuchungen und Simulationen erwarteten Werten für diesen Stack.

3.5.10 Nachuntersuchungen und Potentialabschätzung des AAGR-Betriebes

Neben dem praktischen Nachweis einer deutlichen Wirkungsgradverbesserung des SOFC-Systems im AAGR-Modus gegenüber dem POX-Betrieb bleibt die Frage der tatsächlichen Potentialabschätzung des AAGR-Prinzips insbesondere für eine zukünftige Überführung in die Praxis relevant.

Deshalb wurde abschließend eine Quantifizierung der möglichen Ursachen für die Abweichung der experimentell ermittelten Systemwirkungsgrade (40 %, siehe Kapitel 3.5.8.1) vom Erwartungswert aus der Simulation anhand der Einzelmessungen (52,4 %, siehe Kapitel 3.2.3 und Abbildung 3-16) unternommen. Die Gründe für abweichende Leistungen, Brennstoffnutzungsgrade und damit Wirkungsgrade wurden in den folgenden Effekten vermutet:

- Degradation des SOFC-Stacks während des Betriebs im Gesamtsystem durch zeitweise Fahrweise in ungeeigneten Betriebspunkten sowie zeitweise Zwischenlagerung.
- Degradation des Reformerkatalysators durch Rußbildung bei $O/C_{Ref} < 2,5$.
- Leistungsabnahme durch Betrieb des Stacks mit verdünntem Reformatgas (bedingt durch das geforderte O/C_{Ref} -Verhältnis von 2,5).
- Wirkungsgradverlust durch Betrieb des Stacks mit zu hoher Propanzufuhr.

Um den Einfluss dieser Effekte auf den Systemwirkungsgrad zu ermitteln, wurden im Nachgang zu den Gesamtsystemversuchen folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Betrieb des Stacks nach Abschluss der Gesamtsystemversuche in zwei Referenzpunkten und Vergleich mit den Leistungsdaten, die mit demselben Stack für diese Referenzpunkte während der Einzelmessungen (Basis für die Simulation) erreicht wurden.
2. Vergleich der Reformatgaszusammensetzung/Brenngasanteile im Gesamtsystemversuch mit der Zusammensetzung während der Reformereinzelmessungen (Basis für die Simulation) und der theoretisch zu erwartenden.
3. Betrieb des Stacks mit nachgestelltem Reformatgas bei geringeren O/C_{Ref} -Verhältnissen
4. Betrieb des Stacks mit nachgestelltem Reformatgas bei $O/C_{Ref}=1,5$ und verringerter Propanzufuhr.

Zu 1.

Der eingesetzte SOFC-Stack zeigte in den Voruntersuchungen (siehe Kapitel 3.1.2: SOFC-Stackcharakterisierung) deutlich höhere Leistungen und Brennstoffnutzungsgrade als beim Betrieb im Gesamtsystem. Nach Abschluss der Gesamtsystemversuche wurde deshalb ein vom Stackhersteller definierter Referenzbetriebspunkt (Staxera Referenzpunkt) sowie angefahren. Weiterhin wurde als Wiederholungsmessung ein AAGR-Betriebspunkt eingestellt, der im Rahmen der SOFC-Stackcharakterisierung bereits untersucht wurde (siehe Abbildung 3-6).

Der Stack wurde im Staxera Referenzpunkt (Brenngas 10 l_N/min, H₂ : N₂ = 40 % : 60 %, 850 °C Stacktemperatur) betrieben und der maximal mögliche Strom eingestellt, bei dem sich eine Einzelzellspannung von 0,7 V einstellt. Verglichen mit den Messungen während der Stack-Charakterisierung ist die Leistung verringert (siehe Tabelle 3-8).

Vergleichsmessungen Staxera Referenzpunkt 10 l _N /min Brenngas, 40 bzw. 110 l _N /min Kathodenluft (Einzelmessung bzw. Gesamtsystemmessung), T=850 °C, H ₂ : N ₂ = 40 % : 60 %				
	Einzelmessung 1	Einzelmessung 2	Gesamtsystemmessung 1	Gesamtsystemmessung 2
Max. Stackleistung (bei 0,7 V Einzelzellspannung)	335 W_{el}	330 W_{el}	285 W_{el}	292 W_{el}

Tabelle 3-8: Vergleich der maximalen Stackleistung während der Stack-Charakterisierung und im Gesamtsystem, Staxera-Referenzpunkt

Die beiden Messungen im Gesamtsystem ergeben näherungsweise gleiche elektrische Leistungen, verglichen mit dem Referenzpunkt dieses Stacks bei der ersten Charakterisierung ist eine deutliche Leistungsabnahme erkennbar. Der Stack erreichte bei den ersten Untersuchungen nach dem Einbau 330 bis 335 W. Beim Betrieb im Gesamtsystemaufbau erreichte er in dem gleichem Betriebspunkt lediglich 285 bis 292 W. Dies entspricht einer Leistungsabnahme von ca. 15 %.

Als weiterer Vergleichspunkt wurde der in Abbildung 3-6 dargestellte Betriebspunkt mit 6,34 l_N/min Brenngas und einer Zusammensetzung von H₂ : CO : CH₄ : CO₂ : H₂O = 51,6 : 39,0 : 0,9 : 3,8 : 4,7 mol-% gewählt. Dieser Betriebspunkt entspricht einem AAGR-Betriebspunkt. Die Ergebnisse der Vergleichsmessung sind in Tabelle 3-9 dargestellt.

Vergleichsmessungen AAGR-Betriebspunkt 6,34 l _N /min Brenngas, 40 l _N /min Kathodenluft, T=850 °C H ₂ : CO : CH ₄ : CO ₂ : H ₂ O = 51,6 : 39,0 : 0,9 : 3,8 : 4,7 mol-%		
	Stack-Einzelmessung	Stack-Gesamtsystemmessung
Max. Stackleistung (bei 0,7 V Einzelzellspannung)	370 W_{el}	308 W_{el}
Max. Brennstoffnutzungsgrad	64 %	49 %

Tabelle 3-9: Vergleich der maximalen Stackleistung und des Brennstoffnutzungsgrades während der Stack-Charakterisierung und im Gesamtsystem, AAGR-Betriebspunkt

Auch diese Wiederholungsmessung zeigt eine deutliche Abnahme der Stackleistung, die auf eine Degradation des Stacks zurückgeführt wird. Als eine Ursache für die Abnahme der Leistungsfähigkeit wird der zwischen den Untersuchungen vorgenommene Ausbau des Stacks und die bis zum Aufbau des Gesamtsystems dauernde Zwischenlagerung angenommen. Insbesondere die erneute Verspannung des Stacks beim Ausbau ist problematisch, da eine absolut homogene Verspannung aufgrund der gegebenen Hardware nicht gewährleistet werden kann. Diese Annahme wird durch Aussagen der Firma Staxera unterstützt, wonach eine inhomogene Verspannung des Stacks die Leistungsfähigkeit negativ beeinflussen kann. Das der (kurzzeitige) Betrieb des Stacks bei möglicherweise schädigenden Betriebsbedingungen für die festgestellte Degradation verantwortlich ist, ist unwahrscheinlich, kann aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Während der Einzelmessungen wurde darauf geachtet, dass ungeeignete Betriebspunkte vermieden werden, um den Stack für die Gesamtsystemuntersuchungen zu „schonen“. Da der Stack bereits bei der ersten Messung im Gesamtsystem eine deutlich geringere Leistung als bei der Einzelmessung zeigte, wird die Hauptursache für die Abnahme der Leistungsfähigkeit in der bereits erwähnten provisorischen Verspannung während dem Ausbau, und der Zwischenlagerung gesehen.

Zu 2.

Neben der Degradation des Stacks ist auch ein Aktivitätsverlust des Reformerkatalysators als weitere Ursache für die geringe Systemleistung denkbar. Aus diesem Grund wurden nach Beendigung der Gesamtsystemversuche Wiederholungsmessungen mit dem Reformer durchgeführt, um festzustellen, ob sich die Reformatgasqualität (insbesondere der Brenngasanteil) während der Untersuchungen verschlechtert hat.

Wie bereits in Kapitel 3.5.7.2 erwähnt, konnte im ersten Gesamtsystemversuch ein Brenngasanteil von 84 bis 86 % im trockenen Reformat erreicht werden (siehe Abbildung 3-71, links). Dieser Wert entspricht weitgehend dem anhand der Gleichgewichtsberechnungen ermittelten Wert. In den folgenden Versuchsreihen reduzierte sich der Brenngasanteil im Reformat bei vergleichbaren Versuchseinstellungen auf 76 bis 79,8 % (siehe Abbildung 3-72). Die experimentell erreichten Brenngasanteile liegen also zum Zeitpunkt der Gesamtsystemversuche deutlich unter den theoretisch zu erwartenden und den ursprünglich erreichten

Werten. Der Katalysator des Reformers scheint folglich ebenfalls einer Degradation zu unterliegen.

Zu 3.

Eine Verringerung des O/C_{Ref} -Verhältnisses und damit verbunden höhere Brenngasanteile im Reformat durch geringere Verdünnung sollten eine weitere Erhöhung der Stackleistung und damit des Systemwirkungsgrades im AAGR-Betrieb ermöglichen. Zur Potentialabschätzung, welche Systemwirkungsgrade bei weiterer Komponentenoptimierung mit dem AAGR-Systemkonzept realisierbar sind, wurden Untersuchungen bei reduziertem O/C_{Ref} -Verhältnis durchgeführt. Aufgrund der Rußbildungsproblematik wurde für diese Untersuchungen auf den Betrieb des Reformers verzichtet und stattdessen ein nachgestelltes Reformat eingesetzt. Auf der Basis von stöchiometrischen Abschätzungen hinsichtlich der für unterschiedliche O/C_{Ref} -Verhältnisse zu erwartenden Reformatgaszusammensetzung wurde das Anodeneingangsgas entsprechend den Ergebnissen mittels MFC gemischt und dem Stack zugeführt. Auf die Durchführung detaillierter Gleichgewichtsberechnungen zur Bestimmung der Reformatgaszusammensetzung wurde verzichtet, da die stöchiometrische Betrachtung hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Der Reformier, der Nachbrenner und der Injektor waren bei den nachfolgend dargestellten Untersuchungen nicht in Betrieb. Die Rezikulatleitung war geschlossen, um unbeabsichtigte Rückströmungen zu verhindern. Die Ergebnisse der O/C_{Ref} -Variation sind in Abbildung 3-80 dargestellt.

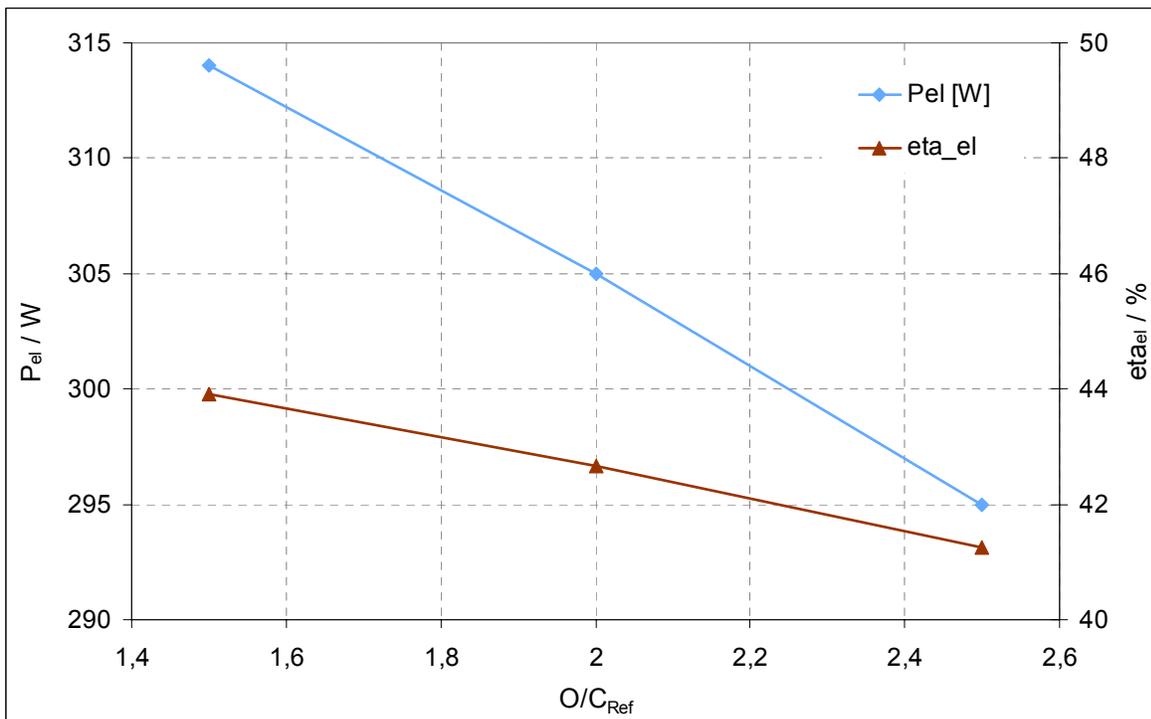


Abbildung 3-80: Elektrische Leistung und Systemwirkungsgrad in Abhängigkeit vom O/C_{Ref} -Verhältnis, nachgestellte AAGR-Zusammensetzung ohne Recycle, das zugeführte nachgestellte Reformatgas entspricht einer Propanzufuhr von 0,47 I_{N} /min, Staxera MK100-Stack 2060

Bei $O/C_{\text{Ref}} = 2,5$ erreicht der Stack mit dem nachgestellten Reformat einen Systemwirkungsgrad von 40 %, (295 W_{el} bei einer Propanzufuhr von 0,47 I_{N} /min), mit realem AAGR-Reformat aus Reformierbetrieb 270 W bei einer Propanzufuhr von 0,43 I_{N} /min (siehe Abbildung 3-76). Wird das O/C_{Ref} auf 1,5 reduziert erhält man 314 W bei 43 % Systemwirkungsgrad. Die Einhaltung der Bedingung $O/C_{\text{Ref}} = 2,5$ für einen rußfreien Betrieb des Reformiers, führt erwartungsgemäß zu nennenswerten Leistungs- und Wirkungsgradeinbußen.

Zu 4.

Um das Potential des Wirkungsgradzuwachses für das AAGR-Systemkonzept weiter zu verdeutlichen wurde bei $O/C_{Ref} = 1,5$ zusätzlich eine Variation des Propanvolumenstroms (mit nachgestelltem Reformat) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-81 dargestellt. Als x-Achse ist dabei der Propanvolumenstrom dargestellt, der für die Berechnung der Menge und Zusammensetzung des nachgestellten Reformatgases verwendet wurde.

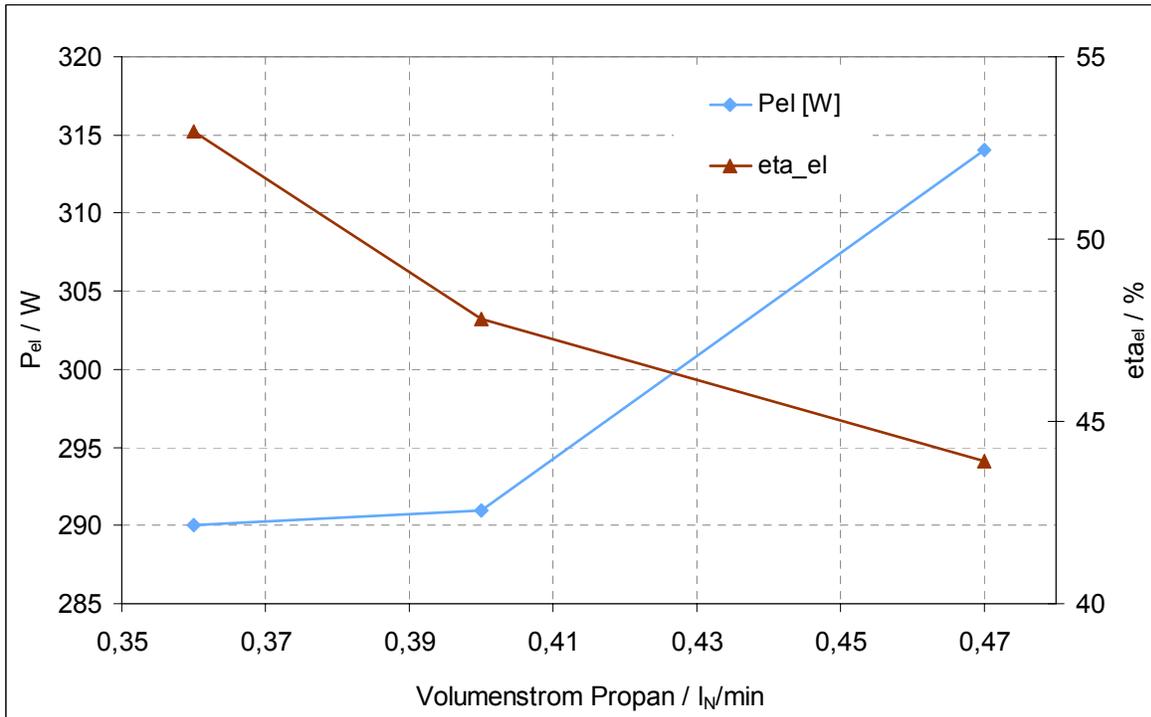


Abbildung 3-81: Wirkungsgrad und elektrische Leistung für $O/C_{Ref} = 1,5$ bei Betrieb mit nachgestelltem Reformat basierend auf der Variation des Propanvolumenstromes zwischen 0,36 l_N/min und 0,47 l_N/min, Staxera MK100 Stack 2060

Reduziert man die Propanmenge von 0,47 l_N/min auf 0,36 l_N/min sinkt zwar die Stackleistung von 314 W_{el} auf 290 W_{el}, der Systemwirkungsgrad erhöht sich jedoch von 45 % auf 53 %. Die Leistungseinbuße von ca. 8 % ist also im Verhältnis zum Wirkungsgradgewinn von 18 % gering. Propanvolumenströme <0,36 l_N/min konnten nicht untersucht werden, da der resultierende Reformatgasvolumenstrom dann kleiner 5 l_N/min wird und der Stack in eine Unterver-sorgung gerät.

Die Zielsetzung, Wirkungsgrade >50 % zu erreichen ist realistisch, wenn es gelingt, höhere Rezirkulationsraten im Injektor zu gewährleisten, das notwendige O/C_{Ref} -Verhältnis im Reformier zu reduzieren, Stacks mit hohem FU bei geringen Brenngas-durchsätzen zu betreiben.

4 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen

Der elektrische Energiebedarf für mobile und portable Anwendungen wird weiter steigen und Batterien sind nicht mehr durchgängig geeignet für diese Strombereitstellung (Fragen der Kapazität, des spezifischen Gewichtes, Verfügbarkeit bei Ladezyklen etc.). Dies eröffnet Chancen für die Brennstoffzelle, sich zunächst in Nischenanwendungen zu etablieren, wird aber nur gelingen, wenn neben der Technik auch die Ökonomie der Brennstoffzelle konkurrenzfähig ist. Mit Hilfe des Konzeptes der Anodenabgasrückführung wird die System-Effizienz wesentlich verbessert. Dadurch werden günstige Voraussetzungen für die Markteinfüh-

rung eines solchen Brennstoffzellen-Systems, zumindest in Nischenanwendungen, geschaffen. KMU können besonders profitieren als Systemhersteller von anfangs niedrigen Stückzahlen, weil Brennstoffzellensysteme nur für maßgeschneiderte Anwendungen in Frage kommen, sowie auch als Zulieferer und Ingenieurbüros zur Planung von Energiesystemen. Durch die Nutzung von Propan als Brennstoff kommen Anwendungen im Sport- und Freizeitbereich, aber auch spezielle industrielle Anwendungen in Frage. Durch dieses Forschungsvorhaben können KMU mit der Konkurrenz aus Japan und USA aufschließen und im Erfolgsfall die Spitze der Entwicklung von SOFC-Systemen übernehmen.

4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Die gewonnenen Forschungsergebnisse lassen sich hauptsächlich den Fachgebieten Energietechnik und Verfahrenstechnik zuordnen, die apparative Gestaltung involviert den allgemeinen Maschinenbau und die Regelungstechnik. Grundsätzlich dienen die Forschungsergebnisse jedem Wirtschaftszweig mit netzunabhängiger, mobiler bzw. portabler Stromerzeugung, der zukünftig auf Basis einer propanbetriebenen SOFC-Brennstoffzelle betrieben werden soll. In diese Kategorie fallen neben dem entsprechenden Anlagenbau hauptsächlich der Freizeitbereich, Landverkehr, Schifffahrt mit Diesel und Luftfahrt mit Kerosin, die Strom- und Wärmeversorgung sowie die chemische Industrie.

Konkret kann die Nutzung der Erkenntnisse zum AAGR-Konzept in einem weiten Anwendungsbereich von mobiler Stromversorgung (APU) als auch dezentraler stationärer Stromversorgung (BHKW, μ -KWK) genutzt werden. Es profitieren davon sowohl die in diesen Marktsegmenten aktive Industrie als auch die Zulieferer, die überwiegend durch kleine und mittelständische Unternehmen geprägt ist.

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

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass das Konzept der Anodenabgasrückführung unter idealisierten Bedingungen (Ofenumgebung) das grundsätzliche Potential für höhere Systemwirkungsgrade besitzt.

Sollten eine technische Umsetzung des AAGR-Konzeptes zeigen, dass das Konzept der Anodenabgasrückführung das grundsätzliche Potential zur Substitution klassischer Brenngaserzeugungseinheiten besitzt, so könnten die erzielten Ergebnisse den deutschen Brennstoffzellensystemherstellern sowie deren Zulieferern, die in erster Linie kleine und mittelständischen Unternehmen sind, helfen, frühzeitig mit der Entwicklung und Optimierung entsprechender Module zu beginnen und damit den technologischen Vorsprung in Japan und den USA aufzuholen und zu überrunden.

Neben dem Wettbewerbsvorteil für die Brennstoffzellensystemhersteller kommen die Untersuchungen insbesondere auch der Zulieferindustrie auf dem Gebiet der Regelungstechnik und der Heißgasinjektoren zugute. Diese können die sich aus der Reformertechnik ergebenden Anforderungen analysieren und geeignete Produkte entwickeln.

Die Brennstoffzelle ist derzeit noch kein Serienprodukt. Ihre Entwicklung und Kommerzialisierung wird hauptsächlich durch KMU's vorangetrieben. Die Etablierung von Brennstoffzellen im Markt kann aufgrund einer fehlenden Wasserstoffinfrastruktur durch die Entwicklung eines kostengünstigen Reformers samt Brennstoffzellen auf der Basis von Propan gestärkt werden. Dadurch wird ebenfalls die Leistungsfähigkeit und Wettbewerbsfähigkeit der angrenzenden Branchen gesteigert. Aber auch Ingenieurbüros aus der Energie- und Verfahrenstechnik können durch den frühzeitigen Kontakt mit diesen Entwicklungen profitieren, indem sie derartige Aggregate in dezentralen Energieversorgungsanlagen (virtuelles Kraftwerk) frühzeitig einsetzen können.

5 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Der Projektbegleitende Ausschuss tagte im Projektzeitraum fünfmal, am 4. September 2007, am 8. April und am 12. November 2008, am 13. Mai und 21. Oktober 2009. Der Projektbegleitende Ausschuss hat die Beantragung eines Nachfolgeprojektes befürwortet, um das AAGR-Konzeptes weiter zu entwickeln.

Durch die Beteiligung an verschiedenen Arbeitskreisen und im VDI-Brennstoffzellen-ausschuss (Prof. Leithner, Prof. Heinzel) informierten die Projektpartner in den regelmäßigen Sitzungen das interessierte und fachkundige Publikum ständig detailliert.

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

- A. Lindermeir, R.-U. Dietrich, J. Oelze:
Hotgas-injector for small scale SOFC systems using anode-offgas recycling – System requirements and experimental results
Third European Fuel Cell Technology & Applications Conference – Piero Lunghi Conference, 15–18 December 2009, Rom, Italy
- R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze, C. Spitta, M. Steffen, T. Küster, H. Stagge, S. Chen, C. Schlitzberger, R. Leithner:
Propane Driven SOFC System Using Anode Offgas Recycle (AAGR),
Eleventh Grove Fuel Cell Symposium, 22–24 September 2009, London, UK
- S.Chen, C. Schlitzberger, R. Leithner, M. Mönningmann:
Dynamische Simulation eines Hochtemperaturbrennstoffzellensystems (SOFC) mit partieller Anodenabgas-Rückführung,
ProcessNet Jahrestagung 2009, 8.–10. September 2009, Mannheim
- T. Küster, H.-P. Beck, H. Stagge:
Comparison between One-Variable and Multivariable Closed-Loop Control in a SOFC System Simulation,
European Fuel Cell Forum 2009, 29 June – 2 July 2009, Luzern
- R.-U. Dietrich, J. Oelze, A. Lindermeir, C. Spitta, M. Steffen, C. Schlitzberger, S. Chen:
Using anode-offgas recycling for a propane operated solid oxide fuel cell,
Proceedings of the 7th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering & Technology FuelCell09, June 8-10, 2009, New Port Beach, California, USA
- R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze, C. Spitta, M. Steffen:
System design parameters and practical limitations to use anode-offgas recycling for a propane operated SOFC-system,
Hydrogen + Fuel Cells 2009 International Conference and Exhibition, May 31-June 3, 2009, Vancouver, British Columbia, Canada
- R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze, C. Spitta:
SOFC System Using Anode-Offgas Recycling for Portable Power Supply Running on Commercial Propane Gas,
Small Fuel Cells 2009, Portable & Micro Fuel Cells for Commercial & Military Applications, May 7-8, 2009 - Orlando, Florida, USA
- A. Lindermeir, R.-U. Dietrich, J. Oelze, C. Spitta, B. Schönbrod, M. Steffen:

Evaluation of anode-offgas recycling for a propane operated SOFC-system,
H₂-Expo - Internationale Konferenz und Fachmesse für Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologien, 22. - 23. Oktober 2008, Hamburg

- R.-U. Dietrich, J. Oelze, A. Lindermeir:
Anode side chemical reaction schema and electrochemical performance evaluated on a commercial SOFC stack,
Fuel Cells Science & Technology 2008, Scientific Advances in Fuel Cell Systems
8. – 9. Oktober 2008, Kopenhagen, Dänemark
- S. Chen, C. Schlitzberger, R. Leithner, M. Mönningmann:
Modeling and Simulation of a Propane SOFC System with Integrated Fuel Reformation Using Recycled Anode Exhaust Gas,
European Fuel Cell Forum 2008, 30 June – 4 July 2008, Luzern.
- R.-U. Dietrich, J. Oelze, A. Lindermeir, O. Carlowitz, C. Spitta, M. Steffen, B. Schönbrod, A. Heinzl, H. Stagge, H.-P. Beck, C. Schlitzberger, S. Chen, M. Mönningmann, R. Leithner:
SOFC-Brennstoffzelle mit partieller Anodenabgas-Rückführung zur Reformierung,
VDI Wissensforum, 6. Fachtagung Brennstoffzelle,
27.-28. Mai 2008, Braunschweig

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

6 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1: CUTEC

Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH	Tel.: 05323 / 933-0
Leibnizstr. 21-23	Fax: 05323 / 933-100
38678 Clausthal-Zellerfeld	web: www.cutec.de
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz	
Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz	

Forschungsstelle 2: ZBT

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

Forschungsstelle 3: IEE

TU Clausthal	Tel.: 05323 / 72-2570
Institut für elektrische Energietechnik	Fax: 05323 / 72-2104
Leibnizstraße 28	web: www.iee.tu-clausthal.de
38678 Clausthal-Zellerfeld	
Leiter der FSt: Univ. Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Beck	
Projektleiter: Univ. Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Beck	

Forschungsstelle 4: IWBT

TU Braunschweig
Institut für Wärme- und Brennstofftechnik
Franz-Liszt-Straße 35
38106 Braunschweig
Leiter der FSt: Prof. Dr. techn. Reinhard Leithner
Projektleiter: Prof. Dr. techn. Reinhard Leithner

Tel.: 0531 / 391-3030
Fax: 0531 / 391-5932
web: www.wbt.ing.tu-bs.de

7 Förderhinweis

Das in diesem Abschlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 215 ZN wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert.

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. Wagner: Anwendungsmöglichkeiten und Einsatzgebiete von Strahlpumpen, Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979) Nr.9, S. 867-877
- [2] Y. Zhu, W. Cai, C. Wen, Y. Li: Fuel ejector design and simulation model for anodic recirculation SOFC system, Journal of Power Sources 173 (2007), S. 437-449
- [3] Henzler, H.-J.: Zur Auslegung von Strahlsaugern für einphasige Stoffsysteme, Chem.-Ing.-Tech. 54 (1982) Nr. 1, S. 8-16
- [4] Rechenauer, Ch.; Achenbach, E. (1996): Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Dissertation, RWTH Aachen, Bericht des Forschungszentrums Jülich (JÜL-2752), 1996
- [5] Bossel, U.G.: Facts & Figures. International Energy Agency SOFC Task Report, Berne, April 1992