



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 3: Energieverfahrenstechnik

***Technische Entwicklung und wirtschaftliche
Bewertung neuer Kühlungsverfahren für
planare Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC)***

Frank Thom

***Technische Entwicklung und wirtschaftliche
Bewertung neuer Kühlungsverfahren für
planare Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC)***

Frank Thom

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3972

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 3: Energieverfahrenstechnik Jül-3972

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Technical development and economic valuation of new cooling methods for planar solid oxide fuel cells (SOFC)

Abstract

A great potential exists for the use of the solid oxide fuel cell technology based on the planar cell design concept. Besides its application as power provider there is a need to supply process heat in the temperature range of 200 to 1200°C for commercial and industrial decentralized facilities.

The present study is concerned with the technical development and economic valuation of plant concepts of new fuel cell cooling methods. They can be considered as an alternative to the normal convective cell cooling with air.

Besides experimental studies on the natural gas reforming within the SOFC special attention is paid to the process analysis of the power plant carried out with the simulating program PROII. The 200 kWe SOFC is linked with peripheral components such as prereformer, heat exchangers, compressors etc.. Developed program subroutines serve to calculate the electrical power output of the fuel cell, the investment costs and the costs of electricity.

The study shows clearly that a radiative cell cooling device on basis of an external arranged vaporizer has economic benefits in comparison with the normal air cooling. In this case the possibility is given to run the fuel cell with completely prereformed natural gas.

When the internal methane reforming is carried out in excess of the electrochemical demand for hydrogen and carbon monoxide respectively a further cost reduction potential is given. The produced synthesis gas can be used in alternative to the production of power in a gas turbine to supply process steam in the temperature range of 200 to 1200°C.

Sensitivity analyses show that a successive use of optimization potentials (e.g. anode structure and operating parameters of the SOFC) leads to a further reduction of the costs of electricity. In the best case the achieved costs of 12 to 13 Pf/kWh are in a range achieved by CHP plants based on engines.

Technische Entwicklung und wirtschaftliche Bewertung neuer Kühlungsverfahren für planare Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC)

Kurzfassung

Ein großes Anwendungspotential besteht für dezentrale erdgasbetriebene Brennstoffzellen-BHKW's mit planarer Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC). Neben Anwendungen mit rein stromgeführtem Anlagenbetrieb ist gerade bei mittelständischen Gewerbe- und Industriebetrieben ein hohes Nachfragepotential für Prozessdampf mit Temperaturen zwischen 200 und 1200°C vorhanden.

In der vorliegenden Arbeit steht die technische Entwicklung und wirtschaftliche Bewertung von Anlagenkonzepten mit neuartigen Verfahren zur Zellkühlung im Vordergrund. Diese stellen Alternativen zur konvektiv mit Luft gekühlten Brennstoffzelle dar.

Neben experimentellen Untersuchungen zur Brenngasreformierung in der SOFC kommt vor allem der Verfahrensanalyse mit dem Simulationsprogramm PROII eine große Bedeutung zu. Die hier betrachtete 200 kWe SOFC ist mit umfangreichen peripheren Anlagenkomponenten (Vorreformer, Wärmeübertrager, Verdichter etc.) ausgerüstet. Entwickelte Programmroutinen dienen der Berechnung der elektrischen Leistung des SOFC-Zellstapels sowie der Investitions- und Stromerzeugungskosten.

Die Arbeit verdeutlicht, daß eine nahezu vollständige Zellkühlung durch radiative Wärmeabfuhr von den Zellaußenflächen zu extern angeordneten Verdampfern der standardmäßigen Luftkühlung wirtschaftlich überlegen ist. Dabei ist ein Zellbetrieb mit vollständig vorreformiertem Erdgas möglich.

Noch vorteilhaftere Kostenstrukturen sind erzielbar, wenn innerhalb der Brennstoffzelle eine über den elektrochemische Bedarf an Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid hinausgehende Methan-Dampf Reformierung erfolgt. Bei diesem Verfahren kann das verbleibende Synthesegas vielfältig genutzt werden. Hier wird die Erzeugung von Prozessdampf (200 bis 1200°C) betrachtet. Eine andere Möglichkeit wäre die Verstromung mittels Gasturbine.

Die Sensitivitätsanalysen zeigen, daß ein sukzessives Ausschöpfen von Optimierungspotentialen (z.B. Anodenstruktur und Betriebstemperaturen der SOFC) zu einer weiteren Senkung der Stromerzeugungskosten führt. Sie liegen im günstigsten Fall mit 12 bis 13 Pf/kWh in einem Bereich, der heutzutage von Motor-BHKW's erreicht wird.

1. Motivation und Struktur der Arbeit	1
2. Grundlagen	4
2.1 Planare oxidkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle	4
2.1.1 Funktionsweise und Aufbau	4
2.1.2 Grundlegende Gleichungen und Zellkennlinie	8
2.2 SOFC-Blockheizkraftwerk	11
2.2.1 Funktionsweise und Basis-Anlagenschema	11
2.2.2 Grundlegende Gleichungen und Kenndaten	13
2.3 Markteinführung von planaren SOFC-BHKW's	16
3. Potentiale und neue Lösungsvorschläge der planaren SOFC-Technik	19
3.1 Thermomechanische Spannungen innerhalb der Zelle	19
3.2 Lösungsvorschläge	23
3.2.1 Steuerung der Methanumsetzung durch Teilabdeckung der Anode und experimentelle Verifizierung	25
3.2.2 Abbau von Spannungen durch einen modularen, flexiblen Interkonnektor	28
3.3 Problemfeld des hohen Kühlluftbedarfs	30
3.4 Lösungsvorschläge und Verifizierung durch Stacksimulationen	31
3.4.1 Standardkühlverfahren mit Konvektivkühlung durch kathodenseitig geführten Luftüberschuß	33
3.4.2 Strahlungskühlung des Brennstoffzellenstapels	36
3.4.3 Reaktivkühlung durch anodenseitige Methan-Dampf Reformierung im Überschuß	43
3.5 Hinweise auf die technische Realisierbarkeit und Verfahrenssimulation	47
4. Modellierung des Substratkonzeptes im Verfahrenssimulationsprogramm PRO/II	49
4.1 Die elektrochemische H ₂ - und CO-Oxidation	51
4.2 Entwicklung eines Geschwindigkeitsansatzes für die Methan-Dampf Reformierung	52
4.2.1 Mikrokinetischer Ansatz unter Berücksichtigung des Stofftransportes	53

4.2.2 Oberflächenspezifischer strukturabhängiger Ansatz	55
4.3 Shiftgleichgewicht	58
5. Entwicklung eines Kostenmodells für SOFC-BHKW's im Simulationsprogramm PRO/II	59
5.1 Motivation für die Kostenrechnung	59
5.2 Berechnung der Aufwendungen	60
5.2.1 Investitionskosten der peripheren Komponenten	62
5.2.2 Investitionskosten des SOFC-Zellstapels	64
5.2.3 Kostenfaktor zur Bestimmung der Gesamtinvestitionskosten	66
5.2.4 Betriebsgebundene Kosten	68
5.2.5 Verbrauchsgebundene Kosten	69
5.3 Berücksichtigung der Erlöse	69
5.4 Bestimmung der elektrischen Anlagenleistung	70
5.5 Zusammenfassung	71
6. Energetische und wirtschaftliche Analyse des Anlagenkonzeptes mit Konvektivkühlung	72
6.1 Standardschaltung mit luftgekühltem Zellstapel	72
6.2 Energetische Anlagen- und Zellspezifikationen	74
6.3 Kostenanalyse	75
6.4 Zusammenfassung	76
7. Verringerung der Stromerzeugungskosten durch Anwenden alternativer Kühlkonzepte	78
7.1 Konvektivkühlung mit Kathodengaskreislauf	78
7.2 Neues Verfahren mit Wärmestrahlung an stackextern angeordneten Verdampfern	80
7.3 Neues Verfahren mit anodenseitiger Überschuß- Reformierung von Methan	81
7.4 Verfahrensbewertung hinsichtlich spezieller Kriterien	83
7.4.1 Homogener Verlauf der Feststofftemperaturen	84
7.4.2 Höhe der Stromerzeugungskosten	85
7.4.3 Erfüllen spezieller Kundenanforderungen	87
7.5 Verfahrensauswahl	88

8. Weitere Verringerung der Kosten eines SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung	93
8.1 Sensitivität der wirtschaftlichen Modellparameter	93
8.2 Ermittlung von Kostensenkungspotentialen	95
8.2.1 Variation der Anodenmaterialien und der Anodendicke	96
8.2.2 Variation der Zellspannung	99
8.2.3 Variation des Druckes	103
8.2.4 Variation der Stack-Eintrittstemperatur der Betriebsmittel	104
8.3 Einfluß der Lochplatte	108
8.4 Zusammenfassung	109
 9. Zusammenfassung und Ausblick	 111
 10. Literaturverzeichnis	 116
 11. Formelverzeichnis	 122
 12. Anhang	 125

1 Motivation und Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Verfahrensentwicklung von Blockheizkraftwerken (BHKW's) auf Basis neuer Kühlungsverfahren für Festoxid-Brennstoffzellen (engl.: **Solid Oxide Fuel Cell = SOFC**). Dabei orientiert sich die Vorgehensweise an die der industriellen Verfahrensentwicklung.

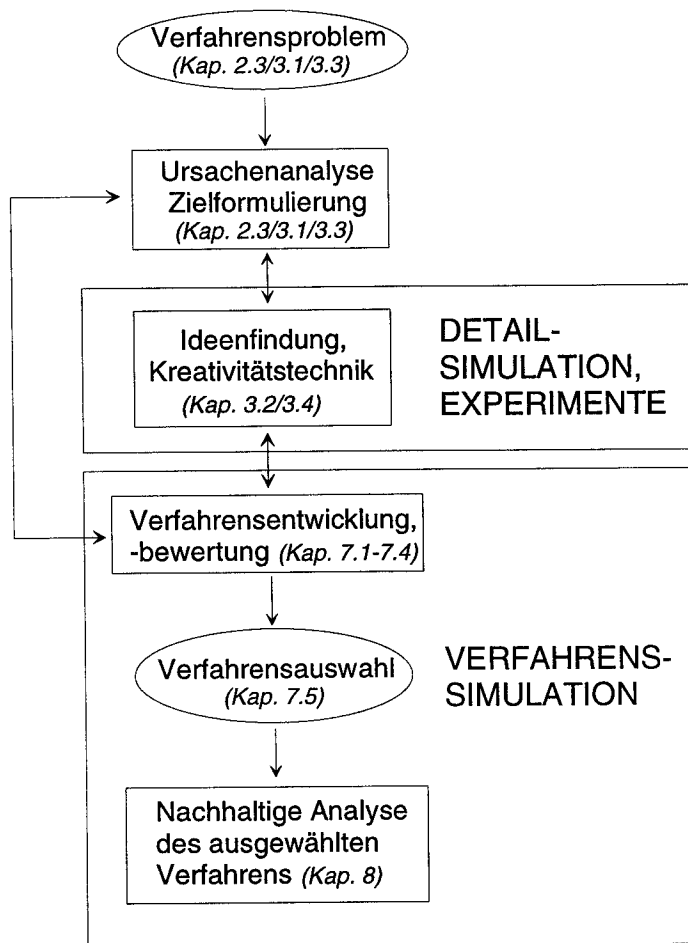


Bild 1.1: Strategie der Verfahrensentwicklung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Entwicklungspotentiale in den verschiedenen Bereichen der planaren SOFC-BHKW Technologie des Jülicher Substratkonzeptes aufzuzeigen und durch gezielte Lösungsansätze zu einer neuartigen verbesserten Verfahrensführung zu gelangen. Die Potentialanalyse führt schließlich zur Formulierung der

folgenden wesentlichen Ziele, wobei erstmalig eine ganzheitliche Betrachtung und Bewertung von Kriterien der Anlage und des Zellstapels erfolgt:

1. Zellstapel-Betriebsbedingungen: Homogenisierung der Temperaturverteilung innerhalb des Feststoffes der SOFC (Kapitel 3.1-3.2).
2. BHKW-Anlage: Senkung der Stromerzeugungskosten durch Entwicklung von Kühlungsalternativen, die eine Reduktion der Kühlluftmenge ermöglichen (Kapitel 3.3-3.4). Die Verdichterleistung und der Flächenbedarf des Luftvorwärmers werden verringert.
3. Entwicklung einer SOFC-BHKW Alternative für den Grundlastbetrieb mit den Merkmalen einer geringen Stromkennzahl (0,2-0,6) und der Bereitstellung von Hochtemperaturwärme (200°C-1200°C) ohne Installation eines zusätzlichen Heizkessels (Kapitel 7.4).

Zum Erreichen der beiden erstgenannten Ziele werden verschiedene Lösungskonzepte auf Basis einer Entwicklung neuer Stack-Kühlungsverfahren vorgestellt (s. grau hinterlegte Flächen in Bild 1.2) und diese experimentell oder mit Detailmodellierungen des Zellstapels verifiziert. Als Referenzkühlverfahren dient dabei die konvektive, kathoden-seitige Luftkühlung des Zellstapels mit teilweiser interner Reformierung (kursive Schrift).

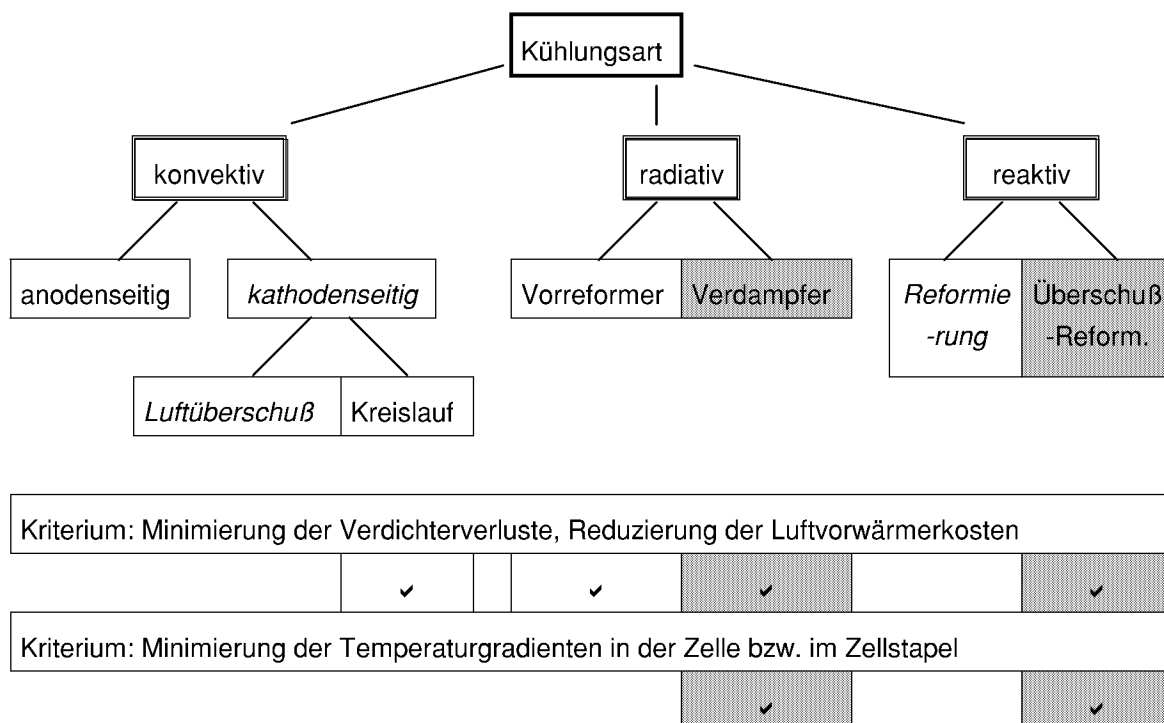


Bild 1.2: Verschiedene SOFC-Kühlungsarten im Überblick

Theoretisch möglich ist die anodenseitige Kühlung mit vollständig vorreformierten Brenngasen. Auf Grund der sehr geringen Brenngasnutzung und des großen Wärmebedarfes der externen Vorreformierungsstufe ist diese Option zu unwirtschaftlich, und kommt deshalb in der Praxis nicht zum Einsatz.

Standardmäßig wird die konvektive Luftkühlung mit dem reaktiven Zellkühlungsmechanismus auf Basis der endothermen Methan-Dampf Reformierung kombiniert. Dabei kommt zur Vermeidung starker Temperaturgradienten innerhalb des Zellstapels eine maximal 50%-ige interne Reformierung zum Einsatz. Die weitere Wärmeabfuhr erfolgt im wesentlichen über den kathodenseitigen Lufteintrag mit überschüssiger Luft. Um die Frischluft-Verdichterleistung und die kostenintensive Wärmeübertragerfläche des Luftvorwärmers zu reduzieren, wird der Kathodengaskreislauf bevorzugt eingesetzt.

Ferner ist bekannt, daß die radiative Wärmeübertragung von der Außenfläche des Zellstapels zur Kühlung herangezogen werden kann. Einige Hersteller ordnen deshalb den Brenngas-Vorreformer dicht an den Zellstapel an. Nachteilig wirkt sich dabei der Temperaturanstieg innerhalb des Reformers aus, woraus eine uneinheitliche Wärmestrahlungsleistung und somit Temperaturgradienten innerhalb des Zellstapels resultieren.

Als neues Kühlungsverfahren wird in dieser Arbeit eine vollständige Kühlung durch eine Wärmeabfuhr per Strahlung an extern angeordneten Verdampfern vorgestellt (Kapitel 3.4.2). Bei diesem Verfahren lassen sich neben der Verdichterleistung auch die Temperaturgradienten signifikant reduzieren.

Darüber hinaus wird ein Kühlungsverfahren mit anodenseitiger Methan-Dampf Reformierung im Überschuß entwickelt (Kapitel 3.4.3). Zur Vermeidung interner Temperaturgradienten dienen konstruktionstechnische Maßnahmen.

Um darauf aufbauende BHKW-Verfahrensalternativen wirtschaftlich und verfahrenstechnisch miteinander vergleichen zu können, sind Verfahrenssimulationen der Gesamtanlage notwendig. In das Simulationsprogramm PRO/II werden im Rahmen der Verfahrensmodellierung Programmroutinen zur detaillierten Berechnung der elektrischen Leistung des SOFC-Zellstapels und zur Ermittlung der Stromerzeugungskosten eingebaut (Kapitel 4 und 5).

Anschließend erfolgt in Kapitel 7.1-7.3 eine Entwicklung von Verfahrensalternativen mit neuen Kühlungsverfahren der SOFC. Im Rahmen der Verfahrensbewertung (Kapitel 7.4) wird diejenige Variante ausgewählt, welche die oben genannten Ziele bestmöglich erfüllt.

Kapitel 8 widmet sich der detaillierten Analyse des favorisierten Verfahrens und zeigt Möglichkeiten zur weiteren Senkung der Stromerzeugungskosten auf. Dabei wird sowohl der Einfluß der Investitionskosten der Zellkomponenten als auch der Einfluß der SOFC-Betriebsparameter aufgezeigt.

2 Grundlagen

Nach ihren Erfindern Luigi Galvani und Alessandro Volta wird ein Apparat, welcher chemische Energie der Betriebsmittel in elektrische Energie umwandelt und somit als Stromquelle dient, galvanische oder voltaische Zelle genannt. Sir William Grove entdeckte im Jahre 1839, daß es möglich ist, die Reaktionsenthalpie eines Oxidationsvorganges direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Dieser Typ einer galvanischen Zelle wird als Brennstoffzelle bezeichnet. Ein wesentlicher Vorteil von Brennstoffzellen gegenüber konventionellen Wärmekraftmaschinen ist die Option, im kleinen Leistungsklassenbereich ($< 0,5$ MW) höhere Wirkungsgrade erreichen zu können als Wärmekraftmaschinen. Gleichzeitig werden NO_x -Emissionen weitgehend vermieden. Brennstoffzellen können somit einen technologischen Eckpfeiler einer mit fossilen Ressourcen schonend umgehenden Gesellschaft bilden.

In den folgenden Unterkapiteln wird auf den Aufbau und die Funktionsweise der planaren oxidkeramischen Brennstoffzelle eingegangen und das Basisschema eines Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerkes (BHKW) erläutert. Wesentliche Grundgleichungen und Kenngrößen werden vorgestellt.

2.1 Planare oxidkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Im wesentlichen lassen sich zwei unterschiedliche Geometrien des oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzellenaufbaus unterscheiden. Bei dem sogenannten Röhrenkonzept der Firma Siemens-Westinghouse [1], sind die Komponenten zylindrisch aufgebaut. Vorteile sind die gute Kompensationsfähigkeit thermisch bedingter Längenänderungen sowie der geringe Bedarf an Dichtflächen. Nachteilig wirken sich die auf Grund der Rohrgeometrie längeren Transportwege des elektrischen Stroms und die relativ hohen Fertigungskosten aus.

Kennzeichnend für das Flachzellenkonzept sind die planar ausgebildeten Zellkomponenten. Zu den positiven Aspekten zählen geringere Fertigungskosten und kürzere Transportwege der Elektronen. Nachteilig sind hier die wesentlich größeren Dichtflächen sowie die erschwerte Anpassung an Längenänderungen. Gegenstand der weiteren Betrachtungen ist das planare Konzept.

2.1.1 Funktionsweise und Aufbau

Eine Brennstoffzelle besteht aus den Hauptkomponenten Anode, Elektrolyt und Kathode, wobei der Elektrolyt die kathodenseitigen und anodenseitigen Betriebsmittel gasdicht voneinander separiert (Bild 2.1). Festoxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC:

Solid Oxide Fuel Cell) gehören zu der Gruppe der Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Die charakteristischen Merkmale der SOFC sind der feste Elektrolyt und die hohen Betriebstemperaturen von 600 bis 1000°C.

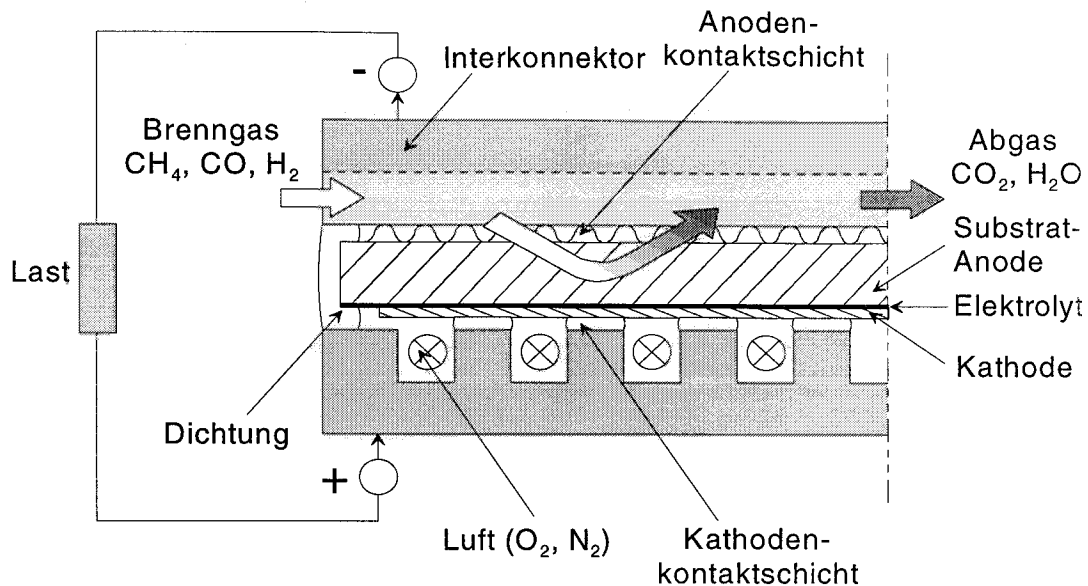
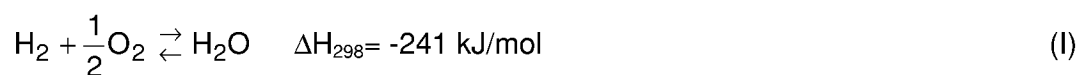


Bild 2.1: Funktionsweise der planaren SOFC (Jülicher Substratkonzept, Kreuzstromführung)

Die elektrochemisch aktiven Brenngase H₂ und CO treten in den Anodenraum der Brennstoffzelle ein und diffundieren durch die poröse Anodenstruktur zur Grenzschicht Gas/Anode/Elektrolyt. An dieser reagieren sie mit Sauerstoffionen zu Wasserdampf und Kohlendioxid, wobei Elektronen auf die Anode übergehen. Da auf Grund von Irreversibilitäten nicht die gesamte Reaktionsenthalpie der Brenngase zur Stromproduktion genutzt werden kann, sondern ein Teil in Form von thermischer Energie anfällt, erhitzen sich die Abgase und verlassen schließlich den Anodenraum. Die freigesetzten Elektronen fließen durch den äußeren Stromkreis zur Kathode, an welcher der Luft-sauerstoff nach Eintritt in den Kathodenraum und anschließender Diffusion in die Kathode zu Sauerstoffionen reduziert wird.

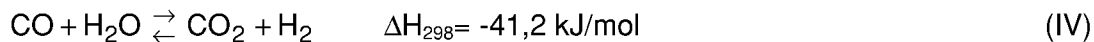
Die elektrochemischen Bruttoreaktionen (I und II) lassen sich wie folgt zusammenfassen:



Im Gegensatz zu Niedertemperatur-Brennstoffzellen bietet die SOFC den Vorteil, daß neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid zur elektrischen Stromproduktion genutzt werden kann. Diese elektrochemisch aktiven Gase können auch unmittelbar an bzw. in der Anode aus Methan und Wasserdampf über die sogenannte Methan-Dampf Reformierungsreaktion (III) gewonnen werden.



Ferner werden Wasserstoff und Kohlenmonoxid gemäß der parallel ablaufenden Shiftreaktion (IV) ineinander überführt.



Zur Realisierung größerer Leistungen ist es notwendig, einzelne Brennstoffzellen zu einem Zellenstapel (engl. stack) übereinander zu schichten. Der sogenannte Interkonnektor bewirkt einen Elektronenfluß von der Anode der einen Zelle zur Kathode der nächsten und eine gasdichte Separation des Anoden- und Kathodenraumes.

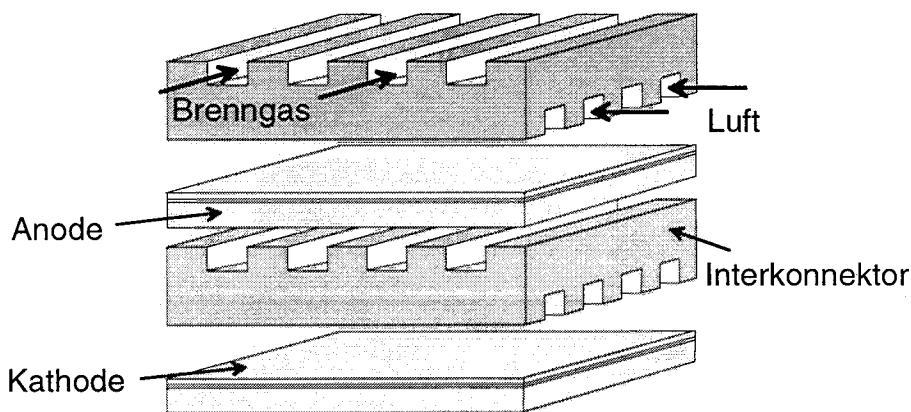


Bild 2.2: Übereinanderschichten der Zellen zu einem Zellstapel (engl. stack)

Vor allem in der planaren SOFC-Technologie wird eine Absenkung der Betriebstemperaturen von 900 bis 1000°C auf etwa 650 bis 800°C verfolgt. Neben den deutschen Forschungszentren DLR [2] und FZJ [3] favorisiert die australische Firma CFCL Ltd. [4], die kanadische Global Thermoelectric Inc. [5] sowie die US-amerikanische SOFCo Inc. [6] diesen Temperaturbereich. Als wesentlicher Grund werden die geringeren

Investitions- und Betriebskosten eines SOFC-Systems genannt. Zum einen ergeben sich geringere Kosten des SOFC-Zellstapels, weil sowohl für den Interkonnektor als auch für das Gehäuse auf günstigere ferritische Stähle ausgewichen werden kann. Zum anderen werden die materialspezifischen Anforderungen an die peripheren Apparate entschärft. Neben diesen Kostenaspekten ist ferner darauf hinzuweisen, daß mit zunehmender Temperaturabsenkung der Bereich für potentiell einsetzbare Materialien vergrößert wird.

Durch die Absenkung der Temperatur verschlechtert sich die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten. Um diesen Nachteil zu vermeiden, ist es notwendig, die Elektrolytdicke zu minimieren und entweder die Kathode oder die Anode als festigkeitsgebende Struktur zu verstärken. Da die Leitfähigkeit der Anode wesentlich größer als die der Kathode ist, wird im allgemeinen das anodengestützte Substratkonzept favorisiert. Im technisch relevanten Maßstab (Einzelzellen: $25 \times 25 \text{ cm}^2$, 10 Zellen-Stapel: $10 \times 10 \text{ cm}^2$) wurde es erstmals im Jahr 1995 vom FZJ [7] getestet. Es sieht eine 1,4 mm dicke Anode vor, auf die ein dünner Elektrolyt ($15 \mu\text{m}$) und eine dünne Kathode ($40 \mu\text{m}$) aufgebracht werden. Bei der Anode handelt es sich um ein Cermet (**ceramic-metal**) aus den Bestandteilen Nickel und Zirkoniumoxid. Nickel erfüllt zweierlei Aufgaben. Einerseits dient es als elektrischer Leiter, andererseits findet an der Oberfläche der Ni-Partikel die heterogen katalysierte Methan-Dampf Reformierungsreaktion statt (Reaktion III).

Um der oxidierenden Atmosphäre in der Brennstoffzelle entgegenzuwirken, wird vielfach ein ferritischer Interkonnektor mit ausreichend hohem Chrom- und Aluminiumgehalt benutzt. Der Interkonnektor versorgt die Elektrodenräume mit Betriebsmitteln und leitet den elektrischen Strom. Einen tieferen Einblick in die aktuell verwendeten Materialien und die Herstellprozesse des Anoden-Substratkonzeptes liefern Tabelle 2.1 sowie [8] und [9].

Tabelle 2.1: Materialien und Herstellprozesse der SOFC-Zelle

Komponente	Dicke [mm]	Material	Herstellverfahren
Anode	1,4	NiO-8YSZ ¹	CoatMix [®]
Anodenkontaktschicht	0,25	Nickel Gitter	Mechanisch
Elektrolyt	0,015	8YSZ	Vakuum-Schlicker-Gießen
Kathode	0,04	LSM	Naß-Pulver-Spritzen
Kathodenkontaktschicht	0,075	LaCoO ₃	Naß-Pulver-Spritzen
Interkonnektor	6	X10CrAl18/1.4742	Mechanisch

¹: 8YSZ = $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$; ²: LSM = $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

2.1.2 Grundlegende Gleichungen und Zellkennlinie

In den nachfolgenden Erläuterungen wird davon ausgegangen, daß die Brennstoffzelle isotherm bei einer Temperatur T von 800°C und unter atmosphärischen Bedingungen ($p = 1,013 \text{ bar}$) betrieben wird. Als anodenseitiges Betriebsmittel wird Wasserstoff eingesetzt, welcher in der Zelle vollständig umgewandelt wird, die Kathode wird mit Luft beaufschlagt.

Theoretische Ausgangsgröße zur Berechnung der realen Zellspannung ist die ideale Zellspannung, die sich bei vollständiger Umwandlung der Brennstoffenergie in elektrische Energie ergeben würde. Diese sogenannte Heizwertspannung U_{Hu} des Wasserstoffes, die sich aus der Reaktionsenthalpie der Wasserstoffoxidation (I) läßt sich gemäß (2.1) berechnen.

$$U_{\text{H}}(T,p) = -\frac{\Delta H_{\text{f}}(T,p)}{z_{\text{e}} \cdot F} \quad (2.1)$$

Mit z_{e} wird die Anzahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen bezeichnet, F steht für die Faraday-Konstante. Die Heizwertspannung kann jedoch nach der Thermodynamik nicht erreicht werden, da auf Grund des zweiten Hauptsatzes jede Zustandsänderung auch mit einer Entropieänderung verbunden ist. Da bei der elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff die Reaktionsentropie $\Delta S < 0$ ist, nimmt das gemäß (2.2) definierte Gibbs'sche Potential U° geringere Werte als die Heizwertspannung an.

$$U^\circ(T,p) = -\frac{\Delta G(T,p)}{z_{\text{e}} \cdot F} = -\frac{\Delta H_{\text{f}}(T,p)}{z_{\text{e}} \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta S(T,p)}{z_{\text{e}} \cdot F} \quad (2.2)$$

Mit ΔG wird allgemein die freie Reaktionsenthalpie bezeichnet. Für das Gibbs'sche Potential finden sich auch vielfach die Bezeichnungen Elektromotorische Kraft oder Standardpotential. Vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen, sollte eine Brennstoffzelle bei möglichst niedriger Temperatur betrieben werden, da gemäß den Reaktionen (I) und (II) $\Delta S < 0$ ist, und somit nach (2.2) U° bei Erniedrigung der Temperatur steigt.

Die Druckabhängigkeit der Spannung wird durch eine Erweiterung der Gleichung um die Partialdrücke des Wasserdampfes $p_{\text{H}_2\text{O}}$, des Wasserstoffs p_{H_2} sowie des Sauerstoffs p_{O_2} berücksichtigt. Nach (2.3) wird das Nernst'sche Potential U_{N} berechnet.

$$U_N(T,p) = -\frac{\Delta G(T,p)}{z_e \cdot F} - \frac{R_g \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}} \quad (2.3)$$

Demnach begünstigen hohe Systemdrücke und geringe Brenngasnutzungen ($p_{H_2} \gg 0$) eine hohe Zellspannung. Die bisher genannten Spannungen U_{Hu} , U° sowie U_N beschreiben ideale Fälle, bei denen keine äußere Last angelegt wird. Im realen Betriebszustand treten jedoch zusätzliche Spannungsverluste auf, die zu einer Dissipation von Brennstoffenergie führen. Bei Anliegen einer Last gilt für die Klemmenspannung:

$$U_Z(T,p) = -\frac{\Delta G(T,p)}{z_e \cdot F} - \frac{R_g \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}} - \Delta U_\Omega(T) - \Delta U_A(T,p) - \Delta U_K(T,p) \quad (2.4)$$

Der Spannungsabfall auf Grund des temperaturabhängigen ohmschen Widerstandes der PEN und der Bipolaren Platte sowie des Widerstandes, den die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten verursacht, wird zur Widerstandsüberspannung ΔU_Ω zusammengefaßt. Eine Temperatur- und Druckabhängigkeit liegt bei der anodischen Überspannung ΔU_A und der kathodischen Überspannung ΔU_K vor. Diese Begriffe beschreiben Spannungsabfälle durch Stofftransportlimitierungen, Hemmungen des Ladungsdurchtritts sowie vorgelagerte chemische Reaktionen.

Somit läßt sich die elektrische Leistung P_{el} der Zelle nach (2.5) wie folgt berechnen:

$$P_{el}(T,p) = \dot{n} \cdot z_e \cdot F \cdot U_Z(T,p) \quad (2.5)$$

$\dot{n}$ gibt die in der Brennstoffzelle pro Zeiteinheit umgewandelte Stoffmenge an Brennstoff an. Aus (2.4) und (2.5) ergibt sich die allgemeine Wärmebilanz in der Form:

$$P_{el}(T,p) = -\dot{n} \cdot \Delta H_f(T,p) + \dot{n} \cdot \left[T \cdot \Delta S(T,p) - R_g \cdot T \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}} - z_e \cdot F \cdot \sum \Delta U(T,p) \right] = -\dot{n} \cdot \Delta H_f(T,p) - \dot{Q}(T,p) \quad (2.6)$$

Die von der Brennstoffzelle abgegebene elektrische Leistung entspricht dem mit dem unteren Heizwert der Brenngase bewerteten, in die Brennstoffzelle eintretenden Brennstoffstrom vermindert um den entstehenden elektrochemischen Abwärmestrom

$\dot{Q}$. Da die Spannungsverluste nach dem Ohmschen Gesetz bei konstantem Strom der produzierten Wärmemenge proportional sind, gilt gemäß (2.7):

$$\frac{U_H - U_i}{U_H} = \frac{\dot{Q}_i}{-\Delta H_f} \quad (2.7)$$

Somit lässt sich der Anteil der Brennstoffenergie, welcher innerhalb der Brennstoffzelle in thermische Energie überführt wird, anhand einer Zellkennlinie grafisch ermitteln.

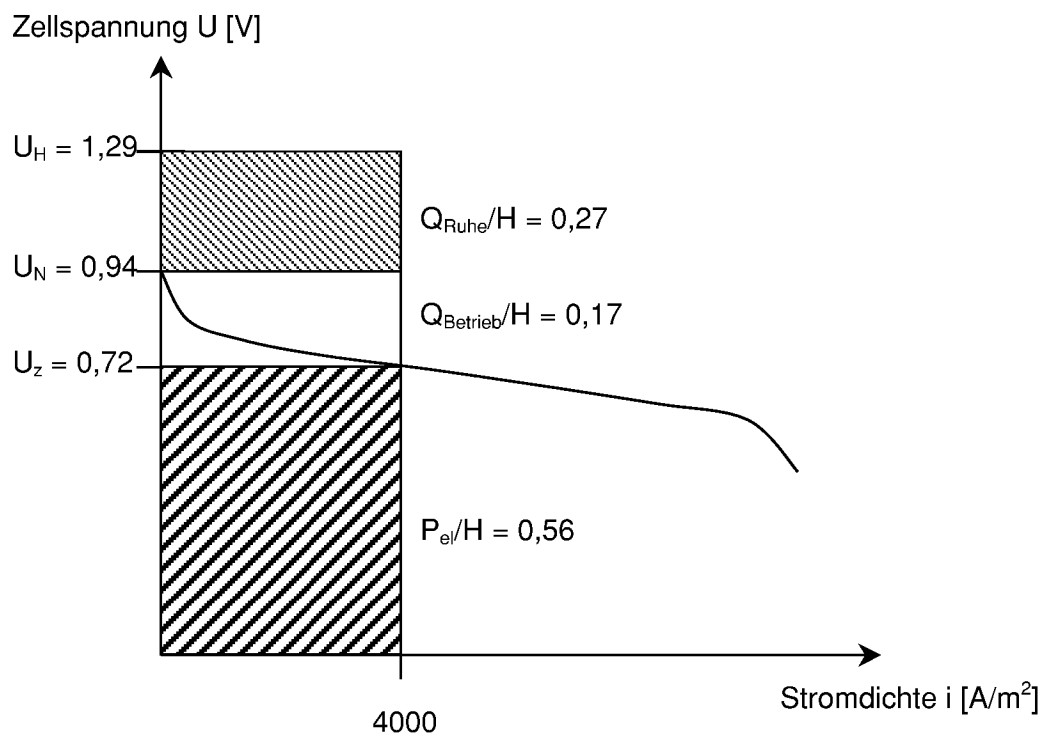


Bild 2.3: Anteile von Wärme und el. Leistung bei der elektrochem. H_2 -Oxidation in einer Brennstoffzelle, dargestellt an einer Zellkennlinie für einen Betriebspunkt; $H_2/H_2O = 1$; $T = 800^\circ\text{C}$; $p = 1,013 \text{ bar}$

Eine typische Zellkennlinie ist in Bild 2.3 dargestellt. Bei einer Betriebstemperatur von 800°C wird die Brennstoffzelle anodenseitig mit einem äquimolaren H_2/H_2O -Gemisch beaufschlagt. Als beispielhafter Betriebspunkt ist eine Zellspannung von $0,72 \text{ V}$ und eine Stromdichte von 4000 A/m^2 eingestellt.

Bei atmosphärischem Systemdruck wird ca. 56% der elektrochemisch umgewandelten Brennstoffenergie zur Produktion von elektrischer Leistung genutzt. Ein erheblicher Anteil von 44% wird in einen Wärmestrom umgewandelt. Betrachtet man den thermodynamisch reversiblen Fall, d.h. es liegt keine äußere Last an, so liegt die

Nernstspannung mit 0,94 Volt deutlich unter der Heizwertspannung von 1,29 Volt. Demzufolge werden bereits 27% des eintretenden Brennstoffstroms in Wärme umgewandelt, sobald der Stromfluß einsetzt. Bei Anlegen einer äußeren Last stellt sich der Strom-Spannungs-Betriebspunkt ein, der durch zusätzliche Irreversibilitäten gekennzeichnet ist. Weitere 17% der Brennstoffenergie werden in einen dissipativen Wärmestrom überführt.

Um ein Überhitzen der Brennstoffzelle durch die Wärmeproduktion zu verhindern, wird standardmäßig konvektiv mit überschüssiger Luft gekühlt.

Der Markteintritt eines SOFC-BHKW's (100-300 kW) ist insbesondere möglich, wenn es gelingt, gängige Verbrennungsmaschinen aus diesem Bereich zu verdrängen. Zur Bereitstellung von Strom und Wärme zu marktüblichen Konditionen (12-15 Pf/kWh_{el}) erscheint die Kühlung der Brennstoffzelle mit einem effektiven und kostengünstigen Kühlsystem als unabdingbare Voraussetzung (Kapitel 3.3 u. Kapitel 7).

2.2 SOFC-Blockheizkraftwerk

Im liberalisierten Strommarkt bietet sich für Brennstoffzellen im Rahmen einer dezentralen Stromversorgung die Möglichkeit, Spitzenstromkapazitäten und Premium Power günstiger als das öffentliche Netz bereitzustellen [11].

Bei der Stromerzeugung im Bereich der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) liegt Deutschland im Vergleich der EU-Staaten mit einem Anteil von etwa 10% an der gesamten Stromversorgung lediglich im Mittelfeld. KWK-Potentiale bis zu 40% werden in Aussicht gestellt [12]. Lukrativ erscheint der Bereich der dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung, da eine flächendeckende Fernwärmeversorgung nur begrenzt zu realisieren ist. Die jährlich installierte BHKW-Leistung betrug 1997 ca. 150 MW [13].

2.2.1 Funktionsweise und Basis-Anlagenschema

Das Funktionsschema einer SOFC-Kraft-Wärme-Kopplung wird nachfolgend anhand von Bild 2.4 näher erläutert. Wesentlicher Einsatzstoff eines SOFC-BHKW's ist neben Luftsauerstoff das überwiegend Methan enthaltene Erdgas mit einem je nach Herkunftsgebiet differierenden Methangehalt von 80 bis 98 mol%.

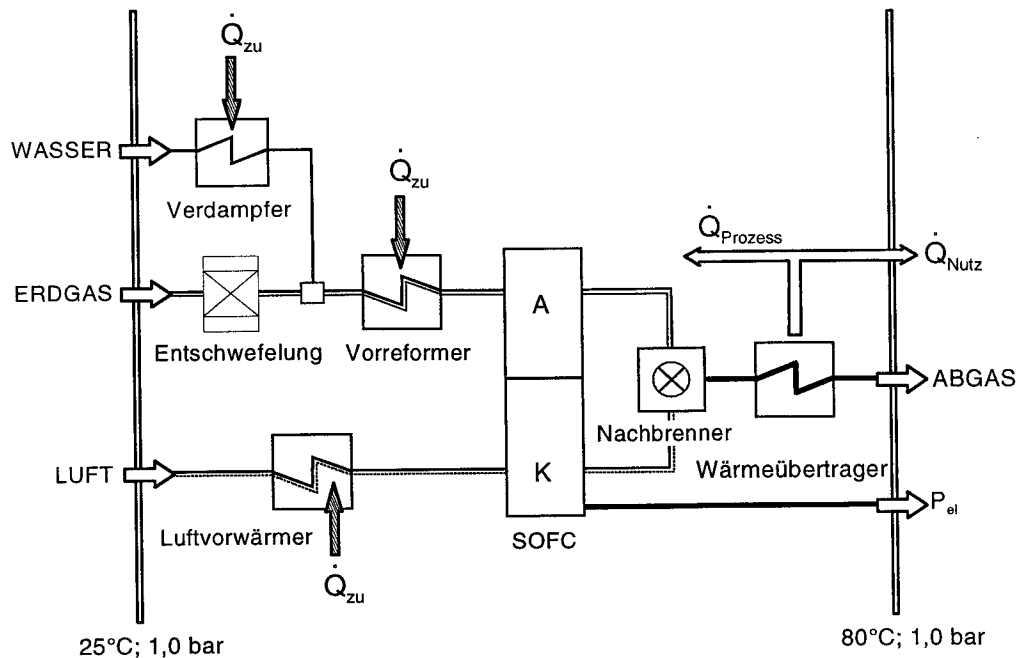


Bild 2.4: Schema einer SOFC Kraft-Wärme-Kopplung

Der im wesentlichen in Form von Schwefelwasserstoff im Erdgas enthaltene Schwefelanteil ist sehr gering. Um Erdgas auf Grund von Sicherheitsaspekten am Geruch erkennen zu können, werden in der Gaswirtschaft geringe Mengen an schwefelhaltigen Geruchsstoffen (Mercaptane, Thiophene) zugesetzt. Da der Schwefel allerdings die Funktion der Vorreformierung und die der in der Brennstoffzelle eingesetzten Ni-Katalysatoren beeinträchtigt, ist er in einer Entschwefelungsstufe zu entfernen. Bei den gängig verfügbaren Erdgasqualitäten genügt normalerweise eine einfache Entschwefelungsstufe mit z.B. Aktivkohlefiltern [68].

Neben Methan enthält das Erdgas u.a. auch 1-11 mol% höhere Kohlenwasserstoffe. Um zu verhindern, daß sich diese thermisch instabilen Komponenten bei einer Betriebstemperatur von etwa 750 bis 850°C unter Rußbildung zersetzen und somit die anodenseitigen Gaskanäle blockieren, wird das Erdgas bei allen Anlagenkonzepten zunächst in einen Vorreformer geleitet. Neben einer vollständigen Reformierung der höheren Kohlenwasserstoffe wird Methan zu ca. 30-50% vorreformiert und somit in ein Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltenes Synthesegas überführt.

Die oxidkeramische Brennstoffzelle besitzt gegenüber den Niedertemperatur-Brennstoffzellen den entscheidenden Vorteil, sowohl Wasserstoff (Reaktion I) als auch Kohlenmonoxid (Reaktion II) elektrochemisch verwerten zu können. Gewonnen werden diese Brenngase üblicherweise aus Methan, welches mit Wasserdampf die

gewünschten Brenngase liefert (Reaktion III). Der für die Reformierung benötigte Wasserdampf wird durch einen Verdampfer zur Verfügung gestellt, der somit eine Wärmesenke im Prozeß darstellt. Eine weitere Wärmesenke ist der Vorreformer. In diesem wird nicht nur die benötigte Energie des endothermen Vorreformierungsprozesses eingekoppelt, sondern auch die Energie zur Vorwärmung der Brenngase auf die Eintrittstemperatur der Brennstoffzelle.

Da die Brennstoffzelle neben elektrischem Strom auch elektrochemische Verlustwärme liefert, ist es notwendig, die Brennstoffzelle zu kühlen. Im allgemeinen erfüllt diese Aufgabe die kathodenseitig strömende Luft, welche zunächst in einem Wärmeübertrager auf die Eintrittstemperatur des Stacks vorzuwärmen ist. Ferner wird der Zellstapel anodenseitig durch die Methan-Dampf Reformierungsreaktion gekühlt, da Methan möglichst nur zu 30% vorreformiert wird. Trotz Kühlung beträgt der interne Temperaturhub ca. 100°C. Elektrochemisch nicht verbrauchte Brennstoffe werden nach Verlassen der Brennstoffzelle mit dem restlichen Luftsauerstoff verbrannt, wodurch die Abwärme ein hohes Temperaturniveau erreicht.

Um einen wärmegeführten BHKW-Prozeß zu realisieren, ist die Wärmeabfuhr aus dem Stack so zu gestalten, daß neben der Versorgung der internen Wärmesenken Luftvorwärmung, Dampferzeugung und Vorreformierung zusätzlich Heizwärme ausgekoppelt werden kann (Kapitel 3.4 und Kapitel 7).

2.2.2 Grundlegende Gleichungen und Kenndaten

Um SOFC-BHKW Alternativen energetisch und wirtschaftlich miteinander vergleichen zu können, ist die Definition fester Systemgrenzen sinnvoll. In den nachfolgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, daß die Edukt- und Abgasströme atmosphärischen Druck aufweisen. Ferner beträgt die Edukttemperatur 25°C und die der Abgase 80°C. Dies ist zugleich die Temperatur, mit der die Abgase in den Kamin geleitet werden. Eine energetische Nutzung der Kondensationsenthalpie des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes ist nicht vorgesehen.

Bei den spezifizierten Temperaturen und Drücken und unter der Annahme vernachlässigbarer Wärmeverluste ergibt sich die allgemeine Wärmebilanz zu:

$$\dot{n} \cdot H_u = P_{\text{Nutz}} + \dot{Q}_{\text{Nutz}} + \dot{Q}_{\text{Ab}} \quad (2.8)$$

Die linke Seite von (2.8) beschreibt den Energieeintrag in das BHKW in Form von chemisch gebundener Energie der Brennstoffe. Es ist dies die chemische Energie des fossilen Energieträgers Erdgas. Ein Energieeintrag über Luft- oder Wasserströme findet bei den gewählten Systemgrenzen nicht statt. Auf der rechten Seite sind die Ströme aufgeführt, welche die Anlage verlassen und dem Verbraucher zur Verfügung

gestellt werden, wie zum Beispiel die elektrische Nutzleistung P_{Nutz} oder die Nutzwärme $\dot{Q}_{\text{Nutz}}$. Ein 80°C warmer Abgasstrom wird schließlich in die Umgebung entlassen.

Die Brennstoffzelle liefert als Bruttoleistung P_{Brutto} elektrische Gleichstromleistung. Diese ist, um Sie dem Verbraucher nutzbar zu machen, in Wechselstromleistung mittels eines Wechselrichters zu transformieren. Die Umwandlung ist mit irreversiblen Verlusten verbunden (ΔP_{Inv}). Desweiteren weist die Anlage Apparate zur Kompression von Betriebsmitteln auf (Pumpen und Verdichter), die elektrische Leistung ($\sum P_{\text{Komp}}$) konsumieren. Die Nutzleistung ergibt sich nach (2.9) zu:

$$P_{\text{Nutz}} = P_{\text{Brutto}} - \Delta P_{\text{Inv}} - \sum P_{\text{Komp}} \quad (2.9)$$

Zwei wesentliche Kenngrößen zur Beurteilung der Güte der Kraft-Wärme-Kopplung von Blockheizkraftwerken sind der elektrische Anlagenwirkungsgrad η_{el} und der thermische Anlagenwirkungsgrad η_{th} . Unter dem elektrischen Anlagenwirkungsgrad versteht man gemäß (2.10) das Verhältnis von elektrischer Nutzleistung zu eingesetzter Brennstoffenergie.

$$\eta_{\text{el}} = \frac{P_{\text{Nutz}}}{\dot{n} \cdot H_{\text{u}}} \quad (2.10)$$

Dementsprechend wird der thermische Anlagenwirkungsgrad mit dem Quotienten aus thermischer Nutzwärme und Brennstoffenergie gebildet (2.11).

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Nutz}}}{\dot{n} \cdot H_{\text{u}}} \quad (2.11)$$

Abgeleitete beurteilende Kenngrößen eines BHKW sind der Gesamt-Anlagenwirkungsgrad η_{g} und die Stromkennzahl St . Ersterer resultiert, wie in (2.12) ersichtlich, aus einer Addition des elektrischen und thermischen Anlagenwirkungsgrades.

$$\eta_{\text{g}} = \eta_{\text{el}} + \eta_{\text{th}} \quad (2.12)$$

Eine exergetische Betrachtung wird dabei nicht vorgenommen. Der Quotient aus Nutzleistung und Nutzwärme wird Stromkennzahl St genannt:

$$St = \frac{P_{\text{Nutz}}}{\dot{Q}_{\text{Nutz}}} = \frac{\eta_{\text{el}}}{\eta_{\text{th}}} \quad (2.13)$$

Die elektrochemische Abwärme des Stacks wird im allgemeinen über den kathoden-seitig geführten Luftstrom abgeführt. Zur Beurteilung der Güte der Wärmeabfuhr wird die Luftzahl λ herangezogen. Nach (2.14) ist diese das Verhältnis aus eingesetzter Sauerstoffmenge zur Sauerstoffmenge bei vollständiger elektrochemischer Umwandlung der Brenngase.

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{\text{Luft}} \cdot y_{\text{O}_2}}{\dot{n}_{\text{Brenngas}} \cdot \left(\frac{1}{2} y_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} y_{\text{CO}} + 2 y_{\text{CH}_4} \right)} \quad (2.14)$$

Technisch relevante Luftzahlen liegen bei der SOFC in dem Bereich von vier bis acht, je nach eingestellter Stromdichte und je nach tolerierbarem Temperaturanstieg innerhalb der Zelle bzw. des Stacks. Je mehr Luft zur Kühlung benötigt wird, desto größer ist die benötigte Leistung zur Luftkompression und um so mehr steigt der Flächenbedarf des Luftvorwärmers. Eine weitere Größe zur Charakterisierung eines Stack-Betriebszustandes ist die Brenngasnutzung B_n (2.15).

$$B_n = 1 - \frac{(2 \dot{n}_{\text{H}_2} + 2 \dot{n}_{\text{CO}} + 8 \dot{n}_{\text{CH}_4})_{\text{aus}}}{(2 \dot{n}_{\text{H}_2} + 2 \dot{n}_{\text{CO}} + 8 \dot{n}_{\text{CH}_4})_{\text{ein}}} \quad (2.15)$$

Diese gibt an, wieviel Prozent der in den Stack geleiteten Brenngase elektrochemisch umgewandelt werden, wobei eine Wichtung entsprechend der Elektronenzahlen erfolgt. Somit gibt die Brenngasnutzung das Verhältnis zwischen erzeugtem Strom zu maximal erzeugbarem Strom an. In der Praxis werden Werte zwischen 0,75 und 0,85 realisiert. Höhere Werte werden vermieden, da anodenseitig eine reduzierende Atmosphäre vorliegen muß. Desweiteren zieht eine zu starke Abreicherung der Brenngase H_2 und CO lokal eine geringe theoretische Nernstspannung nach sich, woraus im Zellbetrieb eine verminderte Zellspannung resultiert.

Während die Definition der Luftzahl nach (2.14) zur Charakterisierung der Luftmenge hinsichtlich des gesamten eintretenden Brenngasstromes des Zellstapels dient, wird in der Verfahrenssimulation die reale Luftzahl λ_{real} benutzt (2.16), die auf die Brenngasnutzung hin korrigiert ist

$$\lambda_{\text{real}} = \frac{\lambda}{B_n} \quad (2.16)$$

Bei der Prozessentwicklung ist es denkbar eine wesentlich höhere Brennstoffmenge einzusetzen und dies bewußt nicht in der Brennstoffzelle elektrochemisch umzuwandeln. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn über eine nachgeschaltete Zusatzfeuerung einer Gasturbine oder eines Heizkessels nachgedacht wird. Als Konsequenz würde bei einer Dimensionierung des Luftvorwärmers nach (2.14) dieser fälschlicherweise wesentlich größer dimensioniert als wenn auf den elektrochemischen Bedarf der Brennstoffzelle abgestellt wird. Im Verlauf dieser Arbeit wird in der Detailmodellierung des Zellstapels (2.14) und in den Verfahrenssimulationen (2.16) eingesetzt.

2.3 Markteinführung von planaren SOFC-BHKW's

Während der elektrische Wirkungsgrad von Verbrennungskraftmaschinen bei abnehmender Modulleistung sinkt, bieten Brennstoffzellen den Vorteil eines von der Baugröße der Anlage nahezu unabhängigen Wirkungsgrades. Dagegen hat beispielsweise ein Otto-Gasmotor mit einer elektrischen Leistung von 300 kW_{el} einen elektrischen Wirkungsgrad von 35,9% gegenüber 31,4% eines Motors mit einer Leistung von 50 kW_{el} [14].

Auf der Suche nach zukünftigen Einsatzbereichen ist es notwendig, wesentliche Forderungen von KWK-Anwendern zu berücksichtigen und diese in Einklang mit den Vorteilen und der technologischen Reife der Hochtemperatur-Brennstoffzelle zu bringen. Ein planares SOFC-BHKW sollte bei der Markteinführung im industriellen, gewerblichen Bereich die in Tabelle 2.2 genannten Spezifikationen erfüllen.

Tabelle 2.2: Vorteilhafte Spezifikation eines planaren SOFC-BHKW's zur Markteinführung

Leistungsgröße	100-300 kW _{el}
Lastbereich	Grund- und Mittellast
auskoppelbares Temperaturniveau	variabel: 100-1000°C
Stromkennzahl	variabel: 0,2-0,6
Heizkessel	nach Möglichkeit zu vermeiden
Stromerzeugungskosten	12-15 Pf/kWh

Eine Analyse bestehender BHKW-Anlagen ergibt, daß 37% im kleinen Leistungsbereich bis 100 kW_{el} und 66% im Leistungsbereich bis 300 kW_{el} liegen [13]. In diesem

Bereich ist somit ein hohes Absatzvolumen vorhanden. Ferner soll unter Berücksichtigung der technologischen Reife der planaren SOFC zunächst eine dynamische Fahrweise vermieden werden. Aus diesem Grund wird als vorwiegender Einsatzbereich der des Grund- und Mittellastbetriebes gewählt, ähnlich dem der MCFC.

Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung der Brennstoffzellentechnologie ist es, dem zukünftigen Kunden eine SOFC-BHKW Variante anzubieten, die bei einer geringen Stromkennzahl eine variable Auskopplung von Abwärme auf hohem Temperaturniveau (200 - 1200°C) erlaubt. Dabei ist es zur Vermeidung unnötiger Produktionskosten erstrebenswert, daß die SOFC-BHKW's vor Ort beim Kunden an dessen Bedürfnisse angepaßt werden können, und nicht in diversen Varianten hergestellt werden müssen. Ein herkömmliches Motor-BHKW mit separatem Heizkessel bietet die selbstverständliche Option einer Stromkennzahl- und Temperaturregelung der benötigten Prozeßwärme über die Dimensionierung und Fahrweise des Heizkessels. Separate Heizkessel bedürfen allerdings zusätzlicher Investitionskosten und sind nach Möglichkeit zu vermeiden.

Nach [13] ist es bereits problematisch, das durch die Industrie vielfach geforderte Temperaturniveau bis 200°C wirtschaftlich attraktiv mit Kraft-Wärme-Kopplung auf Basis von Verbrennungsmaschinen zu realisieren. Ein höheres auskoppelbares Temperaturniveau ist beispielsweise vorteilhaft für Anwender im Bereich der Kälte-Klimatechnik. Mit Zunahme des Temperaturniveaus werden höhere Kältezahlen der Absorptionskälteanlagen erreicht. Bedarf besteht in öffentlichen Gebäuden wie z.B. Einkaufszentren, Flughäfen, Banken und Hotels. Im Bereich der Prozeßwärmeerzeugung bieten sich die industriellen Anwendungsfelder der Zellstoff- und Papierindustrie sowie der chemischen Industrie an [13]. Die Firma MTU-Friedrichshafen, einer der Hauptanbieter von MCFC-Anlagen, gelangt zu der Auffassung, daß dieses Temperaturniveau mit bisheriger Kraft-Wärme-Kopplung nicht zufriedenstellend bedient werden kann, und positioniert deshalb die MCFC in diesem Marktsegment [16].

Neben dem notwendigen Temperaturniveau ist die Stromkennzahl, als Quotient von jährlicher Strom- und Wärmeleistung, eine wesentliche Größe bei der Auslegung von BHKW's. Einer Erhebung des VIK (Verband der industriellen Kraftwirtschaft) zufolge, wurden 1998 in industriellen KWK-Anlagen von Mitgliedsfirmen ca. 83.000 GWh Prozess- und Raumwärme sowie 36.000 GWh elektrische Energie bereitgestellt, woraus eine durchschnittliche Stromkennzahl von 0,43 resultiert [15]. Nach [12] ist zu erwarten, daß die mittlere Stromkennzahl in den nächsten Jahren auf 0,58 ansteigen wird. Typische Stromkennzahlen der Glas- bzw. Keramikindustrie lagen 1992 bei 0,23, der Textilindustrie bei 0,47 und der Nahrungsmittelindustrie bei 0,28 [10].

Bezieht man in die energetische Bilanzierung eines BHKW's mit Verbrennungsmaschine ebenfalls den Heizkessel ein, so gehen die elektrischen Systemwirkungsgrade definitionsgemäß (Gleichung 2.10) zurück, da sich die gesamte eingesetzte Brenngasmenge erhöht. Der zusätzliche Brenngasstrom kann in den Verbrennungsmaschinen allerdings nicht zu einer Erhöhung der elektrischen Leistung eingesetzt werden, da

er bereits im Heizkessel vollständig thermisch verwertet wird. Im Falle der Brennstoffzelle ist jedoch sowohl eine Verbesserung der el. Leistung als auch eine chemisch-reaktive Kühlung des Zellstapels mit zusätzlichem Brenngas denkbar, eine Option, die lediglich die Brennstoffzelle auf Grund der getrennten Zufuhr der Betriebsmittel und der katalytisch aktiven Anode ermöglicht (Kapitel 3.4.3). Durch eine Senkung der erforderlichen Kühlluftmenge wird der el. Eigenbedarf des Luftgebläses reduziert, die elektrische Anlagenleistung steigt.

3 Potentiale und neue Lösungsvorschläge der planaren SOFC-Technik

In diesem Kapitel sollen die beiden folgenden grundsätzlichen Problembereiche der planaren SOFC-Entwicklung näher thematisiert und spezielle Lösungsansätze vorgeschlagen werden:

- In der SOFC treten bereits im stationären Anlagenbetrieb thermomechanische Spannungen auf, die zu Zellschädigungen führen können.
- Ferner wird bisher als Standardkühlmethode eine eher unwirtschaftliche Luftkühlung benutzt.

Die vorgeschlagenen Lösungskonzepte bilden die Basis der verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Analyse und Optimierung kühlungsmodifizierter SOFC-BHKW's (Kapitel 7 und 8).

3.1 Thermomechanische Spannungen innerhalb der Zelle

Thermomechanisch induzierte Spannungen und Verformungen der PEN-Struktur treten während des Herstellprozesses und während des Anlagenbetriebes auf (Tabelle 3.1). Folgen von thermomechanischen Spannungen sind interne Zellschäden, wie zum Beispiel Rißbildung innerhalb des Elektrolyten und Delamination der anoden- und kathodenseitigen elektrischen Kontaktschicht.

Tabelle 3.1: Ursachen thermomechanischer Spannungen

Unterschiedliche Sinterschwindungen
Versch. Ausdehnungskoeffizienten der Materialien
lokale Temperaturänderung durch dynamische Fahrweise (Laständerung)
lokale Temperaturänderung durch Kühlungsart der Brennstoffzelle
lokale Temperaturänderung durch interne Reformierung

Zwei wesentliche Ursachen für mechanische Spannungen werden im folgenden näher erläutert. Es sind dies der Temperaturunterschied der innerhalb einer Brennstoffzelle

auftritt und die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Zellkomponenten.

Betrachtet man als einfaches Beispiel einen fest eingespannten Stab, dessen Temperatur von T_0 auf T_1 erhöht wird, so treten auf Grund der festen Einspannung elastische Dehnungen auf, die die thermische Dehnung kompensieren und zu thermischen Spannungen führen

$$\sigma_{th} = E \cdot \varepsilon_{el} = -E \cdot \varepsilon_{th} = -E \cdot \alpha \cdot (T_1 - T_0) \quad (3.1)$$

Auf Grund der inhomogenen Temperaturverteilung in der SOFC und des verbundartigen Zellaufbaus mit unterschiedlichen Materialien kommt es zu dreidimensionalen Verformungen und thermisch induzierten Spannungen in den Einzelschichten der keramischen PEN und des metallischen Interkonnektors. Durch die zahlreichen Kontaktstellen beeinflussen sich die Zellkomponenten wechselseitig. Erschwert wird eine umfassende Spannungsanalyse ferner durch die Tatsache, daß die Wärmeausdehnungskoeffizienten ebenfalls temperaturabhängig sind. Bei der thermomechanischen Spannungsanalyse werden die Temperaturunterschiede in der Fachliteratur häufig auf Längen bezogen ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$), da ein konstant wirkender Temperaturunterschied mit Abnahme der Bauteilgröße tendenziell als problematischer anzusehen ist.

Numerische Analysen zur Spannungsberechnungen mittels der Methode der finiten Elemente hätten den Rahmen dieser Arbeit gesprengt, wurden aber in einer separaten vom FZJ in Auftrag gegebenen Studie erstmals durchgeführt [69].

Beispielsweise wird bei einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Zelle und einem maximalen Temperaturunterschied von 47°C aufgezeigt, daß der Interkonnektor durch seine große Schichtdicke (als 3 mm starke Stahlschicht modelliert) und seines relativ hohen Elastizitätsmoduls die Verformungen der Gesamtstruktur und die induzierten Spannungen in den Einzelschichten stark beeinflusst. Der Elektrolyt zeigt sich gerade wegen seiner geringen Schichtdicke (0,01 mm) als die höchst belastete Schicht des Verbundes. Der Ort maximaler Spannung mit -203 MPa (S. 118) liegt nahe dem Koordinatenursprung der durch die x,y-Koordinaten indizierten Fläche. Das Spannungsmaximum befindet sich somit nahe dem in der Schicht zugelassenen Höchstwert (-250 MPa). In der Anode hingegen wird eine deutlich geringere maximale Hauptspannung von -15,3 MPa berechnet (S. 117), dessen Lage sich im Flächenmittelpunkt befindet.

Bereits während des Herstellprozesses werden irreversible Verformungen der Verbundstruktur Anode, Elektrolyt und Kathode beobachtet. So werden die vorgesinterterte Anode und der mit dem Vakuum-Schlicker-Gießen frisch aufgebrachte Elektrolyt zusammen in einem Ofen bei ca. 1400°C gebrannt. Auf Grund der unterschiedlichen Korngröße und Packungsdichte der Materialien kommt es durch die volumenändernde

Sinterschrumpfung zu einem internen mechanischen Spannungsaufbau, der zu leichten u-förmigen Verformungen der Plattenstruktur führt. Überlagert wird dieser Effekt durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Zellkomponenten. Betrachtet man die unterschiedlichen Materialien der Verbundstruktur des PEN, so weist zum Beispiel die Substratanode mit $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einen um etwa 20% größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten auf als der Elektrolyt (Tabelle 3.2). Um thermisch induzierte Spannungen zu verhindern, sind ferner die thermischen Eigenschaften des Interkonnektors an die der PEN-Struktur anzupassen [21].

Tabelle 3.2: Temperaturabhängige Wärmeausdehnungskoeffizienten von Zellkomponenten [27]

Komponente	600°C	900°C
Interkonnektor (1.4742)	$12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$13,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Anodensubstrat	$12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$12,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Elektrolyt (YSZ)	$10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Neben diesem herstellspezifischen Problem treten während des stationären Betriebes thermisch induzierte mechanische Spannungen auf, die neben Deformationserscheinungen auch zu Rissen innerhalb der PEN führen können [20]. Die Gasdichtigkeit des Elektrolyten ist dann nicht mehr gewährleistet, so daß sich anodenseitig und kathodenseitig geführte Betriebsmittel vermischen. Hieraus resultiert ein anschließender Leistungseinbruch. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten verursachen auch hier einen Spannungsaufbau an der Grenze Anode/Elektrolyt. Gleiches gilt für den Übergang zwischen Elektrolyt und Kathode. Da der Interkonnektor über eine zum Beispiel glaskeramische Kontaktpaste mit den Elektroden verbunden ist, kommt es an der Grenze Interkonnektor/Kontaktschicht und Kontaktschicht/Elektrode zu einem Spannungsaufbau.

Während sich in einer Brennstoffzelle an jeder Stelle die gleiche Zellspannung einstellt, liegt im Lastfall für die kennzeichnende mittlere Stromdichte ein Stromdichteprofil vor, zu dem ein Profil der elektrochemischen Abwärmeproduktion korreliert. Dieses übt einen unmittelbaren Einfluß auf die Feststofftemperaturen aus.

Das typische Zellverhalten soll im folgenden näher beschrieben werden. In [24] sind Benchmark-Tests neun unabhängiger Institutionen veröffentlicht. Die Randbedingungen der Zellrechnungen für den einfachen Fall des Wasserstoff-Luft Betriebes sind in Tabelle 3.3 gegeben.

Tabelle 3.3: Randbedingungen adiabatischer Zellsimulationsrechnungen

Systemdruck	1 bar
Temperatur am Luft- und Brenngaseintritt	900°C
Luftzahl	7
Brenngasnutzung	85%
Mittlere Stromdichte	3000 A/m ²
Anodengaszusammensetzung	10% H ₂ O, 90% H ₂
Kathodengaszusammensetzung	21% O ₂ , 79% N ₂

Die elektrochemisch aktive Zellfläche beträgt 10 x 10 cm². Alle verwendeten Materialien einschließlich des Interkonnektors sind keramisch mit einer Wärmeleitfähigkeit von 2 W/m/K. Besonders deutlich wird die Wärmeentwicklung auf Grund unterschiedlicher Stromdichten für den Fall einer Kreuzstromführung von Anoden- und Kathodengasen. Die jeweils minimale und maximale Stromdichte und der daraus resultierende Stromdichteunterschied Δj werden innerhalb der Zelle berechnet. Die Unterschiede Δj liegen bei 8000 bis 12000 A/m². Aus der allgemeinen Wärmebilanz der Betriebsmittel resultiert ein maximaler Temperaturanstieg der Betriebsmittel und somit der Feststofftemperaturen von etwa 150 bis 170°C. Tatsächlich weisen die Feststofftemperaturen des Kreuzstrombetriebes einen Temperaturunterschied von 240 bis 310°C auf, die maximalen Temperaturgradienten variieren von 2,9 bis 4,8°C/mm. Einsichtig ist ferner, daß dynamische Laständerungen und damit wechselnde Wärmeproduktionen zu einer zusätzlichen thermischen Beanspruchung der Zellkomponenten führen.

Diese Problematik wurde in sogenannten „internen Wärmebildungstests“ experimentell untersucht [18]. Um die interne Wärmebildung zu steigern, wurde die Stromstärke einer anodenseitig mit Wasserstoff betriebenen Zelle kontinuierlich bis zum Materialversagen durch Bruch erhöht. Als festigkeitsgebende Komponente diente ein Elektrolyt aus 3YSZ mit den Maßen 12 x 22 x 0,02 cm³. Als Anode wurde ein Ni-YSZ Cermet eingesetzt, als Kathodenmaterial kam (La,Sr)MnO₃ zum Einsatz. Die Einzelzelle befand sich in einem 1000°C heißen elektrischen Ofen. Bei einer zellinternen Temperaturdifferenz von 60°C brach der Elektrolyt. Daraus resultierende Spannungen wurden zu 103 MPa abgeschätzt.

Neben den rein durch elektrochemische Umwandlungsprozesse erzeugten Temperaturunterschieden werden diese ebenfalls durch die schnelle Reaktionsgeschwindigkeit der Methan-Dampf Reformierungsreaktion hervorgerufen [17], [22], [23], [25]. Diese Art der internen Reformierung (Reaktion III) findet im Anodenraum der Brennstoffzelle in Gegenwart von Methan und Wasserdampf und einem gemäß dem Stand der Technik verwendeten Ni-Katalysator statt. In [25] wird darauf hingewiesen, daß bei 900°C die durch die Reformierung erzeugte Wasserstoffmenge etwa 42 mal größer ist als der

Wasserstoffbedarf bei einer Stromdichte von 3000 A/m^2 . In einem Bechmark-Test [24] wird der Einfluß der Reformierungsreaktion auf die sich maximal einstellende Temperaturdifferenz und die des Temperaturgradienten innerhalb einer adiabaten Einzelzelle deutlich. Die Randbedingungen sind wiederum Tabelle 3.3 zu entnehmen. Modifiziert wird die Zusammensetzung des anodenseitig geführten Brenngases. Zum Einsatz kommt 30% vorreformiertes Methan mit einem Methangehalt von 17% und einem Wassergehalt von 49%. Für die Methan-Wasserdampf Reformierung wird ein oberflächenspezifischer, vom Partialdruck des Methans abhängiger Ansatz gewählt, der in [25] veröffentlicht ist.

Gegenüber dem reinen Wasserstoffbetrieb nimmt der Temperaturunterschied zwischen der minimalen und maximalen Feststofftemperatur deutlich zu. Für den Kreuzstrombetrieb wurde ein ΔT von 350 bis 420°C errechnet. Für die maximalen Temperaturgradienten werden Werte von 11 bis 15°C/mm angegeben. Die schnelle Reformierungsreaktion findet innerhalb der ersten 10 der 100 mm langen Zelle statt und führt dort zu unterkühlten Zellbereichen, sogenannten „Cold spots“. Der Anstieg des Temperaturunterschiedes ist auf ein Absinken der minimalen Feststofftemperatur zurückzuführen. Die minimale Temperatur des Feststoffs liegt mit 720 bis 770°C deutlich unter der Eintrittstemperatur der Betriebsmittel (900°C).

3.2 Lösungsvorschläge

Um thermisch induzierten Spannungen entgegenzuwirken, gibt es drei verschiedene Lösungsstrategien, wobei Synergieeffekte durch kombinatorisches Vorgehen erreicht werden können. Aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht werden die Materialeigenschaften der Zellkomponenten näher analysiert und diese besser aufeinander abgestimmt. Unter verfahrenstechnischen Aspekten ist man bemüht, eine möglichst isotherme Betriebsweise zu realisieren (s. Kapitel 3.2.1). Diese beiden Methodiken zielen somit darauf ab, die Ursachen thermisch induzierter Spannungen, die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten und die Temperaturdifferenz, zu beseitigen. Eine Lösung kann jedoch auch konstruktionstechnisch darin liegen, den Stackaufbau mit möglichst flexiblen Elementen zu gestalten, um somit Spannungsspitzen abzubauen (s. Kapitel 3.2.2).

Ein wesentlicher Forschungsschwerpunkt liegt darin, die Materialien der Zellkomponenten hinsichtlich der Wärmeausdehnungskoeffizienten aufeinander abzustimmen. Bezüglich des Anodenmaterials wird zum Beispiel anstelle eines Einsatzes von 8YSZ eine Verwendung alternativer Oxide, wie zum Beispiel Al_2O_3 oder TiO_2 vorgeschlagen [8]. Ferner kann durch eine Variation des Ni-Anteils innerhalb der Anode eine Annäherung der Substrat- an die Elektrolyteigenschaft erreicht werden. In [18] wird neben der Zusammensetzung des Interkonnektors die des Elektrolyten geändert. Anstelle des

Standardelektrolyten 8YSZ wird der Einsatz von 3YSZ oder von 8YA, eine Mischung von 8YSZ mit 10 Gew.% Al_2O_3 , diskutiert.

Eine Maßnahme zur Steigerung der Homogenisierung des Temperaturprofils wird in [26] im Rahmen einer zweidimensionalen Simulation der Temperaturverteilung des Feststoffes einer adiabaten Einzelzelle aufgezeigt. Die Randbedingungen sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Der Vorreformierungsgrad beträgt 30%, der Interkonnektor ist insgesamt 6 mm dick. Es ist ersichtlich, daß sich durch Verwendung einer metallischen bipolaren Platte anstelle einer keramischen ein deutlich homogeneres Temperaturprofil einstellt. Dieser Unterschied ist auf die um den Faktor 10 bessere Wärmeleitfähigkeit von Metallen gegenüber Keramiken (ca. 2 W/m/K) zurückzuführen. Der errechnete Temperaturunterschied, bezogen auf die Differenz zwischen minimaler und maximaler Feststofftemperatur, verringert sich von 238 auf 65°C. Der maximale Temperaturgradient nimmt von 7,1 auf 1,5°C/mm ab. Ein auskühlender Effekt im Eintrittsbereich der Brenngase auf Grund der internen Reformierung tritt bei Einsatz einer dicken metallischen Bipolaren Platte nicht mehr auf. Bei Verwendung des keramischen Interkonnectors kühlt die Zelle von 900 auf 842°C aus.

Ein Kostenreduktionspotential hinsichtlich des Interkonnectors liegt in der Reduktion der Materialdicke (< 0,1 mm), man spricht von sogenannten Folieninterkonnectoren. Nachteilig wirkt sich jedoch die auf Grund des reduzierten Querschnittes schlechtere Wärmeleitung aus, so daß sich der Wärmeausgleich über die Fläche der Brennstoffzelle verschlechtert [28]. Dieser Effekt wird dominanter, je größer die Zellfläche ist.

Eine verfahrenstechnische Möglichkeit, die Temperaturverteilung zu homogenisieren, stellt der Anodengaskreislauf dar. Anodenseitig geführte Betriebsmittel, werden nach Verlassen des Stacks dem Brenngas entweder vor oder nach dem Vorreformer wieder zugeführt. Durch diese Maßnahme wird die gesamte Gasmenge erhöht und die Methankonzentration am Eintritt in die Brennstoffzelle gesenkt. Wegen der Abhängigkeit der Reformierungsreaktion vom Methan-Partialdruck läuft diese langsamer ab, der auskühlende Effekt wird reduziert und ein homogeneres Temperaturprofil stellt sich ein. Auf den Stack bezogene Wirkungsgradsteigerungen um bis zu 10% werden errechnet [29].

Im Folgenden soll auf zwei interessante Möglichkeiten zum Abbau von mechanischen Spannungen näher eingegangen werden. Zum einen wird eine Vorrichtung zur gezielten Steuerung der Anodenkinetik vorgestellt, zum anderen wird auf die konstruktionstechnische Möglichkeit der Verwendung von flexiblen Interkonnectorstukturen eingegangen.

3.2.1 Steuerung der Methanumsetzung durch Teilabdeckung der Anode und experimentelle Verifizierung

Um die Methanumsetzung auf die gesamte Anodenoberfläche zu verteilen, gibt es verschiedene Lösungsansätze (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Maßnahmen zur Vergleichmäßigung der Reformierungsreaktion durch Steuerung der Methan-Umsetzungsgeschwindigkeit

Temperaturabsenkung
Wahl geeigneter Katalysatoren
Partielle Beschichtung der Anodenoberfläche mit Katalysator
Abdeckung der Anodenoberfläche mit perforierten Strukturen

Die sicherlich einfachste Möglichkeit, die Methan-Wasserdampf Reformierungsreaktion kontrollierter ablaufen zu lassen, besteht in der Absenkung der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Formalkinetische Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit beinhalten meistens die Arrhenius-Gleichung (3.2), welche die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k beschreibt.

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_g \cdot T}\right) \quad (3.2)$$

Mit k_0 bezeichnet man den präexponentiellen Faktor, mit E die Aktivierungsenergie und R_g die allgemeine Gaskonstante. Wird die Stackeintrittstemperatur von $T_1 = 900^\circ\text{C}$ auf $T_2 = 750^\circ\text{C}$ gesenkt, so berechnet sich bei einer vorerst angenommenen Aktivierungsenergie E_a von 82000 J/mol [25] nach (3.3)

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left[\frac{E_a}{R_g} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (3.3)$$

der Faktor der Geschwindigkeitsabnahme zu 3,9.

Denkbar ist ferner die Option, Katalysatoren auszuwählen, welche eine geringere Katalysewirkung aufweisen. Nach einem Ranking in [31] gilt Ruthenium (Ru) als der aktivste Katalysator und Silber (Ag) als der schlechteste. Insgesamt ergibt sich nachstehende Reihenfolge: $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pd}, \text{Pt} \gg \text{Ag}$. Bei der Auswahl des geeigneten Katalysators sind allerdings die Randbedingungen zu beachten, daß dieser eine

gute elektrische Leitfähigkeit aufweist und sich inert gegen Rußbildung verhält. Desweiteren sollte der Wärmeausdehnungskoeffizient in der gleichen Größenordnung wie die der anderen Zellmaterialien liegen.

Eine andere Möglichkeit, die Reformierungsreaktion gezielt über die Anodenfläche zu steuern, besteht in der partiellen Beschichtung der Anodenoberfläche mit Katalysator. Dieses Prinzip wird in [22] vorgestellt und als Anodenmaterial Lanthanchromit (LaCrO_3) oder Yttrium stabilisiertes Zirkondioxid (YSZ), welches mit 1 Gew.% Ruthenium (Ru) beschichtet wird, vorgeschlagen.

In [32] ist auf die Oberseite einer Brenngaselektrode teilweise ein Überzug aus hochtemperaturstabilen, oxidischen Materialien wie zum Beispiel ZrO_2 oder TiO_2 aufgebracht. Charakteristikum dieser Abdeckung ist es, sich gegenüber der Reformierungsreaktion katalytisch inaktiv zu verhalten. Nimmt der Grad der Beschichtung in Brenngasströmungsrichtung ab, erreicht man eine flächenmäßige Steuerung der Reformierungsreaktion. Ferner ist durch das Maß an Gasdurchlässigkeit der Beschichtung eine steuernde Wirkung erzielbar.

Anstelle einer Beschichtung schlagen [33] und [34] vor, die Anodenoberfläche mit einem perforierten Blech abzudecken (Bild 3.1), um gezielt den flächenspezifischen Methanumsatz zu steuern. Wesen dieser Lochplatte ist es, daß die Durchtrittsfläche der Löcher in Strömungsrichtung zunimmt. Dadurch gelangt im Eintrittsbereich der Zelle ein Betriebsmittel gezielt dosiert in den katalytisch aktiven Anodenraum.

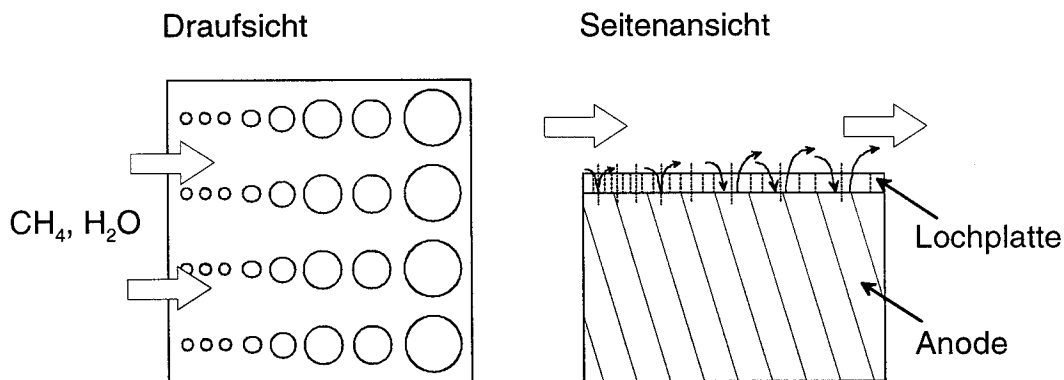


Bild 3.1: Maskierung der Anode mit einer Lochplatte

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Wirkungsweise einer Lochplatte experimentell in einem Teststand für Reformierungsversuche [25] verifiziert, mit den wesentlichen Bestandteilen der Gasversorgung für die Betriebsmittel CH_4 und H_2O sowie ein elektrisch beheizbarer Ofen und eine Gasanalyse-Sektion.

Mit dem Ofen wird ein keramisches Rohr mit 12 mm Innendurchmesser konstant auf 915°C beheizt. In dem Rohr befindet sich ein mit Thermoelementen versehener keramischer Träger, in den eine in hochtemperaturbeständiger, metallischer Folie (Fecralloy®) eingeschweißte Anode eingelassen wird. Die Betriebsmittel überströmen die Oberseite der eingeschlossenen Anode. Die Folie ist auf der mit Brenngasen überströmten Oberfläche mit je zwei gleich großen Öffnungen versehen. Temperaturaufnehmer an der Unterseite des Cermets dienen zur Messung der Temperaturabsenkung. Bei der Anode handelt es sich um 8YSZ (8 mol% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2) mit 50 Gew.% NiO mit den geometrischen Maßen $30 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}^3$. Alle verwendeten Komponenten bis auf den Cermet verhalten sich hinsichtlich der Reformierungsreaktion katalytisch inaktiv.

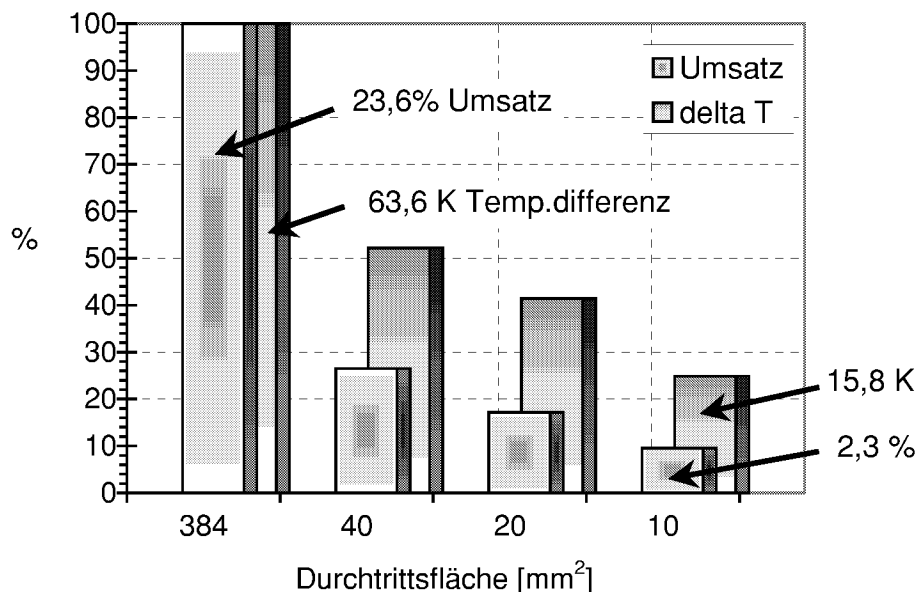


Bild 3.2: Reduktion des Methanumsatzes durch partielle Abdeckung der Anode mit einer Lochplatte. Ofentemperatur: 915°C; Gesamtdruck: 1,5 bar; Methan-Partialdruck: 0,375 bar; Dampf-Partialdruck: 1,125 bar; Methan-Volumenstrom: $50 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$

Die Reaktionsbedingungen werden während der Versuchsreihe konstant gehalten. Als Normierungsversuch dient eine nicht eingeschweißte Anode mit 384 mm^2 aktiver Anodenoberfläche. Bei einem Systemdruck von 1,5 bar (Methan-Partialdruck: 0,375 bar) und einem Methanvolumenstrom von $50 \text{ Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$ wird ein Methanumsatz von 24% und ein maximaler Temperaturunterschied von 64 K gemessen (Bild 3.2). Wird

die Anode mit einer Lochplatte versehen und die Durchtrittsfläche pro Öffnung auf 10 mm^2 reduziert, so läßt sich eine Reduzierung der Temperaturdifferenz um 75% auf 16 K erreichen. Der Methanumsatz beträgt noch 2,3% und ist somit um 91% gegenüber dem Referenzfall zurückgegangen.

Die Versuchsreihen zeigen weiterhin, daß eine lineare Reduktion der Durchtrittsöffnungen von 40 auf 10 mm^2 mit einer nahezu linearen Verminderung des Methanumsatzes und der Temperaturdifferenzen einhergeht. Bei linearer Extrapolation ergibt sich jedoch für eine Durchtrittsfläche von 384 mm^2 ein wesentlich höherer Methanumsatz als die gemessenen 23,6%. Der Grund liegt darin, daß durch die Temperaturabhängigkeit der Reformierungsreaktion die starke Abkühlung im Cermet einen geringeren Umsatz verursacht.

Aus den Versuchen läßt sich schlußfolgern, daß der Einsatz einer Lochplatte ein wirksames Mittel ist, um den Methanumsatz gerade im Eintrittsbereich der Brennstoffzelle zu dosieren.

3.2.2 Abbau von Spannungen durch einen modularen, flexiblen Interkonnektor

Zur Erzielung größerer nutzbarer Spannungen werden planare Brennstoffzellen elektrisch und mechanisch miteinander seriell verbunden. Elementare Anforderungen an verbindende Elemente, die sogenannten Bipolaren Platten bzw. Interkonnektoren, liegen in der gasdichten Versorgung des Anoden- und Kathodenraums mit den spezifischen Betriebsmitteln sowie in der guten elektrischen Leitfähigkeit.

Um eine möglichst gute thermische Leitfähigkeit und gute Wärmeverteilungseigenschaften zu garantieren, werden vielfach metallische Interkonnektoren mit großen Materialdicken ($> 1 \text{ mm}$) benutzt (s. Bild 2.2). Die große Materialdicke führt jedoch zur Starrheit des Interkonnektors [35], so daß sich der Gasverteiler an Unebenheiten der Elektrodenoberfläche nicht anpassen kann, woraus beispielsweise eine Verschlechterung der elektrischen Kontaktierung resultiert.

Eine Anforderung an Interkonnektoren sollte somit darin liegen, sich an Unebenheiten bzw. Deformationen der PEN-Struktur flexibel anzupassen, sei es, daß diese bereits aus Herstellprozessen resultieren oder sich durch inhomogene Temperaturprofile während des Betriebs ergeben. Aus diesem Grund werden Folieninterkonnektoren mit einer geringen Wanddicke ($< 0,1 \text{ mm}$) eingesetzt.

In [36] und [37] besteht die Gasverteilerstruktur aus mehreren kreisförmigen bzw. hexagonalen, perforierten Röhren, die parallel in einer Ebene zueinander angeordnet sind. Die Betriebsmittel durchströmen diese Röhren. Die hexagonale Struktur soll gegenüber der kreisförmigen Ausführungsform eine größere Kompressibilität gewährleisten. Denkbar sind für eine gute Flexibilität nach [38] auch wellblechartig ausgestaltete Interkonnektoren. Die gute mechanische Flexibilität geht jedoch wegen der geringen Wandstärke zu Lasten der Wärmetransporteigenschaften.

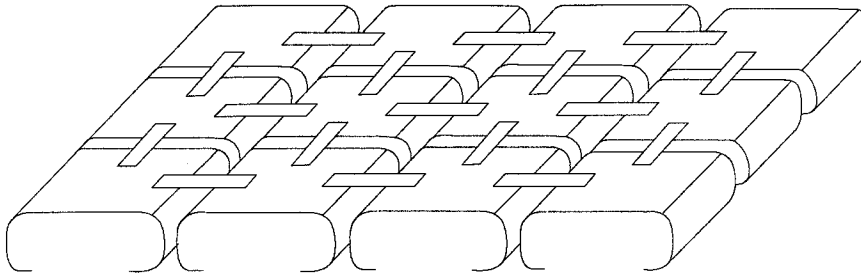


Bild 3.3: Gasverteilerstruktur, zusammengesetzt aus modularen Einheiten

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Interkonnektor entwickelt, der sowohl die Forderung nach einer guten Wärmeleitfähigkeit als auch die nach mechanischer Flexibilität erfüllt [30]. Der Interkonnektor setzt sich aus einer anodenseitigen und einer kathodenseitigen Gasverteilerstruktur zusammen, wobei jede Gasverteilerstruktur wiederum aus mehreren modularen Bauteilen (Gasverteilereinheiten) besteht (Bild 3.3).

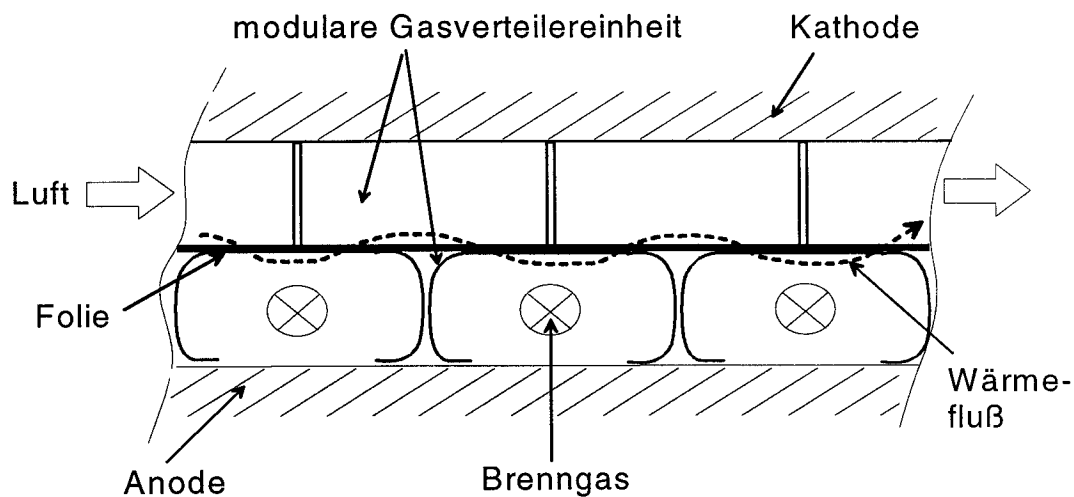


Bild 3.4: Aus zwei Gasverteilerstrukturen und einer Folie zusammengesetzter Interkonnektor

Beliebig viele Gasverteilereinheiten sind so zu größeren Gasverteilerstrukturen zusammensetzbar, wobei die modularen Einheiten durch dünne Drähte oder Folien miteinander verbunden werden können. Zur Separation der Betriebsmittel befindet sich zwischen den Gasverteilerstrukturen eine Folie (Bild 3.4).

Weisen die Elektrodenoberflächen Unebenheiten auf, so passen sich die Gasverteilerstrukturen auf Grund des modularen Aufbaus diesen an. Je kleiner die einzelnen Einheiten dimensioniert werden, um so besser ist dieser Effekt. Betrachtet man beispielsweise eine konkave, symmetrische Verformung der PEN-Verbundstruktur so würde ein starrer Interkonnektor im schlimmsten Fall nur in einem Punkt, dem Ort mit der größten Abweichung von der Ausgangslage, tangentiell die Elektrodenoberfläche berühren. Besteht dagegen die Gasverteilerstruktur des Interkonnektors aus 5×5 Elementen, sind bereits 25 Verbindungspunkte vorhanden. Weist die Struktur 10×10 Elemente auf, sind 100 Berührungsstellen verfügbar usw.. Mit steigender Anzahl der elektrischen Kontaktierungsstellen nimmt auch die Möglichkeit zu, einen von den Elektroden ausgehenden Wärmefluß in die modularen Einheiten zu übertragen.

Anders als bei einem Folieninterkonnektor ist es denkbar, die Wandstärken der modularen Bauteile zu erhöhen, so daß die Wärmeflußeigenschaft mit der eines starren Interkonnektors vergleichbar ist, ohne daß dies zu Lasten der mechanischen Flexibilität geht. Werden die anodenseitigen und kathodenseitigen Gasverteilerstrukturen versetzt übereinander angeordnet (Bild 3.4), bildet sich ein lateraler Wärmefluß innerhalb des Interkonnektors aus.

3.3 Problemfeld des hohen Kühlluftbedarfes

Kühlung des Brennstoffzellenstapels bedeutet, daß dafür gesorgt werden muß, daß die Temperatur ein gewisses ΔT über der Eintrittstemperatur nicht überschreitet. Üblicherweise wird zur Kühlung des Brennstoffzellenstapels kathodenseitig geführte Überschußluft eingesetzt, mit typischen Luftzahlen zwischen vier und acht. Wirtschaftliche Berechnungen werden unter anderem unter der Fragestellung durchgeführt, welche ökonomischen Auswirkungen hohe Kühlluftmengen hinsichtlich der Stromerzeugungskosten haben.

Standardberechnungen [39] gehen von einem zu 50% vorreformiertem Erdgas gespeisten Zellstapel aus, der bei einer Brenngasnutzung von 80% bei einer Spannung von 0,75 V betrieben wird. Bei einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Zellfläche werden insgesamt 18180 Zellen benötigt, um eine Nettoleistung von 172 kW sicherzustellen. Aus den Berechnungen ergibt sich ein elektrischer Wirkungsgrad von 43%, der Gesamtwirkungsgrad beträgt 67% und die Stromerzeugungskosten liegen bei 24,8 Pf/kWh. Als unbefriedigend anzusehen ist das Ergebnis, daß die Anteile des Luftgebläses und des Luftvorwärmers insgesamt bei 17% der Stromerzeugungskosten liegen. Zum Vergleich betragen die Investitionskostenanteile der gesamten SOFC 21%. Zur Überwindung der Systemdruckverluste ist der Luftstrom auf 1,39 bar zu komprimieren. Die elektrische Leistungsaufnahme des Gebläses beträgt 41 kW, ein Anteil von 19% an der Brutto-Anlagenleistung von 214 kW. Insgesamt betrachtet werden mehr als 30% der Stromerzeugungskosten durch den hohen elektrischen Eigenverbrauch des Luftverdichters

sowie durch die hohen Investitionskosten des Luftvorwärmers und des Luftverdichters verursacht. Nach [40] liegt ein wesentliches Entwicklungsziel darin, die für die Kühlung der Brennstoffzelle notwendige Kühlluftmenge zu reduzieren, indem alternative Kühlungstechniken des Stapels zu untersuchen sind. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Dissertation widmet sich dieser Thematik.

3.4 Lösungsvorschläge und Verifizierung durch Stacksimulationen

Prinzipiell bieten sich die folgenden drei verschiedenen Möglichkeiten an, den Brennstoffzellenstapel zu kühlen (Bild 3.5). Dies sind die Konvektivkühlung, die Strahlungskühlung und die Reaktivkühlung.

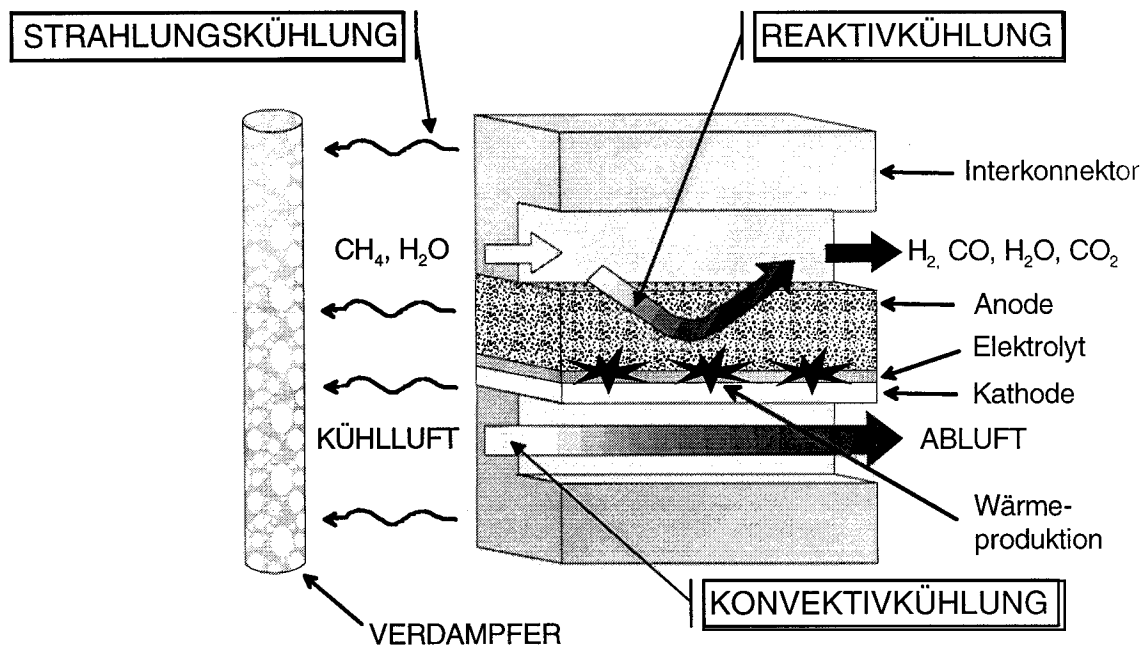


Bild 3.5: Funktionsschema verschiedener Brennstoffzellen-Kühlungstechniken

1. Bei der Konvektivkühlung wird die elektrochemische Abwärme durch konvektiven Wärmeübergang an einen gasförmigen Wärmeträger (im allgemeinen Luft) überführt und kathodenseitig aus der Brennstoffzelle abtransportiert.
2. Bei der Strahlungskühlung wird die Abwärme im wesentlichen zunächst per Wärmeleitung in der PEN und im Interkonnektor zu den Außenflächen der Zelle geführt. Wird in unmittelbarer Nähe zu den Außenflächen der Zelle ein Apparat positioniert, der im Vergleich zur SOFC eine geringere Oberflächentemperatur

aufweist, erfolgt per Wärmestrahlung ein Wärmetransport zur Oberfläche des Apparates. In diesem steht die Wärme auf niedrigerem Temperaturniveau für weitere Verwendungszwecke zur Verfügung.

3. Die sogenannte Reaktivkühlung nutzt die in der SOFC freiwerdende elektrochemische Abwärme zur Durchführung einer endothermen Reaktion. Bei der endothermen Reaktion handelt es sich vorteilhafterweise um die Methan-Dampf Reformierung, da diese die elektrochemisch aktiven Brenngase H_2 und CO erzeugt. Bisher wird üblicherweise etwa die Hälfte der Wärme in die Reformierung eingekoppelt.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die alternativen Kühlungstechniken mit der konvektiven Luftkühlung verglichen und deren technische Machbarkeit theoretisch aufgezeigt. Benutzt wird dazu ein im FZJ entwickeltes auf FORTRAN basierendes SOFC-Simulationsprogramm [26], welches zur genauen Abbildung der Strahlungs- und Reaktivkühlung erweitert wurde. Folgende Aspekte werden im Detail untersucht:

- Der maximale Temperaturunterschied bzw. der maximale Temperaturgradient innerhalb des Feststoffes der Brennstoffzelle soll gegenüber der Luftkühlung gesenkt werden.
- Die notwendige Kühlluftmenge, die einen erheblichen Aufwand für Verdichterleistung und Vorwärmung nach sich zieht, ist gegenüber der Luftkühlung zu senken.

Das Design des Stacks wird in den nachfolgenden Kapiteln festgelegt, um somit ein definiertes Betriebsverhalten bei den Verfahrens- und Wirtschaftlichkeitssimulationen berücksichtigen zu können (Kapitel 7 und Kapitel 8).

Hinsichtlich der Strömungsführung der anodenseitigen und kathodenseitigen Betriebsmittel zueinander, kommen bei allen Kühlungstechniken Gleichstrom, Gegenstrom und Kreuzstrom in Frage. In dieser Arbeit wird die Gleichstromführung favorisiert, da diese Simulationsrechnungen zufolge den geringsten Temperaturgradienten aufweist. In [24, S.19] gelangen alle acht unabhängigen Firmen bzw. Institute zu dem Ergebnis, daß die Gleichstromführung sowohl bei der Beaufschlagung der Brennstoffzelle mit reinem Synthesegas, als auch mit 30% vorreformiertem Erdgas den geringsten Temperaturgradienten verspricht.

Gegenüber der Gleichstromführung, weist die Gegenstromführung einen um 57% größeren Temperaturgradienten bei Beaufschlagung mit reinem Synthesegas auf. Der maximale Temperaturgradient der Kreuzstromführung liegt um 83% über dem der Gleichstromführung. Noch deutlicher werden die Unterschiede bei dem Einsatz von vorreformiertem Erdgas [24, S.35]. Auch hier zeigen Rechnungen klare Vorteile der Gleichstromführung gegenüber den anderen Konzepten. Im Mittel steigt der maximale Temperaturgradient bei Wechsel von der Gleichstrom- zur Gegenstromführung um 183% an, bei der Kreuzstromführung sind es 260%.

Für eine $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große keramische Zelle mit selbsttragendem Elektrolyten, die bei einer Zellspannung von 0,7 V und Brenngasnutzungen zwischen 77 und 82% betrieben wird, werden in [19] die maximal zu erwartenden Zugspannungen für Gleich- und Gegenstromführung berechnet. Als anodenseitiges Brenngas wird ein $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Gemisch eingesetzt, die Eintrittstemperatur der Gase beträgt 900°C . Im Fall des Gegenstrombetriebes beträgt die maximale Zugspannung innerhalb des Elektrolyten 79 MPa. Dies stellt eine Zunahme um 204% gegenüber der Gleichstromfahrweise dar. Geschlußfolgert wird, daß ein Einsatz des Elektrolytmaterials 8YSZ nur für den Gleichstrombetrieb in Frage kommt, da eine Spannung von 80 MPa bei 8YSZ zu Materialversagen führen könnte.

3.4.1 Standardkühlverfahren mit Konvektivkühlung durch kathodenseitig geführten Luftüberschuß

Die bekannteste Methode stellt die Konvektivkühlung dar. Im allgemeinen wird dazu ein Betriebsmittel, vorzugsweise die für die elektrochemische Oxidation notwendige Luft, im Überschuß (Luftzahl $\gg 1$) in den Kathodenraum einer jeden Brennstoffzelle des Stapels geleitet. Die elektrochemischen exothermen Reaktionen, wie die Umwandlung von Wasserstoff zu Wasserdampf sowie von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid finden an den elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen Elektrode/Elektrolyt/Gasphase statt. Die endotherme Methan-Wasserdampf Reformierungsreaktion und die Shiftreaktion laufen innerhalb der Anode ab. Für den allgemeinen Fall, daß die elektrochemischen Wärmequellen gegenüber den chemischen Wärmesenken dominieren, bildet sich ein Wärmefluß zu den Oberflächen der Anode bzw. der Kathode aus. Für den Wärmeübergang von der Oberfläche der Elektroden in die Gasströmung gilt nach (3.4):

$$\dot{q}_{\text{Konv}} = \frac{\text{Nu} \cdot \lambda}{d_h} \cdot \Delta T \quad (3.4)$$

ΔT bezeichnet die Temperaturdifferenz von der Oberfläche der Elektrode zur mittleren Temperatur der Gasströmung. Für einen Interkonnektor mit einer typischen Kanalweite von 1,5 mm und einer Kanalhöhe von 1,5 mm, beträgt der hydraulische Durchmesser d_h ebenfalls 1,5 mm. Nach [41] nimmt bei einem rechteckigen Kanalquerschnitt mit einem Breiten-Höhen Verhältnis von 1:1 und einer laminaren Strömung die Nusselt-Zahl den Wert 3,53 an. Die Wärme wird überwiegend über die Luft aus der Brennstoffzelle abtransportiert. Deren Wärmeleitfähigkeit λ beträgt bei 750°C $0,069 \text{ W/m/K}$. Geht man desweiteren davon aus, daß sich der Feststoff um maximal 100°C innerhalb der Zelle erwärmt, würde, als maximaler Grenzfall, die per Wärmeübertragung vom Feststoff in die Gasströmung übertragene Wärmemenge 1600 W/m^2 betragen.

SOFC-Designvorschläge des FZJ basieren auf Zellgrößen von $20 \times 20 \text{ cm}^2$, die einen metallischen dünnen Interkonnektor aufweisen. Adiabatische Zell-Simulationsrechnungen erfolgen unter den in Tabelle 3.5 angegebenen Randbedingungen. Die SOFC wird mit 30% vorreformiertem Erdgas beaufschlagt, die restlichen 70% der Methan-Dampf Reformierung erfolgen innerhalb des Anodenraums. Die abgesenkten Betriebstemperaturen werden durch eine Eintrittstemperatur der Betriebsmittel von 700°C berücksichtigt. Die Luftzahl wurde mit $\lambda = 6,4$ so gewählt, daß die maximale Feststofftemperatur 800°C nicht übersteigt.

Tabelle 3.5: Randbedingungen der Simulationsrechnungen einer luftgekühlten, adiabaten SOFC-Zelle

Geometrische Daten	
Zellmaße	20 cm x 20 cm
Substratanode	1,4 mm dick; Wärmeleitfähigkeit: 3 W/m/K
Metallischer, dünner Interkonnektor (1.4742)	Wärmeleitfähigkeit: 27 W/m/K Stegdicke: 1,5 mm; Materialdicke zwischen Anoden- und Kathodengaskanal: 0,1 mm
Betriebsdaten	
Stromdichte	3000 A/m^2
Brenngasnutzung	80%
Kathodenseitiges Betriebsmittel: Luft	21% O_2 , 79% N_2
Anodenseitiges Betriebsmittel: 30% vorreformiertes Erdgas	25,8% H_2 ; 54% H_2O ; 12,7% CH_4 ; 2,1% CO ; 5,4% CO_2
Eintrittstemperatur der Betriebsmittel	700°C
Luftzahl	6,4

Die wesentlichen Ergebnisse der Simulationsrechnung sind in Tabelle 3.6 zusammengefaßt. Bei einer mittleren Stromdichte von 3000 A/m^2 und einer Brenngasnutzung von 80% ergibt sich eine Spannung von 0,74 V. Mit einer elektrochemisch aktiven Zellfläche von $20 \times 20 \text{ cm}^2$ erzielt man eine elektrische Leistung von 88,2 Watt.

Tabelle 3.6: Typische Leistungs- und Feststoff-Temperaturdaten einer luftgekühlten, planaren SOFC ($\Delta T_{\text{Luft}}: 100^\circ\text{C}$)

U [V]	P _{el} [W]	P _{th} [W]	P _{Komp} /P _{el} [%]	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	($\Delta T/\Delta s$) _{max} [°C/mm]
0,74	88,2	41,5	12,3	663	799	0,88

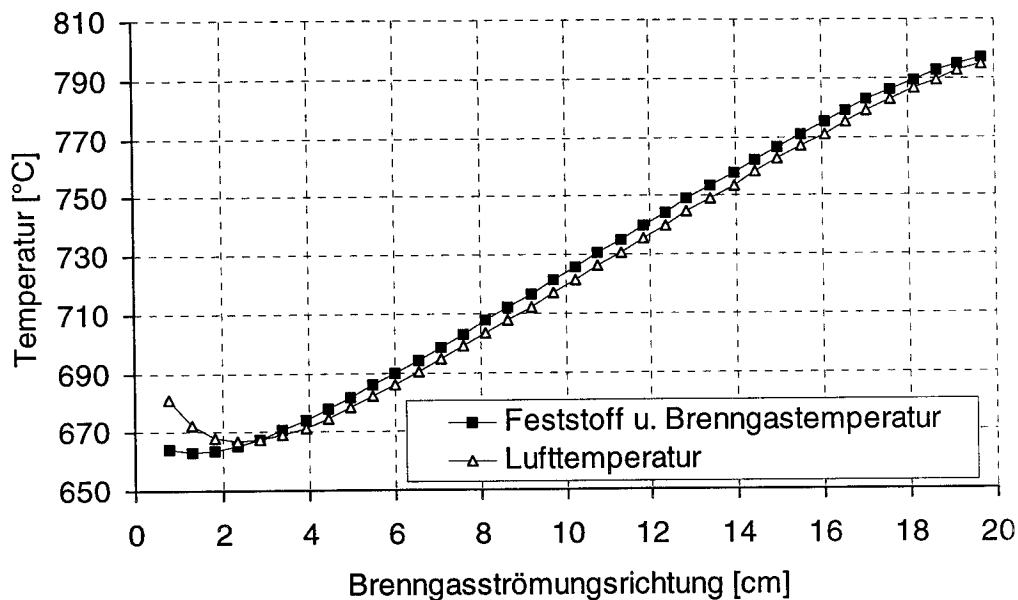


Bild 3.6: Typischer Temperaturverlauf des Feststoffes und der Betriebsmittel in Brenngasströmungsrichtung bei Konvektivkühlung: SOFC: $20 \times 20 \text{ cm}^2$; 30% vorreformiertes Erdgas; $U = 0,74 \text{ V}$; $i = 3000 \text{ A/m}^2$; $Bn = 80\%$; $\lambda = 6,4$

Auf Grund der endothermen Methan-Dampf Reformierungsreaktion kühlt die Zelle im Eintrittsbereich (nach 1,3 cm) um 37 auf 663°C ab (s. auch Bild 3.6). Nach passieren des tiefsten Punktes steigen Feststoff- und Betriebsmitteltemperaturen kontinuierlich und parallel bis zu einer maximalen Temperatur von 799°C am Zellende an. Aus der Differenz der maximalen und minimalen Feststofftemperatur folgt eine maximale Temperaturdifferenz von 124°C . Der maximale Temperaturgradient in der Zellfläche beträgt $0,88^\circ\text{C/mm}$.

Zur Überwindung der Systemdruckverluste in einer Brennstoffzellenanlage ist es notwendig, die Betriebsmittel auf typischerweise 1,3 bar zu komprimieren. Um einen Luftvolumenstrom von $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ zu verdichten, ergibt sich nach (3.5) mit dem Isentropenexponenten $\kappa = 1,4$ eine isentrope Verdichterleistung von 7,58 W.

$$P_{\text{Komp}} = \frac{\kappa}{\kappa-1} \cdot p_1 \cdot \dot{V}_1 \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (3.5)$$

Mit einem Isentropenwirkungsgrad von 0,7 des Gebläses ergibt sich eine reale Leistungsaufnahme von 10,8 W. 12% der elektrischen Bruttoleistung werden somit zur Verdichtung der Kühlluft benötigt.

3.4.2 Strahlungskühlung des Brennstoffzellenstapels

Um die elektrochemische Abwärme der Festelektrolyt-Brennstoffzelle auf andere Apparate zu übertragen, werden in [42], [43] platzsparende zylindrische Gehäuse für Brennstoffzellen-Stapel vorgeschlagen. Die Gehäuse erlauben eine räumlich nahe Anordnung von Apparaten am Zellstapel. Es sind dies z.B. Wärmeübertrager zum Aufheizen der Brenngase oder der Oxidationsgase, die in den Zellenstapel einströmen [42]. Desweiteren kann per Wärmestrahlung die Abwärme für eine externe Methan-Dampf Reformierung nutzbar gemacht werden, indem ein plattenförmiger Reformer im Abstand von einigen Millimetern an die Außenflächen des Stapels positioniert wird [44]. Die Nutzung von Strahlungsleistung für Reformierzwecke ist ebenfalls durch die Firma SIEMENS-WESTINGHOUSE in deren tubularem SOFC-Design verwirklicht [45].

Da die externe Kühlwirkung auf der Erwärmung von Gasen beruht, wobei im Falle der externen Reformierung zusätzlich Wärme zur Durchführung der Reformierung aufgebracht werden muß, variiert neben der Temperatur des Kühlmittels auch die Kühlwirkung. Eine Variation der Kühlwirkung beeinflusst die Oberflächentemperatur des Zellstapels und somit auch die Temperaturgradienten im Brennstoffzellenstapel.

In dieser Arbeit wird eine Kühleinrichtung extern am Stapel angeordnet, in der vorteilhafterweise das Kühlmittel nicht vorgewärmt oder erhitzt wird, sondern nur verdampft [66]. Während des Verdampfungsvorganges ändert das verdampfende Medium seine Temperatur nicht, die Kühlleistung bleibt bei angenommener konstanter Oberflächentemperatur des Zellstapels ebenfalls konstant. Ein einfach handhabbares verdampfendes Medium ist Wasser, welches bei den angestrebten Verdampfungstemperaturen von 200-300°C unter Druck steht (15 bar bis 85 bar). Bedingt durch die hohen Drücke sind rohrförmig ausgebildete Kühleinrichtungen plattenförmigen vorzuziehen. Mehrere in Reihe angeordnete Rohre, sogenannte Rohrregister, werden nah an den Außenflächen des Stapels angeordnet. Der flächenspezifisch durch Wärmestrahlung übertragene Wärmestrom ergibt sich nach [46, Ka5 und Kb9] zu

$$\dot{q}_{\text{Str}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_S} + \frac{1}{\varepsilon_R} - 1} \cdot \Psi \cdot \sigma \cdot (T_S^4 - T_R^4) \quad (3.6)$$

Neben der Stefan-Boltzmann Konstante σ werden die Oberflächentemperaturen des Brennstoffzellenstapels T_S und die der Rohrregisterrohre T_R benötigt, um den Wärmestrom zu berechnen. Mit ε_S ($0 < \varepsilon_S < 1$) wird das Emissionsverhältnis der Stapelaußenfläche bezeichnet, mit ε_R ($0 < \varepsilon_R < 1$) jenes der Rohroberfläche des Rohrregisters. Mit zunehmender Oberflächenrauigkeit nähert sich das Emissionsverhältnis dem Wert 1. Die dimensionslose Einstrahlzahl ψ ($0 < \psi < 1$) ergibt sich unter der Annahme, daß das hinter dem Rohrregister befindliche Gehäuse eine adiabate Wand darstellt, die auftreffende Strahlungen vollständig reflektiert. Die Einstrahlzahl berücksichtigt neben dem Durchmesser der Rohre d_{Ra} eines Rohrregisters den Abstand der Mittelpunkte der einzelnen Rohre t . Die Herleitung eines analytisch geometrischen Ansatzes findet sich in [47]. Auf ein Detail-Engineering der Rohrregister wird an dieser Stelle verzichtet. Während die Einstrahlzahl aus der geometrischen Anordnung der Rohre genau vorausberechnet werden kann, bleibt eine hinreichend genaue Bestimmung der Emissionsverhältnisse Wärmemessungen vorbehalten.

An dieser Stelle ist vielmehr von Interesse, ob die mögliche Wärmeabfuhr per Strahlung gegenüber der Wärmeabfuhr per Konvektion zu bevorzugen ist und welches Temperaturniveau gegebenenfalls die Verdampferrohre besitzen müssen, damit die Strahlungsleistung ausreicht, um den Stapel vollständig zu kühlen.

Dazu wird angenommen, daß der Interkonnektor und die Verdampferrohre im Betrieb aus poliertem bzw. nach längerem Gebrauch aus oxidiertem Stahl bestehen und die PEN-Einheit ein keramischer Verbundwerkstoff ist. Nimmt man eine mittlere Oberflächentemperatur des Stacks von 750°C an, so lassen sich nach [46, Ka3, Tabelle 2 und Ka5 Bild 4] die Emissionsverhältnisse für polierten Stahl zu 0,3 und für oxidierten Stahl zu 0,9 abschätzen. Bei Temperaturen der Verdampferrohre von 100 bis 300°C ergibt sich für Stahl mit 0,2 bis 0,9 ein ähnlich großer Variationsbereich. Auf Grund der hohen Oberflächenrauigkeit weisen Keramiken mit 0,9 ein sehr hohes Emissionsverhältnis auf. Bei einer möglichst dichten Berohrung der Außenflächen des Stapels finden sich für die Einstrahlzahl Werte von 0,8 bis 1.

Kommt die Oberfläche des Stacks und die der Verdampferrohre den Emissionsverhältnissen von poliertem Stahl nahe und beträgt die Einstrahlzahl 0,8, so beträgt der minimale Wert des material- und geometrieabhängigen Faktors F_{MuG} (3.7) 0,11.

$$F_{\text{MuG}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_S} + \frac{1}{\varepsilon_R} - 1} \cdot \Psi \quad (3.7)$$

Bei einer hohen Oberflächenrauigkeit sämtlicher Komponenten ($\varepsilon \approx 0,9$) und einer dichten Berohrung ($\psi = 1$) ergibt sich der Maximalwert des Faktors zu 0,82. Geht man desweiteren von einer Oberflächentemperatur von 750°C und einer Verdampferrohrtemperatur von 250°C aus, so beträgt die minimale flächenspezifische Wärmedichte nach (3.6) 6400 W/m^2 , die maximale 47400 W/m^2 .

Es läßt sich schlußfolgern, daß die Wärmeabfuhr unter den hier angegebenen Randbedingungen bevorzugt über Wärmestrahlung von den Stackwänden und in geringem Maße über Konvektion in den Gaskanälen erfolgt, da die nach (3.4) maximal per Konvektion abführbare Wärmedichte mit 1600 W/m^2 deutlich geringer ist. Selbst bei Temperaturen, die nahe der kritischen Temperatur von Wasser liegen ($T = 374^\circ\text{C}$) überwiegt die Wärmeabfuhr über Strahlung.

Um jedoch die Abwärme aus der Brennstoffzelle abzuführen, ist bei gegebener Zellgeometrie eine Mindestfläche für deren Außenflächen erforderlich. Die Außenfläche der quadratischen Referenzzelle (s. Tabelle 3.6) mit einer Abwärmeproduktion von 42 W beträgt 18 cm^2 . Bei glatten Oberflächen könnten lediglich 12 W abgeführt werden, bei rauen Oberflächen maximal 86 W . Somit wird vorgeschlagen, anstelle von quadratischen Zellflächen rechteckige zu verwenden, da bei gleicher Zellfläche mit Zunahme des Rechteckprofils die abstrahlende Fläche zunimmt. Bild 3.7 zeigt in einer Explosionsansicht die Draufsicht eines Zellstapels, der an den Längsseiten von Verdampferrohren umgeben ist.

Ferner sollten zwei der vier abstrahlrelevanten Außenflächen nicht mit Rohrregistern belegt werden, um ungehindert von Wärmewechselwirkungen eine möglichst adiabate Gaszufuhr zu gewährleisten. Das Ein- und Ausströmen der Betriebsmittel und Abgase erfolgt in separaten Gassammlern, da eine Umströmung des Rohrregisters mit Betriebsmitteln zu einer Unterkühlung der rohraußenseitig strömenden Gase führen würde.

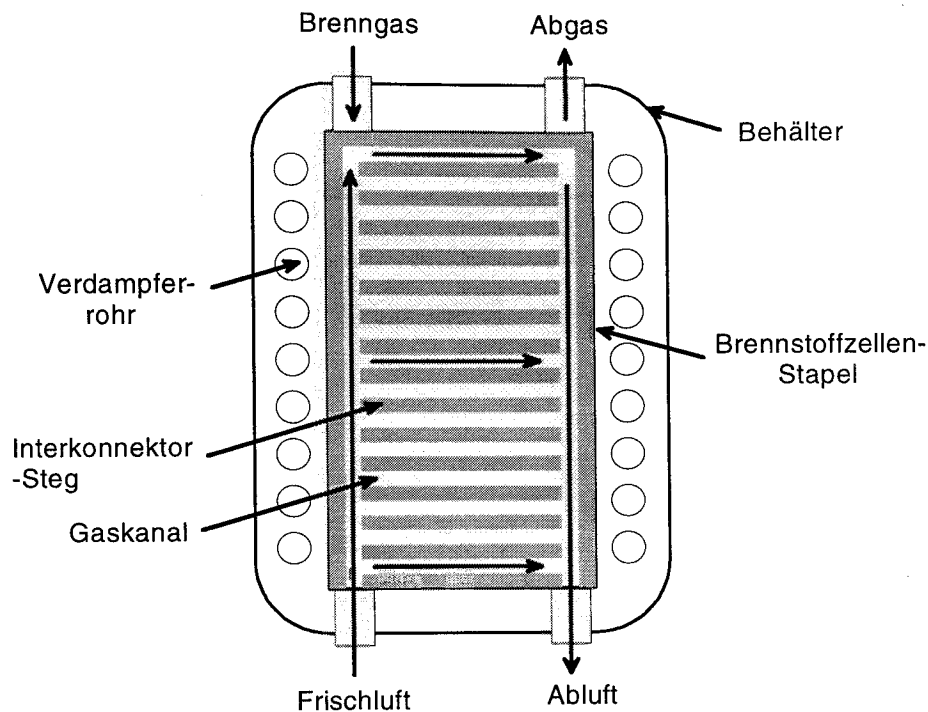


Bild 3.7: Horizontaler Schnitt durch einen Brennstoffzellen-Stapel mit Kühlung durch extern angeordnete Verdampferrohre

Ein weiterer Vorteil des rechteckigen Profils liegt darin, daß die Wärme, bezogen auf den Mittelpunkt der Zellfläche, einen kürzeren Weg zurücklegen muß, um zu den Außenflächen der Zelle zu gelangen. Verbunden mit einem kürzeren Weg sind ein homogeneres Temperaturprofil und geringere Temperaturgradienten. Um dieses zu belegen, wird die Leistungsfähigkeit der Strahlungskühlung anhand einer repräsentativen Zelle eines Zellstapels in Detail-Simulationsrechnungen überprüft.

Die gegenüber der Konvektivkühlung modifizierten Parameter sind in Tabelle 3.7 durch Fettdruck gekennzeichnet. Variiert wird die Zellbreite von 8 bis 20 cm bei einer konstanten Länge von 20 cm. An den Längsseiten des Stacks befindet sich ein Rohrregister. Rohrinnenseitig verdampft Wasser bei einer Temperatur von 250°C mit einem Dampfdruck von 39,74 bar. Da die Strahlungskühlung die Abwärme nahezu vollständig über die beiden Seitenflächen abzugeben vermag, kann die Luftzahl von 6,4 auf 2 gesenkt werden. Desweiteren erlaubt die Strahlungskühlung, auf eine interne Reformierung vollständig zu verzichten. Aus diesem Grund wird die Anode mit vollständig vorreformiertem Erdgas beaufschlagt. Die Gesamtdicke der Bipolaren Platte wird von 3,1 auf 6 mm erhöht, wodurch ein ausreichend hoher Querschnitt für die laterale, zellinterne Wärmeleitung sichergestellt wird. Alle weiteren Randbedingungen entsprechen denen der Konvektivkühlung.

Tabelle 3.7: Randbedingungen für Simulationsrechnungen einer per Strahlung gekühlten SOFC-Zelle

Geometrische Daten	
Zellbreite	8 cm bis 20 cm
Zelllänge	20 cm
Substratanode	1,4 mm dick; Wärmeleitfähigkeit: 3 W/m/K
Metallischer, dicker Interkonnektor (1.4742)	Wärmeleitfähigkeit: 27 W/m/K Stegdicke: 1,5 mm; Materialdicke zwischen Anoden- und Kathodengaskanal: 3 mm
Betriebsdaten	
Stromdichte	3000 A/m ²
Brenngasnutzung	80%
Kathodenseitiges Betriebsmittel: Luft	21% O ₂ , 79% N ₂
Anodenseitiges Betriebsmittel: 100% vorreformiertes Erdgas	52,9% H ₂ ; 31,2% H ₂ O; 9,1% CO; 6,7% CO ₂
Eintrittstemperatur der Betriebsmittel	750°C
Luftzahl	2

Aus Tabelle 3.8 sind zwei wesentliche Erkenntnisse im Vergleich zur Konvektivkühlung ersichtlich. Dadurch daß die Wärme nicht mehr konvektiv aus der SOFC abgeführt wird, kann der Anteil der notwendigen Kompressionsarbeit von bisher 12 auf 4% gesenkt werden, was in einer BHKW-Anlage einer Zunahme der elektrischen Nettoleistung von ca. 9% entspricht. Zum zweiten ist ersichtlich, daß durch eine Abnahme der Zellbreite und damit des Wärmetransportweges hin zur abstrahlenden Außenfläche der Zelle sich die Temperaturverteilung deutlich homogenisieren läßt.

Mit abnehmender Zellgröße wird sowohl eine Abnahme der maximalen Temperaturdifferenz als auch eine Verringerung der maximalen Temperaturgradienten erreicht. Zur Verringerung der zu produzierenden Zellanzahl für eine bestimmte Stapelleistung sollten möglichst große Zellgrößen gewählt werden. Eine möglichst große Zellfläche bei gleichzeitig homogener Temperaturverteilung und deutlich verringertem Temperaturgradienten weist eine rechteckige 10 x 20 cm² Zellgeometrie auf. Auf diese bezogen wird der maximale Temperaturgradient von bisher 0,88°C/mm um 23 % auf 0,68°C/mm gesenkt. Die maximale Differenz der Feststofftemperaturen nimmt von 136 auf 21°C ab, dies entspricht einer Reduktion von 85%. Durch die Absenkung der maximalen Feststofftemperatur wird die Langzeitstabilität der Materialien tendenziell verlängert.

Tabelle 3.8: Simulationsergebnisse: Variation der Zellbreite einer per Strahlung gekühlten SOFC-Zelle, Rahmenbreite: 0,5 cm

Zellgröße	U [V]	P _{el} [W]	P _{Komp} /P _{el} [%]	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	ΔT [°C]	(ΔT/Δs) _{max} [°C/mm]
Standardfall: Konvektivkühlung ($\lambda = 6,4$)							
20 x 20	0,74	88,2	12,3	675	799	124	0,88
Variante: Strahlungskühlung ($\lambda = 2$)							
8 x 20	0,76	36,2	3,7	742	757	15	0,54
10 x 20	0,76	45,3	3,7	739	760	21	0,68
12 x 20	0,76	54,5	3,7	734	764	30	0,82
14 x 20	0,76	63,7	3,7	731	769	38	0,95
16 x 20	0,76	72,8	3,7	725	773	48	1,10
18 x 20	0,76	82,0	3,7	721	779	58	1,23
20 x 20	0,76	91,1	3,7	715	784	69	1,39

Hinsichtlich der Temperaturverteilung wirkt sich neben einem geringen Weg zur abstrahlenden Fläche auch eine Vergrößerung der vertikalen Querschnittsfläche des Interkonnektors positiv aus, da bei zunehmender Querschnittsfläche der konstante laterale Wärmefluß mit geringerem Temperaturgefälle erzielt wird. In weiteren Simulationsläufen wird bei einer Zellfläche von 10 x 20 cm² die Materialdicke des Interkonnektors zwischen Anoden- und Kathodenseite von 0,1 bis 4 mm variiert (Tabelle 3.9). Alle weiteren Randbedingungen entsprechen denen aus Tabelle 3.7. Eine Verringerung der Interkonnektordicke unter 2 mm scheint nicht sinnvoll. Durch eine Verringerung der Materialdicke von 2 auf 0,1 mm steigt der Temperaturgradient um 115% von 0,87 auf 1,87°C/mm an, ebenso die maximale Temperaturdifferenz von 27 auf 58°C. Wird die Materialdicke hingegen von 2 auf 4 mm vergrößert, so verringert sich der Temperaturunterschied um 33% auf 18°C, der Temperaturgradient nimmt um 31% auf 0,56°C/mm ab. Um Vorteile gegenüber der Konvektivkühlung zu erreichen, wird ein Interkonnektor mit einer Materialdicke von 3 mm gewählt.

Tabelle 3.9: Simulationsergebnisse: Einfluß der Dicke des Interkonnektors auf das Temp.-Verhalten einer per Strahlung gekühlten SOFC-Zelle

Materialdicke zw. Anoden- und Kathodensteg [mm]	U [V]	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	ΔT [°C]	(ΔT/Δs) _{max} [°C/mm]
0,1	0,76	725	783	58	1,87
0,5	0,76	727	773	40	1,52
1	0,76	732	769	31	1,21
2	0,76	737	764	27	0,87
3	0,76	739	760	21	0,68
4	0,76	740	758	18	0,56

Bild 3.8 zeigt den exemplarischen Temperaturverlauf des Feststoffes und der Betriebsmittel für eine reaktiv gekühlte Brennstoffzelle mit einer Zelllänge von 10 cm und einer Zellbreite von 20 cm in Brenngasströmungsrichtung. Die Materialdicke zwischen Anoden- und Kathodensteg beträgt 3 mm.

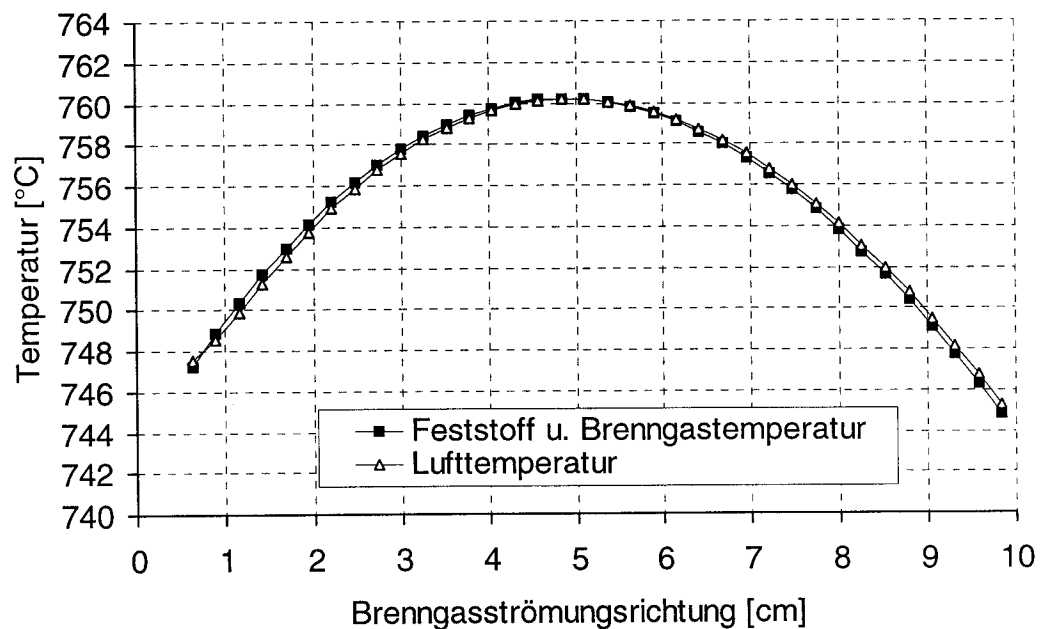


Bild 3.8: Typischer Temperaturverlauf des Feststoffes und der Betriebsmittel in Brenngasströmungsrichtung bei Strahlungskühlung, SOFC: 10 x 20 cm²; 100% vorreformiertes Erdgas; $i = 3000 \text{ A/m}^2$; $U = 0,76 \text{ V}$; $B_n = 80\%$

Anders als bei der Konvektivkühlung steigen die Temperaturen in Brenngasströmungsrichtung nicht an, sondern auf Grund des Wärmetransportes durch Wärmeleitung bildet sich ein parabolisches, symmetrisches Temperaturprofil aus, dessen Maximalwert sich genau bei 5 cm der 10 cm breiten Zelle befindet. Ein Auskühlen der Zelle findet nicht statt, da die Zelle mit 100% vorreformiertem Erdgas beaufschlagt wird. Die in Tabelle 3.9 angegebene minimale Feststofftemperatur von 739°C tritt im 0,5 cm breiten Rahmen der Zelle auf, der nicht zur Beförderung des Brenngases und nicht als elektrochemisch aktive Fläche dient. Der Rahmen bildet gleichzeitig die äußere Oberfläche des Stapels, von der die Wärme an die Verdampfer per Strahlung abgeführt wird.

3.4.3 Reaktivkühlung durch anodenseitige Methan-Dampf Reformierung im Überschuß

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Verfahren entwickelt [57], in dem der hinsichtlich der Methan-Dampf Reformierung katalytisch aktive Anoden-Cermet mit einem Brenngasüberschuß beaufschlagt wird. Auf diese Weise läßt sich zellintern mehr Wasserstoff erzeugen als verbraucht wird, da die Stromdichte wenig beeinflusst wird. Durch eine Einkopplung der elektrochemischen Abwärme in den Reformierprozeß anstelle einer konvektiven Wärmeabfuhr über die Luftseite ist es möglich, den Luftdurchsatz auf eine für einen guten Ablauf der elektrochemischen Reaktion erforderliche Menge zu begrenzen. Die Brennstoffzelle ist somit ein Apparat, in dem neben elektrischer Energie auch chemisch gebundene Energie eines wasserstoffhaltigen Synthesegases bereitgestellt werden kann.

Um dessen nachhaltige Produktion zu gewährleisten, sollte der Cermet neben einem hohen Gehalt an katalytisch aktivem Metall eine ausreichende Menge an Cermetmaterial aufweisen. Eine nahezu vollständige Reformierung ist auf diese Weise gewährleistet. Das anodengestützte Substratkonzept des FZJ erfüllt diese Anforderungen, da der katalytisch aktive Ni-Anteil zwischen 40 und 60 Gew.% liegt und die Anodendicke auf Grund des geänderten Zellkonzeptes von ca. 0,02 mm auf eine Stärke von 1,4 mm zugenommen hat.

Für das SIEMENS-Zellkonzept wurde eine erste Machbarkeitsstudie in [48] anhand adiabatischer Simulationsrechnungen einer planaren SOFC durchgeführt. Die Anode wird im Überschuß mit einem Brenngas betrieben, welches 12% H₂, 28% CH₄, 3% CO₂ und 57% H₂O enthält, die Eintrittstemperatur beträgt 850°C. Luftseitig wird der Luftüberschuß auf $\lambda = 2$ begrenzt. Eine Zellfläche von insgesamt 36 x 36 cm² wird gemäß dem planaren Fensterkonzept von SIEMENS aus neun 10 x 10 cm² großen Zellen mit metallischem Interkonnektor realisiert. Bei einer mittleren Stromdichte von ca. 5500 A/m² wird unter diesen Randbedingungen eine Spannung von 0,76 V erzielt. Die elektrochemische Brenngasnutzung errechnet sich zu 42%. Obwohl die Stackeintrittstemperatur 850°C beträgt, kühlt die Brennstoffzelle in den ersten drei Zellen auf Grund der schnellen Methan-Dampf Reformierungsgeschwindigkeit auf

620°C ab, die maximale Feststofftemperatur beträgt 1070°C. Es wird geschlußfolgert, daß ein interner Temperaturunterschied von 450°C einen realen Betrieb einer SOFC nicht erlaubt und daß das Stapeldesign zu modifizieren ist, um die Brennstoffzelle gleichzeitig als Reformierbetreiber betreiben zu können.

Die Ergebnisse, welche durch Simulationsprogramme im FZJ bestätigt werden können, sind durch zweierlei Einflüsse geprägt. So ist es denkbar, daß auf Grund von Unebenheiten der PEN-Struktur oder schlechter Kontaktierung mit dem Interkonnektor kein ausreichend hoher Wärmetransport über die Bipolare Platte stattfindet. Daraus resultiert, daß nicht genügend Abwärme in die ersten Zellen gelangt und diese auskühlen, zumal die elektrochemische Abwärmeproduktion lokal nicht ausreicht, um den Wärmebedarf der Überschuß-Reformierung zu decken. Die mittlere Stromdichte in den ersten drei Zellen liegt bei lediglich 1000 A/m², und steigt in den letzten drei Zellen auf 11000 A/m² an. Desweiteren wird das Katalysatormaterial gerade im Eintrittsbereich für die Methan-Dampf Reformierung genutzt, so daß durch die schnelle Reaktionsgeschwindigkeit ein ungebremselter Methanumsatz stattfindet.

Tabelle 3.10: Randbedingungen der Simulationsrechnungen für eine mit Methan im Überschuß reaktiv gekühlte SOFC-Zelle

Geometrische Daten	
Zellmaße	20 x 20 cm ²
Substratanode	1,4 mm dick; Wärmeleitfähigkeit: 3 W/m/K
Lochplatte: Perforierungsgrad	$p(x) = x/x_{\text{ges}}$, [cm], (0 < x < 20)
Metallischer, dünner Interkonnektor (1.4742)	Wärmeleitfähigkeit: 27 W/m/K Stegdicke: 1,5 mm; Materialdicke zwischen Anoden- und Kathodengaskanal: 0,1 mm
Breite und Höhe der Stege	1,5 mm
Betriebsdaten	
Brenngasnutzung	Variation: 10 % bis 60 %
Stromdichte	3000 A/m ²
Kathodenseitiges Betriebsmittel: Luft	21% O ₂ , 79% N ₂
Anodenseitiges Betriebsmittel: 30% vorreformiertes Erdgas	25,8% H ₂ ; 54% H ₂ O; 12,7% CH ₄ ; 2,1% CO; 5,4% CO ₂
Eintrittstemperatur der Betriebsmittel	750°C
Luftzahl	2

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wird vorgeschlagen, die Dampfreformierung z.B. durch konstruktive Maßnahmen gesteuert über die gesamte Zellfläche ablaufen zu lassen. Zur gezielten Steuerung wird diese mit einem perforierten Brenngasdosierer partiell abgedeckt. Die Teilabdeckung der Anodenoberfläche wird in Simulationsrechnungen mittels eines formalkinetischen, oberflächenspezifischen Ansatzes für die Methan-Umsetzungsgeschwindigkeit berücksichtigt (Kapitel 4.2.2). Dieser beinhaltet den Perforierungsgrad p , der vom zurückgelegten Strömungsweg abhängig ist (s. Tabelle 3.10). Der Variationsbereich liegt zwischen null und eins. Ein Wert von eins bedeutet eine vollständige Zugänglichkeit der Anodenoberfläche für die Methan-Dampf Reformierung, der Wert null hingegen erlaubt die Simulation einer vollständigen Abdeckung.

In den Rechnungen wird eine Lochplatte simuliert, deren Perforierungsgrad linear von 0% im Eintrittsbereich auf 100% am Zellaustritt zunimmt. Da gegenüber der Konvektivkühlung mit Luft die Abwärme zur internen direkten Reformierung benutzt wird, kann die Luftzahl von 6,4 auf 2 herabgesetzt werden. Neben der Einflußnahme der partiellen Abdeckung auf die maximalen Temperaturgradienten und Temperaturunterschiede innerhalb der Zelle soll insbesondere der Einfluß der Brenngasüberschußmenge auf die Temperaturverteilung aufgezeigt werden. Dies wird in den Rechnungen bei konstant vorgegebener Stromdichte von 3000 A/m^2 durch eine Reduktion der Brenngasnutzung von bisher 80% auf 10% berücksichtigt.

Wie bereits bei der Strahlungskühlung wird durch die modifizierte Art der Wärmeabfuhr erreicht, daß der Luftbedarf drastisch gesenkt werden kann. Bei einem Luftüberschuß von $\lambda = 2$ wird der Anteil der Kompressionsarbeit von 12% auf 4% gesenkt (Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11: Simulationsergebnisse: Einfluß der Brenngasnutzung auf das Temperaturverhalten des Feststoffes einer reaktivgekühlten SOFC-Zelle ($20 \times 20 \text{ cm}^2$)

Brenngasnutzung	U [V]	P _{el} [W]	P _{Komp.} /P _{el} [%]	T _{min} [°C]	T _{max} [°C]	ΔT [°C]	(ΔT/Δs) _{max} [°C/mm]
Standardfall: Konvektivkühlung ($\lambda = 6,4$)							
80%	0,74	88,2	12,3	675	799	124	0,88
Variante: Reaktivkühlung mit Lochplatte ($\lambda = 2$)							
50%	0,78	93,4	3,7	764	836	72	0,66
40%	0,78	93,0	3,7	757	795	38	0,46
30%	0,77	92,2	3,7	747	759	12	0,22
20%	0,76	91,3	3,7	730	758	28	0,26
10%	0,76	90,7	3,7	718	757	39	0,29

Aus Bild 3.9 ist ersichtlich, daß durch eine Bedeckung der Anode mit einem perforierten Brenngasdosierer ein Auskühlen trotz einer vermehrten internen Methanreformierung vermieden wird. Die steuernde Wirkung bewirkt bei einer Brenngasnutzung von 30% einen nahezu isothermen Brennstoffzellenbetrieb. Die minimale Feststofftemperatur liegt mit 747°C lediglich 3°C unter der Eintrittstemperatur, die maximale beträgt 759°C. Gegenüber der Luftkühlung wird der maximale Temperaturgradient von 0,88 auf 0,22°C/mm gesenkt.

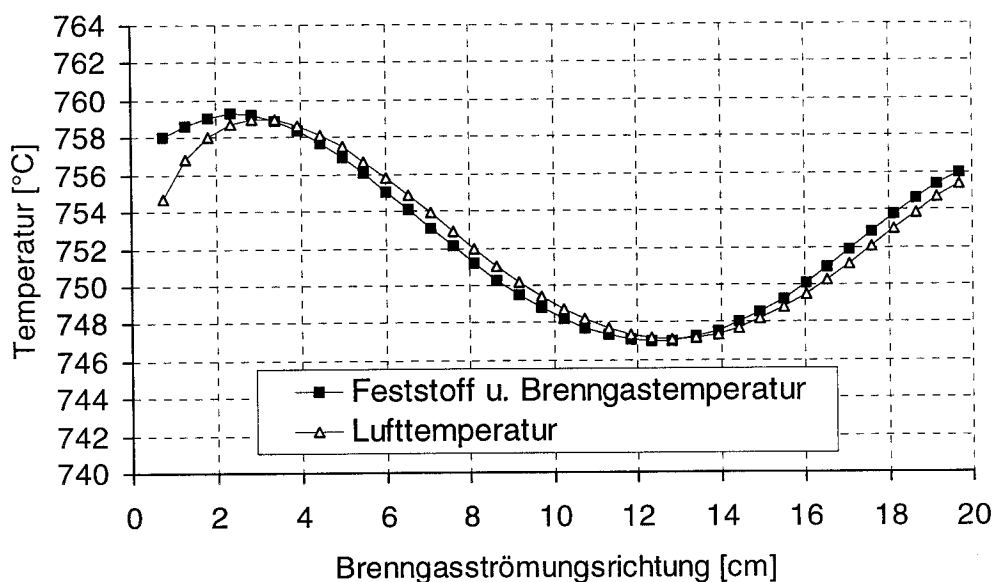


Bild 3.9: Typischer Temperaturverlauf des Feststoffes und der Betriebsmittel in Brenngasströmungsrichtung einer reaktivgekühlten SOFC mit anodenseitigem Brenngasdosierer, SOFC: 20 x 20 cm²; 30% vorreformiertes Erdgas; $i = 3000 \text{ A/m}^2$; $B_n = 30\%$

Der in dieser Arbeit gewählte linearer Anstieg des Perforierungsgrades führt in Kombination mit dem 1,4 mm dicken Anodencermet NZ 40 zu einem intervallartigen Temperaturverlauf innerhalb der Brennstoffzelle. Auf den ersten 3 cm in Brenngasströmungsrichtung reicht die Perforierung nicht aus, um die Abwärmeproduktion vollständig in die Methan-Dampf Reformierung einzukoppeln. Es kommt somit zunächst zu einem Temperaturanstieg. Mit zunehmender Größe bzw. Anzahl der Perforierungen überwiegt dann der Wärmebedarf der Reformierung die Abwärmeproduktion, die Temperaturen sinken. Auf den letzten 7 der insgesamt 20 cm langen Zelle hat sich das Brenngas derart an Methan abgereichert, so daß die Methanumsetzung abnimmt und

durch unverminderte elektrochemische Aktivität ein erneuter Temperaturanstieg zu verzeichnen ist.

Bei einer SOFC, die mit der Methan-Dampf Reformierung reaktiv gekühlt wird, verläßt ein Synthesegas den Brennstoffzellenstapel, welches einen mit 34% hohen Molanteil an Wasserstoff aufweist (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Typische Zusammensetzung des anodenseitigen Abgases einer konvektiv- und einer reaktivgekühlten SOFC, Randbedingungen der Simulation s. Tabelle 3.5 und Tabelle 3.10

Anodenabgas	Luftkühlung [Mol%]	Reaktivkühlung [Mol%]
H ₂	10,4	34,2
H ₂ O	73,5	49,3
CO	1,8	5,3
CO ₂	14,2	9,8
CH ₄	0,1	1,4

Denkbar ist, das Synthesegas entweder innerhalb der Anlage weiter zu verwenden oder den Wasserstoff zunächst zu separieren, um diesen z.B. entweder als Nebenprodukt gezielt herzustellen oder in Niedertemperatur-Brennstoffzellen zu leiten. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Synthesegas nachverbrannt, um damit potentiellen Kunden Abwärme auf hohem Temperaturniveau (100-1000°C) zur Verfügung stellen zu können (Kapitel 8). Zur weiteren Stromerzeugung ist nach erfolgter Nachverbrennung sicherlich auch eine Einspeisung in eine Gasturbine eine interessante Option.

3.5 Hinweise auf die technische Realisierbarkeit und Verfahrenssimulation

In diesem Kapitel wurden alternative Kühlungstechniken entwickelt und deren Vorteile gegenüber der konvektiven Luftkühlung in detaillierten Zellsimulationen theoretisch belegt. Es wurde gezeigt, daß die Stackkühlungstechniken der Strahlungskühlung durch externe Verdampfer und die Reaktivkühlung auf Basis der Methan-Dampf Reformierung im Überschuß hinsichtlich zweierlei wichtiger Aspekten von Vorteil sind:

- Eine Homogenisierung der Betriebstemperaturen ist möglich. Die Differenz der Feststofftemperaturen beträgt im Fall der Strahlungskühlung maximal 21°C und bei der Reaktivkühlung 12°C gegenüber 132°C einer luftgekühlten Zelle. Der maximale Temperaturgradient wird von 0,88 auf 0,68°C/mm bei der Kühlung durch Wärmeabstrahlung und auf 0,22°C/mm bei der Reaktivkühlung gesenkt.

- Durch eine Reduktion des Luftüberschusses von 6,4 auf 2 wird der Anteil der notwendigen Kompressionsarbeit von 12 auf 4% gesenkt.

Die Detailsimulationen liefern für die SOFC-Fertigung und für weitere Verfahrens- und Wirtschaftlichkeitssimulationen (Kapitel 7 und 8) eines SOFC-BHKW's wesentliche Hinweise:

- Die Strahlungskühlung kann vollständig auf eine interne Reformierung verzichten, ohne daß zusätzlich Kühlluft zur Zellkühlung benötigt wird. Deren Anwendung ist besonders dann interessant, wenn Zellmaterialien verwendet werden, die eine Rußbildung in der SOFC nicht gänzlich ausschließen. Um ein möglichst homogenes Temperaturprofil zu erreichen, wird ein Zelldesign mit einem rechteckigen Zellquerschnitt von $10 \times 20 \text{ cm}^2$ und einer metallischen Bipolaren Platte mit einer Materialdicke zwischen Anoden- und Kathodensteg von 2-3 mm vorgeschlagen.
- Bei der Reaktivkühlung hängt die Temperatur- und Konzentrationsverteilung und damit die erzeugte elektrische Leistung innerhalb einer SOFC wesentlich von der Methan-Umsetzungsgeschwindigkeit ab. Eine möglichst präzise oberflächenspezifische Abbildung der Methan-Dampf Reformierung in Verfahrenssimulationen hat zu erfolgen (Kapitel 4.2), die die strukturellen Eigenschaften der Substratanode berücksichtigt. Für die praktische Anwendung wird zur Steuerung der Methanumsetzung eine Abdeckung der Anode mit einer Lochplatte vorgeschlagen.

4 Modellierung des Substratkonzeptes im Verfahrenssimulationsprogramm PRO/II

Die Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit eines Brennstoffzellen-Kraftwerkes hängt im wesentlichen von dem eigentlichen Brennstoffzellenstapel ab. In [49] wird in Systemanalysen eines SOFC-Kraftwerkes mit einer elektrischen Nettoleistung von 200 kW aufgezeigt, daß neben den Betriebsmittelkosten (42 %) die Kosten des Zellstapels mit 28 % den größten Anteil an den Stromerzeugungskosten ausmachen. Als Randbedingung wurde eine Betriebsmitteltemperatur des Zellstapels von 800°C, eine Zellspannung von 0,7 V sowie eine Brennstoffnutzung von 89 % gewählt. Eine Bestätigung dieser Aussage erhält man durch den Vergleich mit den in [50] publizierten Werten. Systemanalysen bei einer mittleren Betriebstemperatur von 900°C, einer Spannung von 0,75 V und einer Brenngasnutzung von 80% liefern einen Anteil der Betriebsmittelkosten an den Stromerzeugungskosten von 45%. Der zweitgrößte Anteil sind auch in diesem Fall die Kosten für den Zellstapel mit rund 33%.

Um den durch den Brennstoffzellen-Stapel verursachten hohen Kapitalkostenanteil zu senken, wird in Systemanalysen untersucht, inwieweit dieser durch eine Modifikation der Betriebsparameter des Stapels beeinflußt wird [49-51]. Dazu ist es bisher notwendig, daß eine feste Strom-Spannungs-Kennlinie der in einem Verfahrenssimulationsprogramm abgebildeten Brennstoffzelle vorgegeben wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es unter anderem, ein in eine verfahrenstechnische Umgebung eingebettetes Brennstoffzellenmodul zu entwerfen, welches erstmalig die Berechnung der Strom-Spannungs-Kennlinie in Abhängigkeit von der Ortskoordinate innerhalb der Zelle erlaubt. Dies hat den Vorteil, daß z.B. der Einfluß der Partialdrücke der Betriebsmittel und der Temperatur an jeder Stelle berücksichtigt wird. Ferner kann die elektrochemische und katalytische Leistungsfähigkeit der einzelnen Brennstoffzellenkomponenten sensitiv analysiert werden. Dabei spielt vor allem die strukturelle Beschaffenheit der Substratanode eine wesentliche Rolle.

Die Entwicklung des Brennstoffzellenmodells erfolgt in dem Verfahrenssimulationsprogramm PRO/II der Firma SIMSCI. Der verfahrenstechnische Apparat des Rohrreaktors wird als Maske zur Simulation der Brennstoffzelle genutzt. Früher wurden FORTRAN-Unterprogramme eingebaut. Ein wesentlicher Bestandteil ist die Berücksichtigung der Stoffmengenänderungen der jeweiligen Betriebsmittel. Diese müssen PRO/II in Form von Gleichungen vorgegeben werden, um die internen Massenbilanzen kombiniert mit den Wärmebilanzen zu lösen. Dabei findet Berücksichtigung, daß jedem Element die produzierte elektrische Leistung P_{el} abgeführt wird.

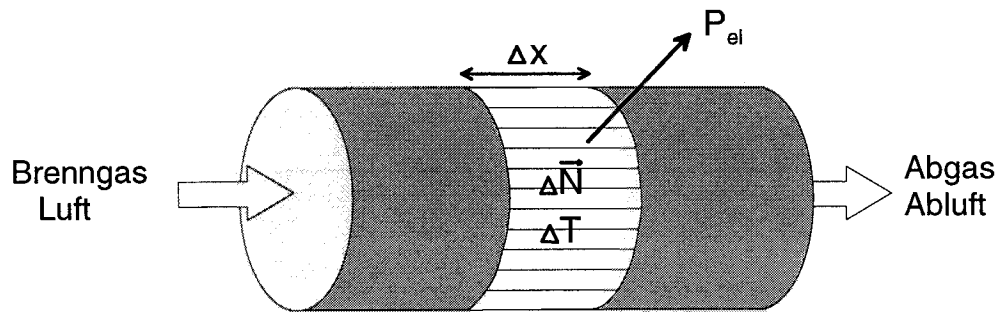


Bild 4.1: Modellierung einer Brennstoffzelle in PRO/II unter Verwendung eines einphasigen Rohrreaktor-Modells (Einheitliche Temperatur für Brenngas, Luft und Feststoff)

Dem Rohrreaktor werden sowohl die anodenseitigen als auch die kathodenseitigen Betriebsmittel rohrinnenseitig im Gleichstromprinzip zugeführt. In Abhängigkeit von der Reaktorlauflänge x erfahren die Betriebsmittel in jedem diskretisierten Element mit der Länge Δx elektrochemische und chemische Stoffmengenänderungen ΔN_i (4.1).

$$\frac{\Delta \vec{N}}{\Delta x} = \begin{pmatrix} \frac{\Delta N_{CH_4}}{\Delta x} \\ \frac{\Delta N_{H_2O}}{\Delta x} \\ \frac{\Delta N_{H_2}}{\Delta x} \\ \frac{\Delta N_{CO}}{\Delta x} \\ \frac{\Delta N_{CO_2}}{\Delta x} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -r_{Ref} & 0 & 0 \\ -r_{Ref} & -r_{Shift} & r_{Elek,H_2} \\ 3 r_{Ref} & r_{Shift} & -r_{Elek,H_2} \\ r_{Ref} & -r_{Shift} & -r_{Elek,CO} \\ 0 & r_{Shift} & r_{Elek,CO} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

Mit r werden allgemein die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bezeichnet. Die Indizierung „Ref“ bezieht sich hierbei auf die Methan-Dampf Reformierungsreaktion, „Shift“ indiziert einen Geschwindigkeitsansatz für die Shiftreaktion und „Elek“ bezeichnet die elektrochemischen Oxidationen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. So wird beispielsweise der Stoffmengenumsatz von H_2 in einem diskretisierten Rohrreaktorstück sowohl durch die Methan-Dampf Reformierungsreaktion als auch durch die Shiftreaktion und die elektrochemische Oxidation bestimmt. Das Modell ist einphasig, d.h. die Brenngas-, Luft- und Feststofftemperaturen werden einheitlich behandelt.

4.1 Die elektrochemische H₂- und CO-Oxidation

Die Beschreibung der Stoffumwandlungsgeschwindigkeiten der elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff (Reaktion I) und Kohlenmonoxid (Reaktion II) erfolgt nach dem Faradayschen Gesetz (4.2) bei einer Stromdichte i_j .

$$r_{\text{Elek},j} = \frac{i_j}{z_e \cdot F}, \quad j = \text{H}_2, \text{CO} \quad (4.2)$$

In dem Ausdruck bezieht sich z_e auf die pro elektrochemischer Umwandlung ausgetauschte Anzahl an Elektronen, F steht für die Faraday-Konstante. Um die einzelnen Stromdichten eindeutig zu bestimmen, sind Gleichungen (4.3) bis (4.5) zu lösen.

$$U_Z = U_{\text{N,H}_2} - (R_\Omega + R_K) \cdot i_g - R_{\text{H}_2} \cdot i_{\text{H}_2} \quad (4.3)$$

$$U_Z = U_{\text{N,CO}} - (R_\Omega + R_K) \cdot i_g - R_{\text{CO}} \cdot i_{\text{CO}} \quad (4.4)$$

$$i_g = i_{\text{H}_2} + i_{\text{CO}} \quad (4.5)$$

In [24] stützen sich Simulationsrechnungen auf die modellmäßige Vorstellung, daß der kathodische und der ohmsche Spannungsabfall durch eine Reihenschaltung des kathodischen Polarisationswiderstand R_K mit dem ohmschen Widerstand R_Ω , den der gesamte Strom i_g durchfließt, darstellbar ist. In der Anode addiert sich der Stromanteil auf Grund der Wasserstoffoxidation mit dem der Kohlenmonoxid-Oxidation zum Gesamtstrom. Für die Modellierung der kathodischen und anodischen Polarisationswiderstände werden folgende Ausdrücke angewandt:

$$\frac{1}{R_K} = \frac{z_e \cdot F}{R_g \cdot T} \cdot k_K^0 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right)^m \cdot \exp \left(\frac{-E_K}{R_g \cdot T} \right) \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{R_{\text{A,H}_2}} = \frac{z_e \cdot F}{R_g \cdot T} \cdot k_{\text{A,H}_2}^0 \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right)^m \cdot \exp \left(\frac{-E_{\text{A,H}_2}}{R_g \cdot T} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{R_{A,CO}} = \frac{z_e \cdot F}{R_g \cdot T} \cdot k_{A,CO}^o \cdot \left(\frac{p_{CO}}{p^o} \right)^m \cdot \exp \left(\frac{-E_{A,CO}}{R_g \cdot T} \right) \quad (4.8)$$

Dabei wird davon ausgegangen, daß die Widerstände neben einer Abhängigkeit von den jeweiligen Partialdrücken einem Temperatureinfluß unterliegen. E bezeichnet die Aktivierungsenergien der Stoffumwandlungsreaktionen an den Elektroden, die präexponentiellen Faktoren werden mit k^o und die Reaktionsordnungen mit m bezeichnet. Der Systemdruck an den jeweiligen Elektroden wird durch p^o berücksichtigt. Die in dieser Arbeit benutzten Werte für k^o , m und E sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Daten zur Berechnung der Polarisationswiderstände

Gleichung	k^o [A/m ²]	m [--]	E [J/mol]
(4.6)	$1,49 \cdot 10^{10}$	0,25	116.000
(4.7)	$3,5 \cdot 10^8$	0,25	100.000
(4.8)	$3,5 \cdot 10^7$	0,25	100.000

Die Herleitung einer Gleichung zur Berücksichtigung des ohmschen Widerstandes, welcher neben der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Elektronenleitfähigkeit und der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten auch die geometrischen Abmessungen der Zellkomponenten berücksichtigt, ist in [26] näher beschrieben.

4.2 Entwicklung eines Geschwindigkeitsansatzes für die Methan-Dampf Reformierung

Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit der Methan-Dampf Reformierung umfaßt Werte für die Aktivierungsenergie, die zwischen 35 und 287 kJ/mol schwanken [59]. Der Variationsbereich resultiert maßgeblich aus stofftransportlimitierenden Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogen katalysierten Reaktion innerhalb des Anodencermets. Es wird eine effektive Geschwindigkeitskonstante gemessen, die mit steigender Temperatur durch innere Stofftransportlimitierungen (Porendiffusion) und äußere Stofftransportlimitierungen (Grenzschichtdiffusion) beeinflusst ist.

Ein diffusionslimitierender Einfluß kommt verstärkt dann vor, wenn die Katalysatorstruktur nicht ausreichend porös ist [55] und die Dicke des Katalysators zu groß ist [54]. Der Einfluß von internen Diffusionslimitierungen kann durch eine Begrenzung der Anodendicke auf ca. 0,15 mm bis 0,3 mm verhindert werden. Diese Größenordnung

findet sich auch bei kinetischen Untersuchungen an Katalysatoren industrieller Methan-reformer [53]. Ab einer Betriebstemperatur von ca. 900°C ist dem Effekt durch äußere Stofftransportlimitierungen Rechnung zu tragen [25].

Im anodengestützten Substratkonzept des Forschungszentrums Jülich weisen Anoden eine festigkeitsgebende Dicke von ca. 1,4 mm auf, und werden bevorzugt bei einer Temperatur von 700 bis 800°C eingesetzt. Dies bedeutet, daß bei der Entwicklung eines oberflächenspezifischen Ansatzes für die Methan-Dampf Reformierung die innere strukturelle Beschaffenheit und die Dicke des Cermets zu berücksichtigen ist. Wissenschaftliche Studien waren zu diesem Thema bisher nicht bekannt und wurden deshalb im Rahmen eines Max-Buchner-Forschungsstipendiums durchgeführt.

4.2.1 Mikrokinetischer Ansatz unter Berücksichtigung des Stofftransportes

Im Forschungszentrum Jülich wurde ein formalkinetischer Langmuir-Hinshelwood-Geschwindigkeitsansatz gewählt (4.9), um die Reaktionsgeschwindigkeit mikrokinetisch ohne Einfluß jeglichen Stofftransportes zu beschreiben [31, S. 50].

$$r_{\text{Ref}} = k \cdot \frac{K_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (4.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit wird sowohl in der Geschwindigkeitskonstante k als auch in den Adsorptionskonstanten K_i der Reaktanden Methan und Wasserdampf berücksichtigt. Desweiteren gehen die Partialdrücke p_i dieser Betriebsmittel ein.

Die Gültigkeit des Ansatzes ist zunächst für einen Temperaturbereich von 600 bis 700°C nachgewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit kann keine definitive Aussage darüber getroffen werden, ob der von 600 bis 700°C postulierte Ansatz auch im höheren Temperaturbereich seine Gültigkeit hat, dazu sind weiterführende mikrokinetische Untersuchungen notwendig. Allerdings wird zunächst seine Gültigkeit postuliert, zumal der für den Anodencermet NZ 40 in Simulationen bei einer Temperatur von ca. 860-900°C errechnete Methanumsatz in ersten Experimenten bestätigt werden konnte.

Die Reaktionskinetik wird durch die Stofftransportlimitierungen der Diffusion und der Permeation beeinflusst. Die molare Flußdichte N_i einer Komponente i setzt sich additiv aus einem diffusiven $N_{d,i}$ und einem permeativen Anteil $N_{p,i}$ zusammen (4.10):

$$N_i = N_{d,i} + N_{p,i} \quad (4.10)$$

Bei Vorliegen von Konzentrationsgradienten der einzelnen Gase bildet sich eine diffusive Flußdichte aus. Neben einem Stefan-Maxwell Term zur Erfassung des molekularen Diffusionsmechanismus berücksichtigt Gleichung (4.11) eine Überlagerung durch die Knudsen-Diffusion.

$$\frac{N_{d,j}}{D_{k,j}} + \sum_{j=1}^n \frac{y_j \cdot N_{d,j} - y_i \cdot N_{d,j}}{D_{m,ij}} = -c_g \cdot \frac{dy_i}{dx} \quad (4.11)$$

Die Konzentration der gesamten Mischung wird mit c_g bezeichnet, y_i sind die Molanteile der einzelnen Gase. $D_{k,i}$ steht für den Knudsen-Diffusionskoeffizient und durch $D_{m,ij}$ gehen die molekulare Diffusionskoeffizienten des Gaspaars ij ein. Neben der diffusiven Flußdichte bildet sich eine permeative Flußdichte aus, die durch den für kleine Reynoldszahlen ($Re \ll 1$) gültigen Darcy-Ausdruck beschrieben wird (4.12).

$$N_{p,i} = -y_i \cdot B_i \cdot \frac{dc_g}{dx} \quad (4.12)$$

Anhand dieses Ausdrucks ist erkennbar, daß ein Gradient der Gesamtkonzentration zur Ausbildung eines permeativen Stoffstroms erforderlich ist. Desweiteren ist die Kenntnis der Permeabilitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten B_i erforderlich.

Die Modellierung der Stofftransportphänomene in einer SOFC wird in [55] beschrieben, aufbauend auf den fundamentalen Gleichungen zur Beschreibung des Mean-Transport-Pore-Model (MTPM) [60]. Gemäß dieser Modellvorstellung erfolgt der Stofftransport innerhalb der porösen Struktur des Cermet in Kapillaren. Beschrieben wird die poröse Cermetstruktur mit Hilfe von drei Strukturparametern:

- Das Verhältnis ψ aus offener Porosität ε und Labyrinthfaktor δ als erster Strukturparameter. Durch die offene Porosität werden alle Kanäle mit einem Ein- und Ausgang erfaßt. Der nicht immer geradlinige Verlauf der Poren wird durch den Labyrinthfaktor beschrieben.
- Der gemittelte Porenradius $\langle r \rangle$ als zweiter Strukturparameter sowie
- als dritter Parameter der Mittelwert des Quadrates der Porenradien $\langle r^2 \rangle$.

Die mit Hilfe von Diffusions- und Permeationsmessungen bestimmbaren Strukturparameter gehen in die Gleichungen zur Bestimmung des Diffusions- und Permeabilitätskoeffizienten ein.

4.2.2 Oberflächenspezifischer strukturabhängiger Ansatz

Im Forschungszentrum Jülich wird als Standardanode der Cermet NZ 40 verwendet, dessen Daten der drei Strukturparameter in Tabelle 4.1 angegeben sind.

Tabelle 4.1: Strukturparameter des Standardcermets NZ40 und der Cermets DS 42 und DS 45

Strukturparameter	Anoden-Cermet		
	DS 42 ($\rho = 4400 \text{ kg/m}^3$)	NZ 40 ($\rho = 3900 \text{ kg/m}^3$)	DS 45 ($\rho = 3000 \text{ kg/m}^3$)
ψ	0,115	0,156	0,211
$\langle r \rangle [10^{-6} \text{ m}]$	0,517	1,07	2,02
$\langle r^2 \rangle [10^{-12} \text{ m}^2]$	0,18	0,38	1,53

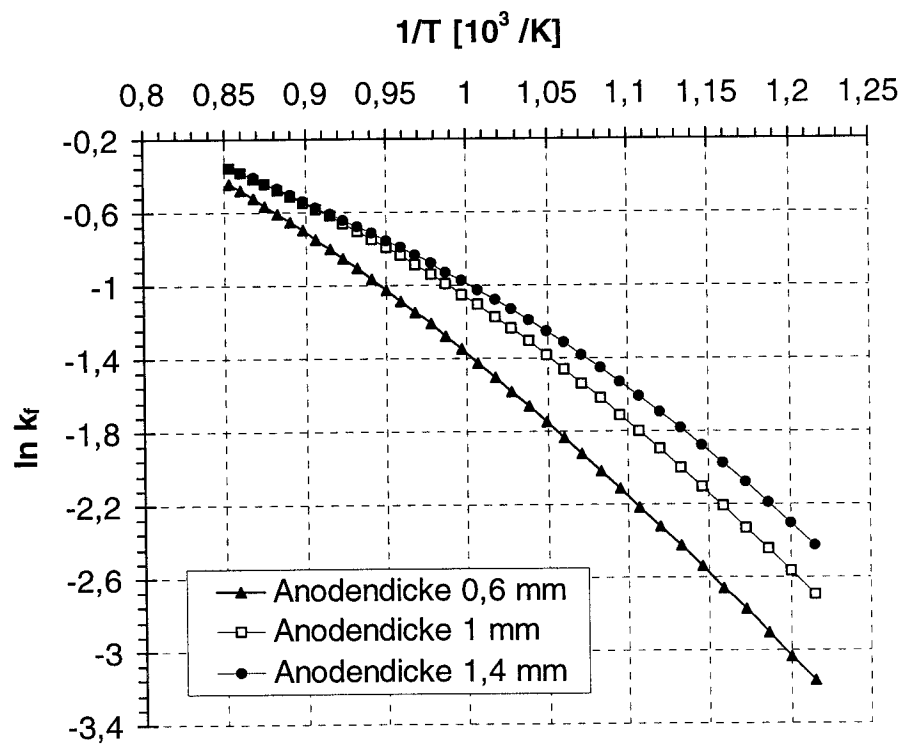


Bild 4.2: Abhängigkeit der formalkinetischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur und der Anodendicke des Cermets NZ40; Gesamtdruck: 1,5 bar; Methan-Partialdruck: 0,375 bar; Wasserdampf-Partialdruck: 1,125 bar

Die Abhängigkeit der formalkinetischen Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur und der Dicke eines Cermets wird durch eine logarithmische Auftragung über der reziproken Temperatur $1/T$ deutlich.

Bei der Simulation wird als Randbedingung eine Beaufschlagung der Anode mit einem Methan-Wasserdampf Gemisch gewählt, wobei der Gesamtdruck 1,5 bar beträgt mit einem Methan-Partialdruck von 0,375 bar. Mit zunehmender Temperatur und zunehmender Gesamtdicke des Cermets nimmt die Steigung der Kurven ab. Dieses Verhalten ist charakteristisch für den limitierenden Einfluß des inneren Stofftransportes auf die Mikrokinetik. In der SOFC beträgt die Dicke des Standardcermets zur Zeit 1,4 mm. Im Temperaturbereich von 550 bis 620°C ($1,22$ - $1,12$ [10^3 /K]) läßt sich aus der Steigung des Grafen eine mittlere Aktivierungsenergie von 63 kJ/mol ermitteln.

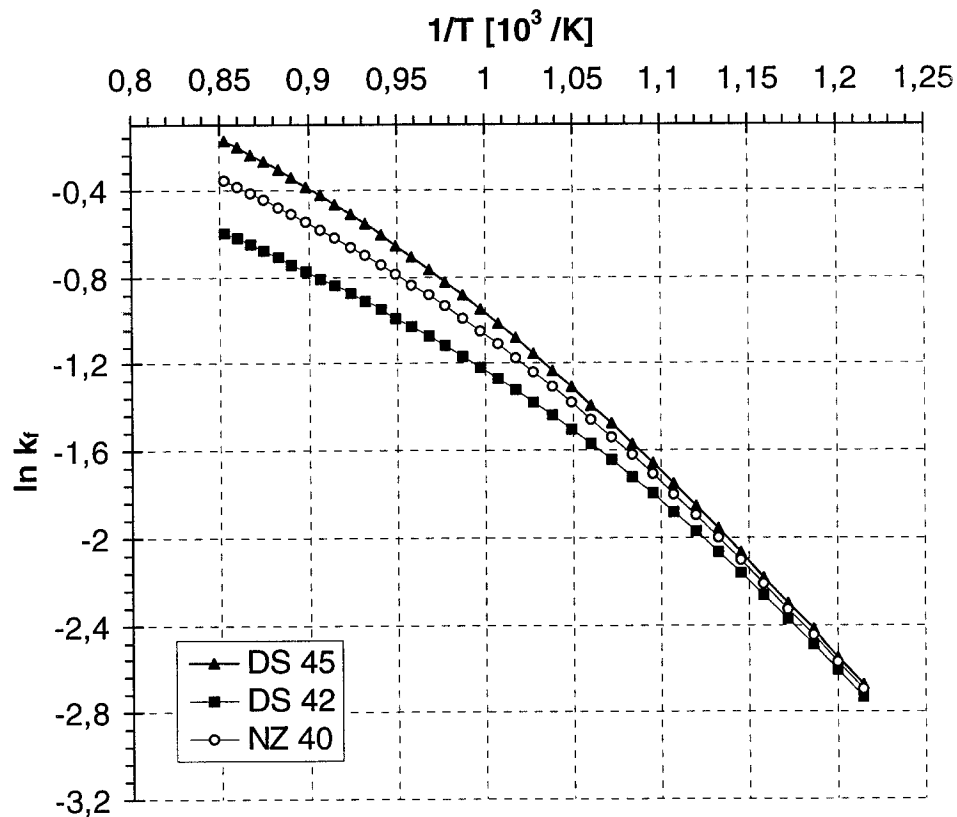


Bild 4.3: Arrheniusauftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verschiedener 1mm dicker Cermets; Gesamtdruck: 1,5 bar; Methan-Partialdruck: 0,375 bar; Wasserdampf-Partialdruck: 1,25 bar

Mit zunehmender Temperatur wird dieser vorwiegend kinetisch dominierte Bereich verlassen, und der Einfluß der Diffusionslimitierung wird sichtbar. Nach Durchlaufen eines Übergangsgebietes von ca. 630 bis 740°C errechnet sich in einem Temperaturbereich von 750 bis 900°C eine mittlere, scheinbare Aktivierungsenergie von 35 kJ/mol.

Sollen andere Cermets als das NZ 40 Anodenmaterial in der Brennstoffzelle eingesetzt werden, führt der Einfluß differierender Strukturparameter zu einem stärkeren oder schwächeren Beitrag der Stofftransportphänomene an der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und damit an dem Methanumsatz.

In Bild 4.3 ist dieses Verhalten beispielhaft anhand der alternativen Cermets DS 42 und DS 45 illustriert. Eine Übersicht über deren Strukturparameter liefert wiederum Tabelle 4.1. Mit Anstieg der Temperatur auf über ca. 640°C wird die Steigung der Kurven geringer, der kinetisch kontrollierte Bereich wird verlassen und der Einfluß der Stofftransportphänomene nimmt zu. Ferner ist ersichtlich, daß mit geringeren Werten der Strukturparameter, d.h. mit abnehmender Gasdurchlässigkeit der porösen Struktur, die Krümmung des Kurvenverlaufs stärker ausgeprägt ist. Dies wird durch den Vergleich der Kurve des Cermets DS 42 mit der der beiden anderen Anoden deutlich.

Auf Grund der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Cermetdicke und der inneren strukturellen Beschaffenheit ist für den Temperaturbereich von 700 bis 900°C keine einheitliche Aktivierungsenergie bzw. kein einheitlicher konstanter präexponentieller Faktor bestimmbar. Stattdessen wird eine Darstellung der formalkinetischen Geschwindigkeitskonstante mit einem polynomischen Ansatz gewählt.

$$\ln k = \frac{a_3}{T^3} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_1}{T} + a_0 \quad (4.13)$$

Die Koeffizienten a_i spiegeln somit den Einfluß der Strukturparameter des Cermets (ψ , r , $\langle r^2 \rangle$) und dessen Dicke wieder. Die gesamte Methan-Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nach (4.14) zu:

$$r_{\text{Ref}} = p \cdot \exp\left(\frac{a_3}{T^3} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_1}{T} + a_0\right) \cdot \left[p_{\text{CH}_4} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{p,\text{ref}}} \right] \quad (4.14)$$

Da die Brennstoffzelle mit starkem Wasserüberschuß betrieben wird, ist vereinfachend eine Darstellung der Methan-Reaktionsgeschwindigkeit in direkter Abhängigkeit vom Methan-Partialdruck zulässig. Um die thermodynamische Gleichgewichtslage der Reformierungsreaktion zu berücksichtigen, wird ein Term mit der Gleichgewichtskon-

stante $K_{p,ref}$ eingebaut. Somit wird in Simulationen vermieden, daß mehr Methan umgesetzt wird als es dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht.

Neben den Faktoren a_i , welche zur Beschreibung der Geschwindigkeitskonstante dienen, wird mit dem Perforierungsgrad p ein Parameter eingebaut, der die Abdeckung der Anodenoberfläche mit einer perforierten Struktur berücksichtigt. Eine Vormodellierung des Brenngasdosierers mit dem Ziel einer gezielten Methan-Beaufschlagung der Anode zur Verhinderung von lokalen Temperaturgradienten ist somit möglich (Kapitel 3.4.3). Dieser Perforierungsgrad kann zwischen den Werten null und eins variiert werden. Ein Wert von eins bedeutet, daß das gesamte Anodencermet über die Anodenoberfläche zugänglich ist und somit zur Reformierung zur Verfügung steht. Im Gegensatz dazu besagt ein Wert von null eine vollständige Abdeckung der Cermetoberfläche.

4.3 Shiftgleichgewicht

Bei der planaren Festelektrolyt-Brennstoffzelle kann nicht davon ausgegangen werden, daß sich die anodenseitig geführten Betriebsmittel innerhalb der Gaskanäle im Shift-Gleichgewicht befinden [48]. Ein Vergleich der theoretischen Gleichgewichtskonstante K_{Shift} (4.15)

$$K_{Shift} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = -\exp\left(\frac{\Delta G_{Shift}}{R_g \cdot T}\right) \quad (4.15)$$

mit dem an einer Einzelzelle und einem Zellstapel experimentell bestimmten Quotienten der Partialdrücke liefert wesentlich kleinere gemessene Werte. Für einen Temperaturbereich von 750 bis 950°C ist die Shiftreaktion kinetisch kontrolliert, die Abweichung steigt mit einer Zunahme der Temperatur und beträgt maximal ca. 30%.

Somit wird die Shiftreaktion nach (4.16) als kinetische Reaktion modelliert.

$$r_{Shift} = k_{Hin} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} - k_{Rück} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \quad (4.16)$$

Dies bietet den Vorteil, daß die Geschwindigkeitskonstanten an das experimentell ermittelte Verhältnis angepaßt werden können, eine Einflußnahme über die Geschwindigkeitskonstante der Hin- und Rückreaktion ist möglich.

5 Entwicklung eines Kostenmodells für SOFC-BHKW's im Simulationsprogramm PRO/II

In dem Verfahrenssimulationsprogramm PRO/II werden für das jeweilige Verfahrensbild die Betriebsbedingungen des Brennstoffzellenmoduls und der peripheren Komponenten ermittelt. Wesentliche betriebs- und kostenspezifische Apparategrößen werden anschließend an ein integriertes Kostenrechnungsmodul übergeben, in dem die Kosten der verschiedenen Kostengruppen und schließlich die Stromerzeugungskosten (SEK) berechnet werden. Dieses Kapitel verschafft einen Einblick in das Kostenmodell mit seinen wesentlichen Modellparametern.

5.1 Motivation für die Kostenrechnung

Im Rahmen des „Basic Engineering“ dient die Berechnung der SEK dazu, mehrere Verfahren unter dem Kriterium des größten Kostensenkungspotentials vergleichen zu können. Ferner dienen Stromerzeugungskosten als Bezugsgröße dazu, im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse Einflußparameter mit einem Kostensenkungspotential zu ermitteln.

In allgemeiner Form berechnen sich die SEK aus einer Differenz der jährlich anfallenden Aufwendungen und Erlöse, bezogen auf die Jahresproduktion an elektrischem Nettostrom (5.1).

$$SEK = \frac{\text{Aufwendungen} - \text{Erlöse}}{\text{Nettostromproduktion}} \quad (5.1)$$

Wird die SOFC in einem BHKW eingesetzt, sind Erlöse für die produzierte Nutzwärme mit einzubeziehen. Eine Senkung der SEK läßt sich sowohl durch eine Reduktion der Aufwendungen als auch durch eine Zunahme der Erlöse oder der Nettostromproduktion erreichen (5.1). Aus den Erkenntnissen der vorangehenden Kapitel ergeben sich bei der ökonomischen Betrachtung verschiedener Verfahrensalternativen (Kapitel 7) folgende Aspekte:

- In Kapitel 2.3 wird aufgezeigt, daß für eine Markteinführung der planaren SOFC als BHKW vor allem Anlagen, die Stromkennzahlen von 0,2-0,6 mit der optionalen Auskopplung von Mittel- und Hochtemperaturwärme aufweisen, für potentielle Kunden einen großen Nutzen versprechen. Durch Verfahrensalternativen, die eine Auskopplung von höherwertiger Wärme anstelle von Niedertemperatur-Wärme

erlauben, ist eine Zunahme der Erlöse und damit ein Senkungspotential der Stromerzeugungskosten zu erwarten.

- In Kapitel 3.4 werden alternative Kühlungstechniken des Zellstapels diskutiert und entwickelt. Das Ziel der Modifikation der Kühlkonzepte liegt in einer Homogenisierung der Zelltemperaturen sowie einer Senkung des zur Kühlung notwendigen Luftbedarfs und damit des elektrischen Eigenbedarfs zur Luftkompression. Wird der Eigenbedarf gesenkt, steigt die produzierte elektrische Nettoleistung der Anlage an, woraus geringere Stromerzeugungskosten resultieren. Ferner wird bei einem geringeren Bedarf an Kühlmittel die zu dessen Vorwärmung auf Betriebstemperatur des Zellstapels notwendige Wärmeübertragerfläche reduziert. Geringere Aufwendungen an Investitionskosten und dadurch geringere Stromerzeugungskosten sind die Folge.
- In Kapitel 4 wird darauf hingewiesen, daß der eigentliche Zellstapel zu einem großen Anteil an den Kapitalkosten und damit an den Stromerzeugungskosten beiträgt. Durch eine detaillierte Modellierung des Brennstoffzellenmoduls werden wesentliche Zellbestandteile (z.B. Kathode, Substratanode) in die wirtschaftliche Betrachtungsweise integriert. Es ist von besonderem Interesse, diejenigen Parameter der Zellkomponenten zu ermitteln, die auf das Senkungspotential der Kapitalkosten starken Einfluß nehmen können.

5.2 Berechnung der Aufwendungen

Die Aufwendungen setzen sich aus mehreren Kostengruppen und Kostenarten zusammen (Tabelle 5.1). Die Gruppe der kapitalgebundenen Kosten umfasst die Gesamtinvestitionskosten, die sich aus den Investitionskosten des Zellstapels und der Peripherie zusammensetzen.

Tabelle 5.1: Aufteilung der Aufwendungen in Kostengruppen und -arten

Kostengruppe	Kostenart
kapitalgebundene Kosten K_{Kap}	Investitionskosten der Peripherie K_{Peri}
	Investitionskosten des Zellstapels K_{SOFC}
verbrauchsgebundene Kosten K_{Ver}	Erdgaskosten K_{Erd}
	Wasserkosten K_{Was}
betriebsgebundene Kosten K_{Bet}	Personalkosten K_{Pers}
	Wartungs- und Reparaturkosten K_{WuR}
	Stackersatzkosten $K_{\text{SOFC, Ersatz}}$

Zu den wesentlichen kostenverursachenden Verbrauchsgütern zählen Erdgas und Wasser. Die Kosten des allgemeinen Anlagenbetriebes werden durch die Personalkosten sowie die Wartungs- und Reparaturkosten geprägt. Ferner führen die Stackersatzkosten, die auf Grund der begrenzten Lebensdauer der SOFC anzusetzen sind, zu Ersatzinvestitionen die den betriebsgebundenen Kosten zugerechnet werden.

$$K_{\text{Kap}} = a \cdot F_{\text{GIK}} \cdot (K_{\text{Peri}} + K_{\text{SOFC}}) \quad (5.2)$$

Somit basiert die Berechnung der kapitalgebundenen Kosten K_{Kap} (5.2), auch als Kapitaldienst bezeichnet, auf der Kenntnis der Investitionskosten der peripheren Komponenten K_{Peri} , zu denen die Kosten des Zellstapels K_{SOFC} addiert werden. Durch die multiplikative Verknüpfung mit der Annuität a wird eine über den Abschreibungszeitraum gleichbleibende jährliche Kostenhöhe errechnet. F_{GIK} ist ein Faktor zur Berechnung der Gesamtinvestitionskosten auf Basis der Apparate- und Maschinenkosten (Kapitel 5.2.3) Die Annuität berechnet sich nach (5.3) aus der Abschreibungsdauer n und dem Zinssatz z .

$$a = \frac{(1 + 0,01 \cdot z)^n \cdot 0,01 \cdot z}{(1 + 0,01 \cdot z)^n - 1} \quad (5.3)$$

Durch die Annuität wird berücksichtigt, daß die zu Beginn des Anlagenbetriebes getätigten Anlageninvestitionen auch als Kapitalanlage mit einem Guthabenzins hätten genutzt werden können. Die Annuität ist neben der Angabe der jährlichen Anlagenauslastung f eine wesentliche Modellkonstante, die die ökonomischen Rahmenbedingungen des Anlagenbetriebes prägt. Nachfolgend aufgeführte Randbedingungen (Tabelle 5.2) werden bei der Ermittlung der SEK zu Grunde gelegt [65].

Tabelle 5.2: Randbedingungen der Kostenrechnung [65]

Wirtschaftliche Randdaten	Wert
Zinssatz, z [%]	6
Abschreibungszeitraum, n [a]	15
Auslastung, f [h/a]	6500

Darüber hinaus sind wesentliche wirtschaftliche Rahmenbedingungen auch durch den zu zahlenden Erdgaspreis (s. Kapitel 5.2.5) sowie durch die Höhe der Wärmegutschrift

(s. Kapitel 5.3) vorgegeben. Ebenfalls von herausragender Bedeutung ist die Höhe des Zuschlagsfaktors auf die Investkosten der Apparate (periphere Komponenten und Stack), der die diversen sonstigen zum Erstellen der Anlage noch anfallenden Kosten erfaßt (s. Kapitel 5.2.3).

5.2.1 Investitionskosten der peripheren Komponenten

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Kostendaten zur Berechnung der peripheren Komponenten sind [39] entnommen. Mit Hilfe des „Chemical Engineering Plant Cost Index“ ist eine Umrechnung der Investitionskosten auf gegenwärtig zu erwartende Kosten möglich. Zur Anpassung der Daten von 1994 auf Januar 2000 ergibt sich nach [67] ein multiplikativer Faktor von 1,06. Die Berechnung der Investitionskosten des Zellstapels berücksichtigt aktualisierte Daten. Die Berechnung der Investitionskosten der gesamten peripheren Anlagekomponenten K_{Per} (5.4)

$$K_{Per} = \sum_i K_{Inv,i} \quad i = \text{periphere Anlagekomponenten} \quad (5.4)$$

erfolgt jeweils über einen Betriebsparameter, der die Größe des Apparates charakterisiert. Nach (5.5) gilt:

$$K_{Inv} = K_o \cdot \left(\frac{Q}{Q_o} \right)^{c_d} \quad (5.5)$$

In dieser Gleichung wird der nicht lineare Einfluß der Apparategröße Q auf die Kosten, ausgehend von den Vergleichskosten K_o eines Apparates mit der Apparategröße Q_o , durch den Degressionsexponenten c_d berücksichtigt. Tabelle 5.3 gibt einen Überblick der Kostendaten für Gebläse und Inverter.

Tabelle 5.3: Kostendaten der Gebläse und des Inverters, nach [39]

Apparat	K _o [DM]	V _o [Nm ³ /h]	c
Erdgasgebläse	42174	549	0,742
Luftgebläse	12780	549	0,742
Heissluftgebläse (bis 700°C)	10173	1518	0,742
Inverter	K _o = 2037,5 [DM]	P _o = 1 [kW]	0,459

Je nach Art der Komponente werden unterschiedliche Betriebsgrößen als kennzeichnende Apparategrößen gewählt. Handelt es sich um einen Apparat zur Gasförderung, so wird der geförderte Gasstrom V als Bezug gewählt. Die Berechnung der Investitionskosten des für die Umwandlung von Gleichstrom in Wechselstrom benötigten Inverters beinhaltet die elektrische Brutto-Stapelleistung P_o als kennzeichnende Größe.

Zur Berechnung der Investitionskosten von Wärmeübertragern wird Ausdruck (5.5) zu (5.6) erweitert, in dem neben der Wärmeübertragerfläche A die maximale Betriebstemperatur $T_{\max}$ als Betriebsgröße berücksichtigt wird.

$$K = K_o \cdot \left(\frac{A}{A_o} \right)^{c_A} \cdot \left(\frac{T_{\max}}{T_o} \right)^{c_T} \quad (5.6)$$

An den Wärmeübertrager zur Niedertemperatur-Abwärmenutzung und den Verdampfer werden auf Grund der geringen Betriebstemperatur bei den Verfahrenssimulationen ($T_{\max} < 300^\circ\text{C}$) keine erhöhten Anforderungen gestellt ($c = 0$). Hingegen ist bei den Apparaten Luftvorwärmer, Reformer und Hochtemperatur-Abwärmenutzer ein Temperatureinfluß zu berücksichtigen ($c_T = 0,1$). Zur abschließenden Übersicht sind die verwendeten Kostendaten in Tabelle 5.4 aufgeführt

Tabelle 5.4: Modellkonstanten wärmeübertragender peripherer Komponenten, nach [39]

Wärmeübertrager	K_o [DM]	A_o [m ²]	T_o [°C]	c_A	c_T	k [W/m ² /K]
HT-Abwärme	25500	59,7	1050	0,72	0,1	24
Luftvorwärmer						
Reformer	38250	59,7	1050	0,72	0,1	24
NT-Abwärme	3720	1	25	0,72	0	40
Verdampfer						50

Die benötigte Wärmeübertragerfläche A hängt von der treibenden Temperaturdifferenz und der Größe des Wärmedurchgangskoeffizienten k ab. Wird bei konstanter thermischer Leistung der Wärmedurchgang verbessert, verringern sich die Wärmeübertragerfläche und somit die Kosten.

5.2.2 Investitionskosten des SOFC-Zellstapels

Die Berechnung der Investitionskosten des SOFC-Zellstapel erfolgt anhand Gleichung (5.7).

$$K_{\text{SOFC}} = F_{\text{SOFC}} \cdot \sum_i (K_{\text{Mat},i} + K_{\text{Her},i}), \quad i = \text{Zellkomponenten} \quad (5.7)$$

Ausgangspunkt ist die Summe der Materialkosten der jeweiligen Zellkomponente $K_{\text{Mat},i}$ und der für diese Komponente erforderlichen Kosten des Herstellprozesses $K_{\text{Her},i}$. Der multiplikative Faktor F_{SOFC} bezieht sich u.a. auf den Fertigungsschritt des Aufeinandererschichtens von Einzelzellen zu einem Zellstapel.

Die Elektroden-Elektrolyt-Einheit des FZJ ist eine Verbundstruktur aus NiO/8YSZ als Anode, aus 8YSZ als Elektrolyt sowie einer Kathode aus $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Die Materialkosten berücksichtigen die geometrischen Abmessungen der Zellkomponenten und deren Materialpreise (Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Materialkosten der Zellkomponenten bzw. Halbzeugkosten des Interkonnektors

Zellkomponente	Material	spezifische Kosten
Anode	8YSZ	100 DM/kg
	NiO	160 DM/kg
Elektrolyt	8YSZ	100 DM/kg
Kathode	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	900 DM/kg
Interkonnektor (Halbzeug)	1.4742	15 DM/kg

Neben den rein materialspezifischen Kosten ist der Herstellprozeß bei der Berechnung der SEK zu berücksichtigen. Aus diesem Grund werden zu den Materialkosten die stückbezogenen Herstellkosten, die je nach Herstellverfahren differieren (Tabelle 5.6), addiert. Einzig für den Interkonnektor wird kein weiterer Zuschlagsfaktor angesetzt, da dessen Materialkosten bereits das Herstellverfahren umfaßt.

Durch eine Multiplikation der Materialkosten und der stückbezogenen Kosten des Herstellverfahrens mit einem Zuschlagsfaktor von $F_{\text{SOFC}}=1,5$ werden weitere Kosten zur Herstellung des Zellstapels berücksichtigt. Zu diesen zählen z.B. Materialkosten für die externe Gasverteilereinheit, für zellinterne Kontaktierungsmaterialien, Isolierungsmaterial und den Zusammenbau der einzelnen Zellen zu einem Zellstapel.

Tabelle 5.6: Herstellkosten der Zellkomponenten

Zellkomponente	Herstellverfahren	spezifische Kosten
Anode	Coat-Mix	6,4 [DM/Stück]
Elektrolyt	Vakuum-Schlicker-Gießen	2,7 [DM/Stück]
Kathode	Naß-Pulver-Spritzen	3,3 [DM/Stück]

Die Ermittlung der Kostenwerte (Tabelle 5.5) und der stückbezogenen Herstellkosten in (Tabelle 5.6) basiert auf einer Auswertung FZJ-interner Angaben, wobei die Daten eine angenommene Kleinserienfertigung von ca. 100.000 Elektroden-Elektrolyt-Einheiten berücksichtigen. Der Wert für den Zuschlagsfaktor wurde in Anlehnung an [39] für diese Kleinserienfertigung festgesetzt.

5.2.3 Kostenfaktor zur Bestimmung der Gesamtinvestitionskosten

Da die Gesamtinvestitionskosten zur Berechnung der Kapitalkosten dienen, kommt einer möglichst präzisen Schätzung dieser Kostengruppe eine besondere Bedeutung zu.

Im Rahmen des Planungsstadiums des „Basic Engineering“ bieten sich zur Berechnung der Gesamtinvestitionskosten Faktormethoden an [61]. Diese gehen von den Investitionskosten der Hauptkomponenten einer Anlage aus. Additiv werden zu den Apparate- und Maschinenkosten der Hauptapparate die direkten und die indirekten Kosten der Nebenpositionen gezählt. Die direkten Nebenpositionen umfassen unter anderem die Montage und Errichtung der Hauptpositionen, der Rohrleitungen und Armaturen sowie die Installation der Meß- und Regeltechnik. Zu den Positionen der indirekten Nebenpositionen werden beispielsweise Planungskosten und Kosten für Unvorhergesehenes gerechnet. An dieser Stelle ist deutlich darauf hinzuweisen, daß es bei der Berechnung der Stromerzeugungskosten unüblich ist, in der kapitalgebundenen Kostengruppe die Kosten für die direkten und indirekten Nebenpositionen gesondert auszuweisen. Diese werden vielmehr anteilig den jeweiligen Apparate und Maschinenkosten zugewiesen.

Generell zählt zu den Faktormethoden die Gesamtfaktor- und die Einzelfaktormethode, die sich durch den Detaillierungsgrad und die Genauigkeit unterscheiden. Bei der Gesamtfaktormethode berechnen sich die Gesamtinvestitionskosten aus einer Multiplikation der Investitionskosten mit einem Gesamtfaktor, der einen direkt proportionalen Kosteneinfluß der Nebenpositionen auf die Hauptpositionen erfaßt.

Für elektrochemische Anlagen ergibt sich aus Erhebungen für die Bundesrepublik Deutschland aus dem Jahr 1990 ein Gesamtfaktor für die Elektrochemie von 3,34 [61]. Die niedrigsten Gesamtfaktoren mit 2,9 weist die Sparte der Petrochemie auf, die höchsten die Sparte der Anlagen zur Herstellung von Farben mit einem Faktor von 4. Die Genauigkeit liegt im Bereich von 20 bis 30%. Bei der Vorausberechnung der Kosten eines MCFC-Kraftwerkes mit einer Leistung von 100 MW_{el} werden die Grundkosten der Zelle und der Hauptapparate mit einem Faktor von 5,7 multipliziert [62]. Dieser hohe Faktor wurde gewählt, um eine obere konservative Grenze der Anlagenkosten zu ermitteln. Nachteilhaft wirkt sich bei der Gesamtfaktormethode ein hoher Fehlereinfluß durch die Wahl nur eines Faktors sowie die subjektive Festlegung der Faktorthöhe aus.

Diese Nachteile versucht die Einzelfaktormethode durch eine Ermittlung individueller Zuschlagsfaktoren jeder einzelnen Kostenposition zu umgehen. Bedient man sich dabei beispielsweise eines Ablaufschemas nach [63], ist als Hinweis für jede Kostenposition ein zulässiger Bereich für die Höhe der Einzelfaktoren angegeben. Die Höhe der Einzelfaktoren basiert auf einer Normierung der Investitionskosten der Hauptposition der Apparate- und Maschinenkosten zu eins. Im FZJ wurden die verschiedenen Faktoren des Ablaufdiagramms (Tabelle 5.7 und Tabelle 5.8) durch mehrere Mitarbeiter unabhängig voneinander geschätzt und dann gemittelt.

Tabelle 5.7: Direkte Nebenpositionen und deren Werte

(1) Apparate und Maschinen (normiert)		1
Direkte Nebenposition	Schwankungsbreite	Wert
1.a Montage der Apparate u. Maschinen	0,05 - 0,15	0,09
(2) Rohrleitungsmaterial	0,12 - 0,45	0,22
2.a deren Montage	0,5 - 1,7 von (2)	0,21
(3) Isolierung, Anstrich	0,08 - 0,25	0,21
(4) elektrotechnisches Material	0,05 - 0,3	0,21
4.a dessen Montage	0,55 von (4)	0,12
(5) Meß-u. Regelgeräte	0,08 - 0,3	0,28
5.a Montagematerial für Meß- und Regelgeräte	0,2 von (5)	0,06
5.b Montage der Meß- u. Regelgeräte	0,45 von (5)	0,12
(6) Gebäude, Apparategerüste	0,1 - 0,85	0,41
(7) Baunebenkosten	0,07 - 0,25	0,18
Faktor zur Berechnung der direkten Anlagekosten F_{AK}		3,10

Betrachtet man exemplarisch die Position „elektrotechnisches Material“ so wird angeführt, daß der untere Wert von 0,05 eher für Anlagen mit wenig Antrieben gilt, der obere Wert von 0,3 für Anlagen mit vielen und großen Antrieben. Es ergibt sich schließlich ein summarischer Faktor der direkten Anlagekosten F_{AK} von 3,10.

Berücksichtigt man darüber hinaus die Faktorart für Planung und Unvorhergesehenes (s. Tabelle 5.8) so errechnet sich ausgehend von F_{AK} der Faktor zur Berechnung der Gesamtinvestitionskosten F_{GIK} zu 4,3. Die Kosten für die Planung sind abhängig von der Anlagengröße, des Standortes sowie von der Fragestellung, ob externe Ingenieurfirmen mit der Projektabwicklung beauftragt werden sollen oder ob ein eigener Ingenieurstab zur Verfügung steht. Im Rahmen der Vorprojektierung liegt der Variationsbereich zwischen 10 und 20% der gesamten Anlagekosten. Je nach Planungsgrad liegt die Faktorart Unvorhergesehenes bei 10 bis 15% der gesamten Anlagekosten.

Tabelle 5.8: Indirekte Nebenpositionen und deren Werte

Indirekte Nebenposition	Schwankungsbreite	Wert
(8) Planung	0,1 - 0,2	0,15
(9) Unvorhergesehenes	0,1 - 0,15	0,13
Faktor zur Berechnung der Gesamtinvestitionskosten	$F_{GIK}=F_{AK}/[1-(8)-(9)]$	4,28

5.2.4 Betriebsgebundene Kosten

Zu den Aufwendungen, die durch betriebsgebundene Kosten K_{Bet} verursacht werden, zählen Personalkosten K_{Pers} , Wartungs- und Reparaturkosten K_{WuR} sowie Erneuerungskosten für den Zellstapel $K_{\text{SOFC, Ersatz}}$ (5.8).

$$K_{\text{Bet}} = K_{\text{Pers}} + K_{\text{WuR}} + K_{\text{SOFC, Ersatz}} \quad (5.8)$$

Bei einer abgewickelten PAFC-BHKW-Anlage mit einer elektrischen Leistung von 200 kW werden die jährlichen Personalaufwendungen in Höhe von 23.250 DM [64] angegeben. Die Kosten umfassen Arbeiten für das Anfahren und Abfahren der Anlage, für die planmäßige Wartung, für die Kontrolle der Anlage sowie für Fehlersuche und Reparaturen. Ferner wird ausgeführt, daß für Ersatzteile zur Durchführung von Wartungs- und Reparaturarbeiten und zur Bereitstellung von Ionenaustauschermaterial, Aktivkohle sowie Stickstoff insgesamt 30.944 DM/a zur Verfügung gestellt wurden. Da die PAFC-Anlage hinsichtlich der peripheren Komponenten und deren Betriebsbedingungen mit der projektierten SOFC-Anlage vergleichbar ist, werden diese Kostendaten übernommen. Ferner wird in den Simulationsrechnungen angenommen, daß nach 40.000 Betriebsstunden der Zellstapel ausgetauscht werden muß [12], [39]. Aus diesem Grunde werden nach [39] die erforderlichen Ersatzinvestitionen den betriebsgebundenen Kosten zugerechnet, und zwar für jedes Jahr in gleicher Höhe.

In [70] wird berichtet, daß eine 100 kW SIEMENS WESTINGHOUSE Anlage den Betrieb nach 11.000 Betriebsstunden beendet hat und für röhrenförmige Einzelzellen bereits 69000 Betriebsstunden nachgewiesen sind. SOFCo weist für deren planare SOFC stacks (2 kW) eine Betriebsdauer von ca. 10.000 Stunden aus [6]. Im allgemeinen liegt die Degradation von SOFC Zellen bei ca. 0,1% [1] und von Zellstapeln zwischen 0,5 und 2% pro 1000 h [6], [71].

5.2.5 Verbrauchsgebundene Kosten

In einem SOFC-BHKW werden als anodenseitig geführte Betriebsmittel Erdgas und Wasserdampf sowie kathodenseitig Luftsauerstoff als Edukte eingesetzt. Luftsauerstoff wird unmittelbar der Atmosphäre entnommen und wird deshalb nicht kostenmäßig bewertet. Eine Kostenberechnung für die Verbrauchsmittel erfolgt nach (5.9).

$$K_{\text{Ver}} = K_{\text{Erd}} + K_{\text{Was}} = f \cdot (\dot{n}_{\text{Erd}} \cdot H_{\text{u}} \cdot K_{\text{Erd}} + \dot{v}_{\text{Was}} \cdot K_{\text{Was}}) \quad (5.9)$$

Wirtschaftlichkeitsanalysen für BHKW-Systeme liegt in [12] ein Erdgaspreis K_{Erd} von 3,5 Pf/kWh (H_{o}) zu Grunde, nach [65] erfolgen Berechnungen mit einem Erdgaspreis von 3 Pf/kWh (H_{u}). In [39] wird ein Preis von 4,71 Pf/kWh und ein Wasserpreis K_{Was} von 3,15 DM/m³ genannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Erdgaspreis von 3,5 Pf/kWh (H_{u}) und ein Wasserpreis von 3,2 DM/m³ veranschlagt (Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Preisannahmen für Erdgas und Wasser

Erdgas (H_{u})	K_{Erd} [DM/kWh]	0,035
Wasser	K_{Was} [DM/m ³]	3,2

5.3 Berücksichtigung der Erlöse

Zur Festlegung der sich nach (5.10) berechnenden Erlöse $E_{\text{Wär}}$ durch die Bereitstellung

$$E_{\text{Wär}} = f \cdot \dot{Q}_{\text{Nutz}} \cdot G_{\text{Wär}} \quad (5.10)$$

von Hoch- oder Niedertemperaturwärme können zur Festlegung der Gutschrift $G_{\text{Wär}}$ die Kosten für eine gleichwertige Wärmeversorgung mittels üblicher Heizkesseln herangezogen werden [12]. Diese Kosten betragen zwischen 5,0 bis 9,9 Pf/kWh_{th}. Für ein Brennstoffzellen BHKW mit einer thermischen Nennleistung von 300 kW wird in Kostenrechnungen eine Wärmegutschrift von 7,3 Pf/kWh_{th} angesetzt. In [64] wird je nach örtlichen Gegebenheiten für eine 200 kW_{el} PAFC-Anlage eine Wärmegutschrift zwischen 4 und 7 Pf/kWh_{th} angenommen. In einer durchgeführten Wirtschaftlichkeitsrechnung für verschiedene BHKW-Systeme in der Leistungsklasse zwischen 200 kW_{el} und 900 kW_{el} beträgt der Wärmepreis für Niedertemperatur-Anwendungen 4 Pf/kWh_{th} und bei einer Versorgung des Objektes mit Hochtemperatur-Wärme 6 Pf/kWh_{th} [65]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine lineare Abhängigkeit der Wärmegutschrift von der Temperatur nach (5.11) zu Grunde gelegt.

$$G_{\text{Wär}} = 4 + 5 \cdot \left(\frac{T_{\text{Nutz}}}{100^\circ\text{C}} - 1 \right) \left[\frac{\text{Pf}}{\text{kWh}_{\text{th}}} \right], \text{ mit } 100^\circ\text{C} \leq T_{\text{Nutz}} \leq 700^\circ\text{C} \quad (5.11)$$

Wird demnach Nutzwärme auf einem Temperaturniveau von 100°C ausgekoppelt beträgt die Wärmegutschrift $4 \text{ Pf/kWh}_{\text{th}}$, handelt es sich um Hochtemperaturwärme von maximal 700°C , so sind $7 \text{ Pf/kWh}_{\text{th}}$ anzusetzen.

5.4 Bestimmung der elektrischen Anlagenleistung

Eine weitere Möglichkeit, die Stromerzeugungskosten zu senken, liegt neben der Reduktion der Aufwendungen bzw. Steigerung der Erlöse in der Zunahme der elektrischen Anlagenleistung. Die elektrische Anlagenleistung hängt von den Wirkungsgraden der peripheren Anlagenkomponenten und des Zellstapels ab (5.12).

$$P_{\text{Netto}} = f(\eta_{\text{Verd}}, \eta_{\text{Inv}}, \eta_{\text{SOFC}}) \quad (5.12)$$

Wird beispielsweise der adiabatische Wirkungsgrad des Luftgebläses η_{Geb} erhöht, wird der elektrische Eigenbedarf der Anlage verringert und somit die Anlagenleistung erhöht. Ferner wird durch eine Verbesserung der elektrochemischen Umwandlungsprozesse in der Brennstoffzelle die elektrische Bruttoleistung des Zellstapels η_{SOFC} und somit bei gleichbleibenden Verlusten der peripheren Komponenten der elektrische Systemwirkungsgrad gesteigert.

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Wirkungsgrade der peripheren Komponenten vermittelt Tabelle 5.10.

Tabelle 5.10: Wirkungsgrade peripherer Komponenten, nach [39]

Erdgasgebläse	70% (adiabatisch)
Luftgebläse	70% (adiabatisch)
Heissluftgebläse (bis 700°C)	60% (adiabatisch)
Pumpe	80%
Inverter	93%

In der Literatur basieren Sensitivitätsanalysen auf einer Variation von Zellparametern, die die Brennstoffzelle makroskopisch charakterisieren [49-51]. Um eine wirtschaftliche Analyse eines SOFC-BHKW's durchzuführen, kann so vorgegangen werden, daß neben den Wirkungsgraden der peripheren Komponenten ein el. Brutto-Wirkungsgrad für den Zellstapel festgelegt wird.

In dieser Arbeit erfolgt anstelle einer direkten Vorgabe des Brutto-Wirkungsgrades eine Berechnung der Stromstärke entlang der Brenngaskanäle der SOFC, wobei sowohl die interne Zelltemperatur als auch die Konzentrationsverteilung der Betriebsmittel Berücksichtigung findet. Nach Vorgabe der Zellspannung und der elektrochemisch aktiven Zellfläche läßt sich die elektrische Leistung berechnen und der elektrische Brutto-Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ermitteln.

5.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Berechnung der Stromerzeugungskosten sollen verschiedene Anlagenvarianten eines SOFC-BHKW's nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten miteinander verglichen werden (Kapitel 7.4), um so einen Weg für lohnende weitere verfahrenstechnische Entwicklungsarbeiten zu weisen. Desweiteren soll das Kostenmodell zu einer Sensitivitätsanalyse wesentlicher wirtschaftlicher und verfahrenstechnischer Parameter herangezogen werden (Kapitel 8). Sind hinsichtlich der Kosten besonders sensitive Parameter ausfindig gemacht, weisen diese auf ein Kostensenkungspotential hin, machen aber auch deutlich, daß deren ungenaue Kenntnis eine Ungenauigkeit in der Kostenrechnung zur Folge hat.

Die Stromerzeugungskosten lassen sich durch eine Reduzierung der Aufwendungen, durch eine Erhöhung der Erlöse sowie durch eine Steigerung der elektrischen Anlagenleistung senken. Die Modellgleichungen der Aufwendungen und Erlöse werden durch wirtschaftliche Modellparameter geprägt, wohingegen zur Berechnung der elektrischen Anlagenleistung verfahrenstechnische Parameter der peripheren Komponenten und des SOFC-Zellstapels benötigt werden.

6 Energetische und wirtschaftliche Analyse des Anlagenkonzeptes mit Konvektivkühlung

In diesem Kapitel werden für ein SOFC-BHKW, dessen Zellstapel standardmäßig mit Luft gekühlt wird, die wesentlichen energetischen und wirtschaftlichen BHKW-Kennzahlen ermittelt. Diese dienen dann Verfahrensalternativen mit kühlungsmodifiziertem Zellstapel als Vergleichsgrößen (Kapitel 7 und 8). Als Einsatzstoff wird Erdgas mit der in Tabelle 6.1 angegebenen Zusammensetzung benutzt.

Tabelle 6.1: Erdgaszusammensetzung aller Verfahrensvarianten

CH ₄ [mol%]	N ₂ [mol%]	C ₂ H ₆ [mol%]	CO ₂ [mol%]	C ₃ H ₈ [mol%]	C ₄ ⁺ [mol%]
81,3	14,32	2,87	0,89	0,38	0,24

6.1 Standardschaltung mit luftgekühltem Zellstapel

In Bild 6.1 ist der Aufbau eines SOFC-BHKW's anhand eines vereinfachten Verfahrensfließbildes verdeutlicht. Als Eduktströme werden Erdgas, Luft und Wasser bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1,01 bar zur Verfügung gestellt. Der SOFC, deren wesentliche Merkmale der anodengestützte Zellaufbau und die abgesenkten Betriebstemperaturen sind, wird anodenseitig wasserstoffreiches Synthesegas und kathodenseitig Luft als Betriebsmittel bei 700°C zugeführt. Der Luftbedarf ist mit einer realen Luftzahl von 7,4 so gewählt, daß die elektrochemisch produzierte Abwärme überwiegend kathodenseitig dem Zellstapel entzogen wird und der zellinterne Temperaturanstieg 100°C beträgt.

Bevor die Betriebsmittel der Zelle zugeführt werden, müssen diese zur Überwindung der Systemdruckverluste auf 1,35 bar anodenseitig und 1,3 bar kathodenseitig verdichtet werden. Nach erfolgter Verdichtung werden in einer Entschwefelungseinheit über einem Aktivkohlebett dem Erdgas die inhärenten Schwefelbestandteile entzogen. Nach einer Zugabe von Wasserdampf wird der Erdgasstrom in einen als rekuperativen Wärmeübertrager ausgestalteten Vorreformer geleitet, in dem die höheren Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt werden sowie eine 30%-ige Vorreformierung von Methan erfolgt. Ferner wird das Synthesegas auf die Zelleintrittstemperatur von 700°C aufgeheizt.

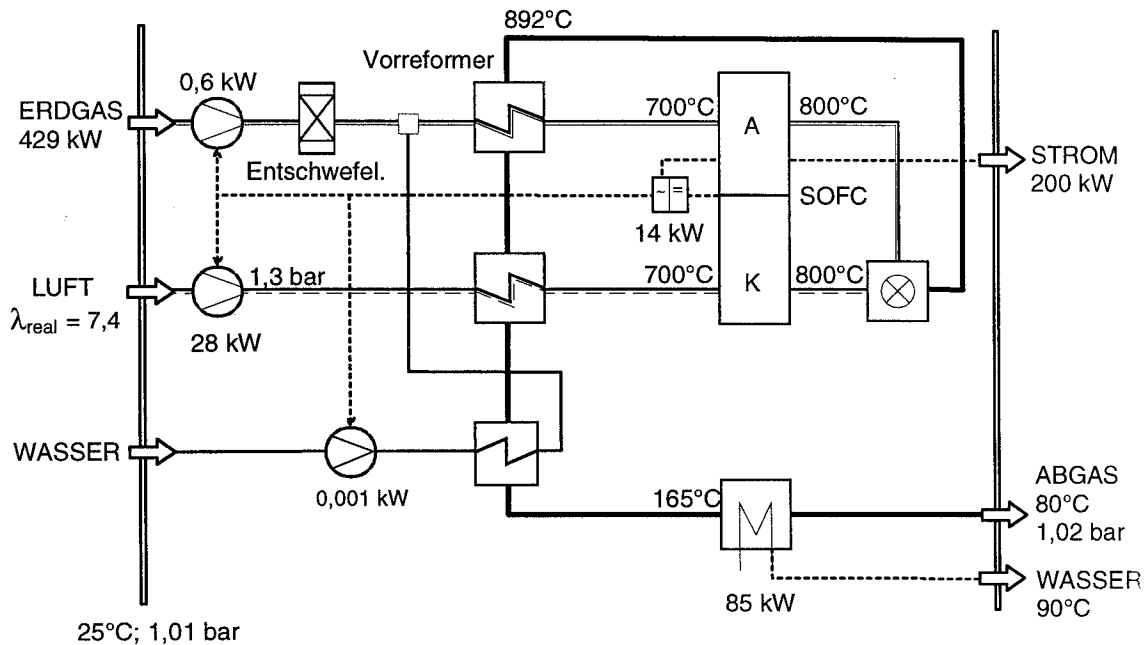


Bild 6.1: Standardschaltung eines 200 kW SOFC-BHKW mit Luftkühlung: 30% Vorref.; $B_n = 81\%$; $H_2O/C = 3$; $\eta_{el} = 47\%$; $\eta_g = 66\%$; $St = 2,4$, SOFC: 2800 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); $U = 0,74 \text{ V}$

Ebenfalls auf 700°C erfolgt eine rekuperative Luftvorwärmung. Als Wärmequelle fungieren die 800°C heißen Abgase der Brennstoffzelle, deren oxidierbaren Bestandteile Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem Nachbrenner thermisch verwertet werden. Die Maximaltemperatur der Anlage beträgt in der Verbrennungskammer 890°C. Nach erfolgter Verdampfung von Wasser erfolgt in einem Niedertemperatur-Wärmeübertrager eine Aufheizung von Wasser von 60°C auf 90°C. Auf diese Weise wird potentiellen Kunden Heißwasser zur Verfügung gestellt.

Zur Vermeidung der Rußbildung wird ein $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnis von 3 vor Eintritt des Vorreformers eingestellt. Dieses Verhältnis wird in Anlehnung an die praktischen Betriebserfahrungen mit Methan-Dampf Reformern in der chemischen Industrie gewählt [52] [56], deren Temperaturbereich zwischen 300 und 900°C liegen. Desweiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit Reformierexperimente mit 30% vorreformiertem Methan, besagtem Wasserdampfverhältnis und einer typischen SOFC-Eintrittstemperatur von 700°C durchgeführt, in denen keine Rußablagerungen zu beobachten waren.

6.2 Energetische Anlagen- und Zellspezifikationen

Bezogen auf die gesamte Anlage sind die wesentlichen energetischen BHKW-Spezifikationen in Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Der Heizwert des Erdgasstroms beträgt insgesamt 429 kW, von denen 200 kW als Strom dem Kunden zur Verfügung gestellt werden können und weitere 85 kW in Form von Heißwasser mit einer Vorlauftemperatur von 90°C. Der elektrische Anlagenwirkungsgrad beträgt somit 47% und der Gesamt-Anlagenwirkungsgrad 66%.

Tabelle 6.2: Überblick der energetischen Anlagenkennwerte

Heizwert des Erdgases	429 kW
Haupteigenverbraucher: Luftgebläse	28,4 kW
Ausgekoppelter Strom	200 kW
Ausgekoppelte Niedertemperatur-Wärme	85 kW (90°C)
Stromkennzahl	2,4
Elektrischer Netto-Anlagenwirkungsgrad	47%
Gesamt-Anlagenwirkungsgrad	66%

Bei dieser Standardschaltung ergibt sich eine Stromkennzahl von 2,4, es überwiegt die Bereitstellung von elektrischer Energie. Wesentliches Merkmal dieses auf einer konvektiven Luftkühlung des Stacks basierenden Anlagenschemas ist der hohe Eigenverbrauch des Luftkompressors. Könnte man auf eine Luftverdichtung verzichten, wäre eine Erhöhung der elektrischen Nettoleistung um ca. 14% möglich.

Im Gegensatz zu den in Verfahrenssimulationsprogrammen benutzten „Black-Box“-Betrachtungen der SOFC ermöglicht das einphasige Brennstoffzellen-Modul in PRO/II eine Berechnung der Konzentrations- und Temperaturprofile entlang der Brenngasströmungsrichtung, also auch der minimalen und maximalen Feststofftemperatur (Tabelle 6.3).

Die minimale Feststofftemperatur wird mit 670°C und die maximale mit 800°C angegeben. Obwohl die Eintrittstemperatur der Betriebsmittel 700°C beträgt, wird durch die schnell ablaufende, endotherme Methan-Dampf Reformierung bereits nach 2,5 cm der insgesamt 20 cm langen Zelle der Tiefpunkt erreicht. Durch den dünnen Interkonnector können zwar mechanische Unebenheiten der Elektrodenoberflächen im realen Zellbetrieb ausgeglichen werden, jedoch geht dies auf Grund der dünnen Wandstärke zwischen Anoden- und Kathodenseite zu Lasten der lateralen thermischen Wärmetransporteigenschaften mit der Konsequenz eines Absinkens der Betriebstemperatur im Zelleintrittsbereich.

Tabelle 6.3: Betriebsbedingungen und geometrische Spezifikationen der Zelle (SOFC-Modell in PRO/II)

Geometrische Spezifikation		Betriebsbedingung	
Zellanzahl	2800	Brenngasnutzung	81%
Zellmaße	20 x 20 cm ²	Spannung	0,74 V
Anode	NZ 40 (1,4 mm)	Stromdichte	3000 A/m ²
Interkonnektor	Metallisch, dünn (0,1 mm zw. Anoden- u. Kathodengaskanal)	reale Luftzahl	7,4
		Feststofftemp. (Min/Max)	670°C/800°C
		Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus)	700°C/800°C
		Strömungsführung	Gleichstrom

Bei einer Brenngasnutzung von 81% und einer Spannung von 0,74 V wird eine mittlere Stromdichte von 3000 A/m² berechnet. Wie bereits in Kapitel 3.4 erläutert, werden in jeder einzelnen Zelle die anoden- und kathodenseitigen Betriebsmittel im Gleichstrom geführt.

6.3 Kostenanalyse

Bei der Betrachtung der Stromerzeugungskosten (Tabelle 6.4), die bei der BHKW-Standardanlage 29,3 Pf/kWh betragen, überwiegen die gesamten Kosten mit 106,8% deutlich die Wärmegutschrift (-5,8%).

Eine Analyse der Kostenstruktur zeigt, daß die kapitalgebundenen Kosten mit einem Beitrag von 58,4% sowohl die verbrauchsgebundenen Kosten (26,2%) als auch die betriebsgebundenen Kosten (21,2%) deutlich übertreffen. Einen etwa gleich großen Anteil an den SEK machen die Kosten für die peripheren Anlagenkomponenten (25,8%) sowie für die SOFC (32,6%) und die Betriebsmittelkosten für Erdgas (25,6%) aus.

Tabelle 6.4: Aufteilung der Stromerzeugungskosten auf die Kostenarten eines 200 kW luftgekühlten SOFC-BHKW's

Kostenarten		Kostenanteil [Pf/kWh]	
kapitalgebundene Kosten	Periphere Apparate	7,5 (25,8%)	17,1 (58,4%)
	SOFC	9,5 (32,6%)	
verbrauchsgebundene Kosten	Erdgas	7,5 (25,6%)	7,7 (26,2%)
	Wasser	0,2 (0,6%)	
betriebsgebundene Kosten	Personal	1,8 (6,0%)	6,2 (21,2%)
	Reparatur und Wartung	2,4 (8,1%)	
	Stackersatz	2,1 (7,1%)	
Wärmegutschrift		-1,7 (5,8%)	
Stromerzeugungskosten		29,3 Pf/kWh (100%)	

Um einen tieferen Einblick in die kostenverursachenden Anlagenkomponenten zu gewinnen, erfolgt in Tabelle 12.1 (s. Anhang) eine Auflistung der SEK-Anteile der peripheren Anlagenkomponenten. Der größte Beitrag zu den SEK liefert mit 6,7% der Luftvorwärmer, gefolgt vom Niedertemperatur-Wärmeübertrager (6,3%) und dem Luftgebläse (4,8%). Erdgasgebläse und Vorreformer liefern mit 0,9% bzw. mit 1,3% einen vergleichsweise unbedeutenden Beitrag.

6.4 Zusammenfassung

Vorgestellt wurde in diesem Kapitel eine Standardschaltung für ein SOFC-BHKW mit einer elektrischen Nettoleistung von 200 kW und einer Stapel-Betriebstemperatur zwischen 668°C und 800°C. Mit einer thermischen Leistung von 85 kW ergibt sich eine Stromkennzahl von 2,4. Die Stromerzeugungskosten errechnen sich zu 29,3 Pf/kWh. Um die Stromerzeugungskosten zu senken, sind zwei Ansatzpunkte erkennbar.

Durch eine Reduktion der erforderlichen Kühlluftmenge wird der elektrische Eigenverbrauch gesenkt und somit der Nettowirkungsgrad erhöht und zudem die Investitionskosten des Luftgebläses und des Luftvorwärmers gesenkt. Eine Minimierung des elektrischen Eigenverbrauchs würde eine maximale Anhebung des elektrischen Wirkungsgrades von 46,7% auf 53,2% ermöglichen, einhergehend mit einer Reduktion der Stromerzeugungskosten um 12,3%. Ferner weist eine Verringerung der Kühlluftmengen ein SEK-Einsparpotential bei den Investitionskosten des Luftgebläses und des Luftvorwärmers um maximal 11,5% auf.

Zweitens ist die Stromkennzahl mit 2,4 so hoch, daß der Wärmebedarf von BHKW-Kunden allein mit der SOFC-Anlage nicht zu decken ist (s. Kapitel 2.3). Eine verstärkte wärmegeführte Fahrweise, kombiniert mit einer variablen Auskopplung von „höherwertiger“ Wärme im Temperaturbereich von 200 bis 1200°C ist konzeptionell erstrebenswert.

Um den Kühlluftbedarf zu senken, können alternative Kühlungstechniken eingesetzt werden. Diese wurden bereits in Detail-Simulationen (Kapitel 3.4) alternativ zur Standardluftkühlung vorgestellt. Besonderer Bedeutung kam dabei der Homogenisierung des Temperaturprofils innerhalb der Brennstoffzelle zu, um durch thermomechanische Spannungen verursachte Zellschädigungen zu vermeiden.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die energetischen und wirtschaftlichen Ergebnisse für kühlungsmodifizierte SOFC-Zellstapel mit deutlich geringerem Luftbedarf vorgestellt.

7 Verringerung der Stromerzeugungskosten durch Anwenden alternativer Kühlkonzepte

Nachfolgend werden SOFC-BHKW Anlagenvarianten vorgestellt, die sich durch die Kühlungstechnik des Zellstapels voneinander unterscheiden. Die drei Konzepte werden hinsichtlich konstruktiver, kostenrelevanter und marktspezifischer Kriterien miteinander verglichen, um letztendlich die vorteilhafteste Variante auszuwählen und näher zu analysieren (Kapitel 8). Als Referenzschaltung dient die Standardschaltung des mit Luft gekühlten Zellstapels (Kapitel 6).

Damit die Bewertungsmaßstäbe objektiv angewandt werden können, gelten für alle Verfahren die gleichen Randbedingungen bei der Verfahrenssimulation:

- Einheitliche Bilanzgrenzen: Eduktströme (Erdgas, Luft, Wasser): 25°C; 1,01 bar; Produktströme: elektrischer Strom (200 kW); Abgas (80°C; 1,02 bar)
- Betriebsbedingungen des Zellstapels: Maximal zulässige Feststofftemperatur: 800°C; Betriebsdruck: ca. 1,2 bar; Gleichstromführung der Betriebsmittel
- Einheitliches Kostenmodell zur Berechnung der Stromerzeugungskosten
- Druckverluste in den Wärmeübertragern: 0,05 bar

Ferner orientieren sich die Apparateverschaltungen der Fließbilder an dem der Luftkühlung (Kapitel 6). Dadurch sind die verschiedenen Verfahrensalternativen Bestandteil einer Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der geänderten Kühlungstechnik. Zusätzliche Schaltungsmodifikationen werden nur zur Gewährleistung der Funktionsfähigkeit der jeweiligen Verfahrensvariante vorgenommen.

7.1 Konvektivkühlung mit Kathodengaskreislauf

Ähnlich der Standardschaltung des luftgekühlten SOFC-BHKW's (Kapitel 6) erfolgt auch bei der Anlagenvariante mit Kathodengaskreislauf (Bild 7.1) die Wärmeabfuhr aus dem Zellstapel konvektiv über die kathodenseitig geführte Luft. Die Rezyklierungszahl, als Verhältnis der Luftmenge des Kathodengaskreislaufs zur Luftmenge, die in die Anlage eingespeist wird, beträgt 2,8 und ist so bemessen, daß bei einer maximal zulässigen Temperaturdifferenz von 100°C die reale Luftzahl zwei beträgt. Von einer weiteren Begrenzung der Frischluftzahl ist abzuraten, da die erzeugte Stackleistung auf Grund des geringeren Sauerstoffpartialdrucks stärker abnimmt als an Kompressionsleistung eingespart wird. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß eine gewisse Abweichung von einer gleichmäßigen Beaufschlagung jeder Zellebene des Zellstapels sowie jedes einzelnen Gaskanals mit Frischluft auftritt.

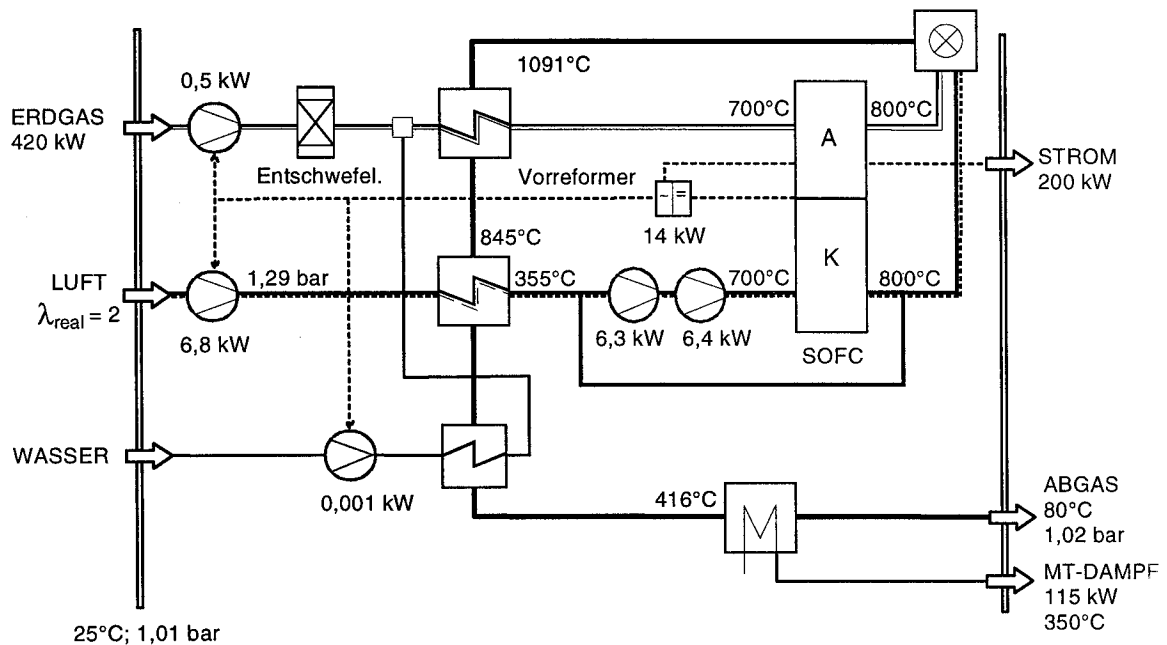


Bild 7.1: 200 kW SOFC-BHKW mit Luftkühlung durch Kathodengaskreislauf: 30% Vorref.; $H_2O/C = 3$; $B_n = 79\%$; $\eta_{el} = 48\%$; $\eta_g = 75\%$; $St = 1,7$, SOFC: 2800 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); dünner Interkonnektor

Durch die Vermischung des 800°C heißen rezyklierten Stroms mit der auf 355°C vorgewärmten Frischluft stellt sich eine Mischungstemperatur von 687°C ein. Diese Temperatur stellt zugleich die maximal zulässige Eintrittstemperatur des Heissgasgebläses dar, da nach erfolgter Verdichtung 700°C nicht überschritten werden dürfen. Die Abluft der Brennstoffzelle wird mit dem Anodengasaustrittsgas in einen katalytischen Nachbrenner geschickt, in dem sich eine Temperatur von 1091°C einstellt, die zugleich die maximale Anlagentemperatur darstellt.

Nach rekuperativer Wärmebereitstellung für den Vorreformer (Vorreformierungsgrad: 30%), Luftvorwärmer und Verdampfer beträgt die Abgastemperatur 416°C. Diese Temperatur ist ausreichend hoch, um einem Anlagenbetreiber 115 kW Mitteltemperatur-Prozeßdampf bei einer Temperatur von 350°C zur Verfügung zu stellen. Bei einer elektrischen Nettoleistung von 200 kW und einem auf den unteren Heizwert von Erdgas bezogenen Energieinhalt des eingesetzten Erdgases von 420 kW ergibt sich ein elektrischer Anlagenwirkungsgrad von 48% und ein Gesamt-Anlagenwirkungsgrad von 75%.

7.2 Neues Verfahren mit Wärmestrahlung an stackextern angeordneten Verdampfern

Wie bereits in Kapitel 3.4.2 erörtert, stellt die Strahlungskühlung eine innovative Kühlungstechnik dar. Wird die Strahlungskühlung derart ausgeführt, daß externe Verdampferrohre dicht am Zellstapel angeordnet sind, ist es möglich, eine nahezu konstante Betriebstemperatur des Zellstapels zu erzielen. Um im Rahmen einer Verfahrensauswahl einen objektiven Vergleich mit der Konvektivkühlung zu gewährleisten, wird in den Verfahrenssimulationen von einer mittleren Feststofftemperatur von 750°C ausgegangen.

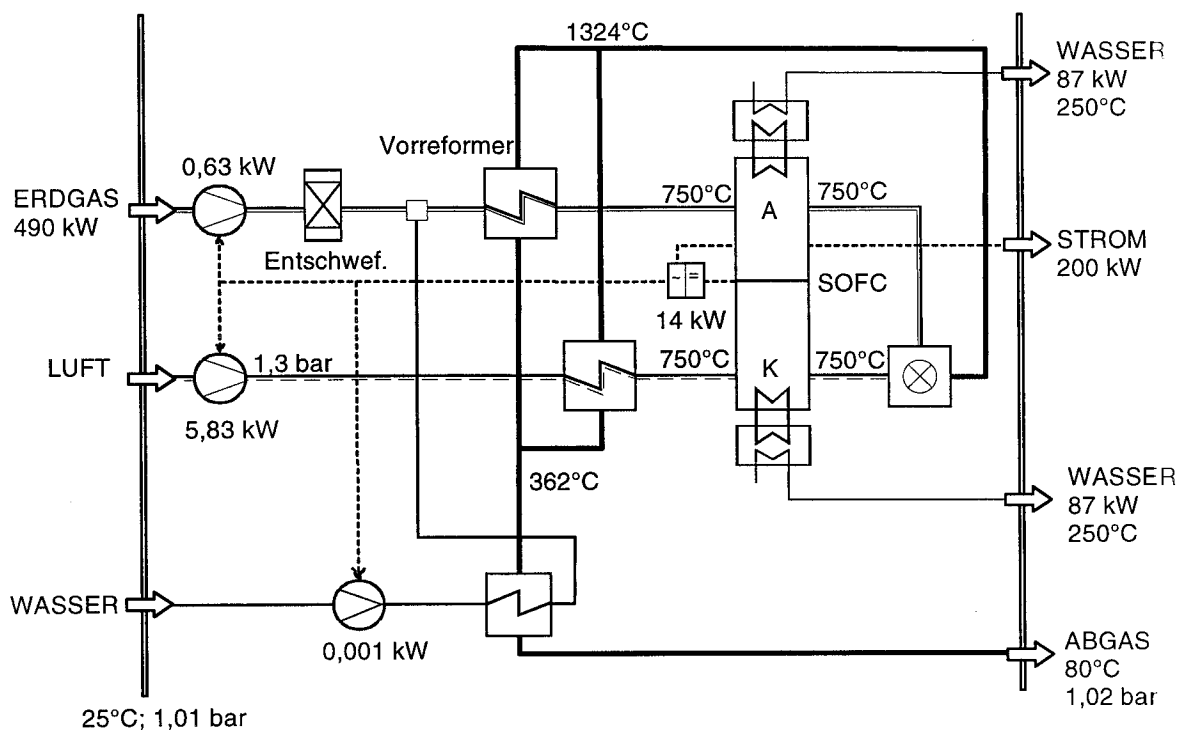


Bild 7.2: Fließbild des per Wärmestrahlung an externe Verdampfer gekühlten Zellstapels:
 100% Vorref.; $\lambda_{Real} = 2$; $Bn = 64\%$; $H_2O/C = 3$; $\eta_{el} = 41\%$; $\eta_g = 76\%$; $St = 1,2$; SOFC:
 3900 Zellen ($10 \times 20 \text{ cm}^2$); dicker Interkonnektor

Eine deutliche Homogenisierung der Betriebstemperatur nur dann möglich, wenn innerhalb der Zelle ein guter Wärmetransport zu den außen anliegenden Verdampferrohren sichergestellt ist. Aus diesem Grund wird in der Verfahrenssimulation der dünne, metallische Interkonnektor durch einen solchen mit ausreichend hoher Materialdicke zwischen Anoden- und Kathodengaskanal (3 mm) ersetzt. Ferner wird ein rechteckiger Zellquerschnitt ($10 \times 20 \text{ cm}^2$) anstelle eines quadratischen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$) gewählt. Die Verdampferrohre werden zur Realisierung eines möglichst kurzen Wärmeleitungsweges an den Längsseiten positioniert.

Der Unterschied des in Bild 7.2 gezeigten Verfahrensfließbildes mit Strahlungskühlung gegenüber den Fließbildern der Konvektivkühlung besteht darin, daß ein zellinterner „Temperaturhub“ entfällt (Kapitel 3.4.2) und somit die Brennkammer-Austrittstemperatur von 1324°C nicht mehr für eine einsträngige rekuperative Luftvorwärmung und anschließende Bereitstellung der Reaktionswärme für die Reformierungsreaktion sowie gleichzeitige Aufheizung des Reformates auf die Betriebstemperatur des Zellstapels ausreicht. Aus diesem Grunde ist eine zweisträngige Führung des Abgases zu dem Vorreformer und dem Luftvorwärmer erforderlich. Wegen der guten Strahlungseigenschaften des Zellstapels kann auf eine zellinterne Reformierung vollständig verzichtet werden. Die Strahlungskühlung führt zu einer Erzeugung von 174 kW Prozeßdampf mit einer Temperatur von 250°C. Es resultiert ein elektrischer Anlagenwirkungsgrad von 41% sowie ein Gesamt-Anlagenwirkungsgrad von 76%.

7.3 Neues Verfahren mit anodenseitiger Überschuß-Reformierung von Methan

Bisherige Verfahren mit zellinterner Methan-Dampf Reformierung weisen Brenngasnutzungen von etwa 80% auf, bei denen im allgemeinen der Vorreformierungsgrad des Methans bei 30-50% liegt. Wird der Erdgasmengenstrom erhöht, so kann unter der Annahme eines konstanten Vorreformierungsgrades und einer konstanten elektrischen Stackleistung die innerhalb der Brennstoffzelle reformierte Methanmenge gesteigert werden. Dies geschieht, wenn

- genügend Katalysatormaterial innerhalb des Anodenraums der SOFC vorhanden ist,
- eine ausreichend hohe katalytische Aktivität hinsichtlich der Methan-Dampf Reformierung besteht und
- eine Temperaturabsenkung wegen der endothermen Reformierungsreaktion die Methan-Umsetzungsgeschwindigkeit nicht zu stark vermindert.

Im Jülicher Substratkonzept weist die Substratanode mit einer Dicke von 1,4 mm und einem Nickelgehalt von ca. 50 Gew.% eine ausreichend hohe Katalysatormenge und katalytische Aktivität auf. Wird, wie bereits in Kapitel 3.4.3 detailliert beschrieben, bei erhöhtem Erdgasmengenstrom der Methanumsatz bewußt über die aktive Anodenoberfläche verteilt, vermeidet man ein Abkühlen im Eintrittsbereich der Zelle und erreicht ein gegenüber der Luftkühlung homogeneres Temperaturprofil des Feststoffes.

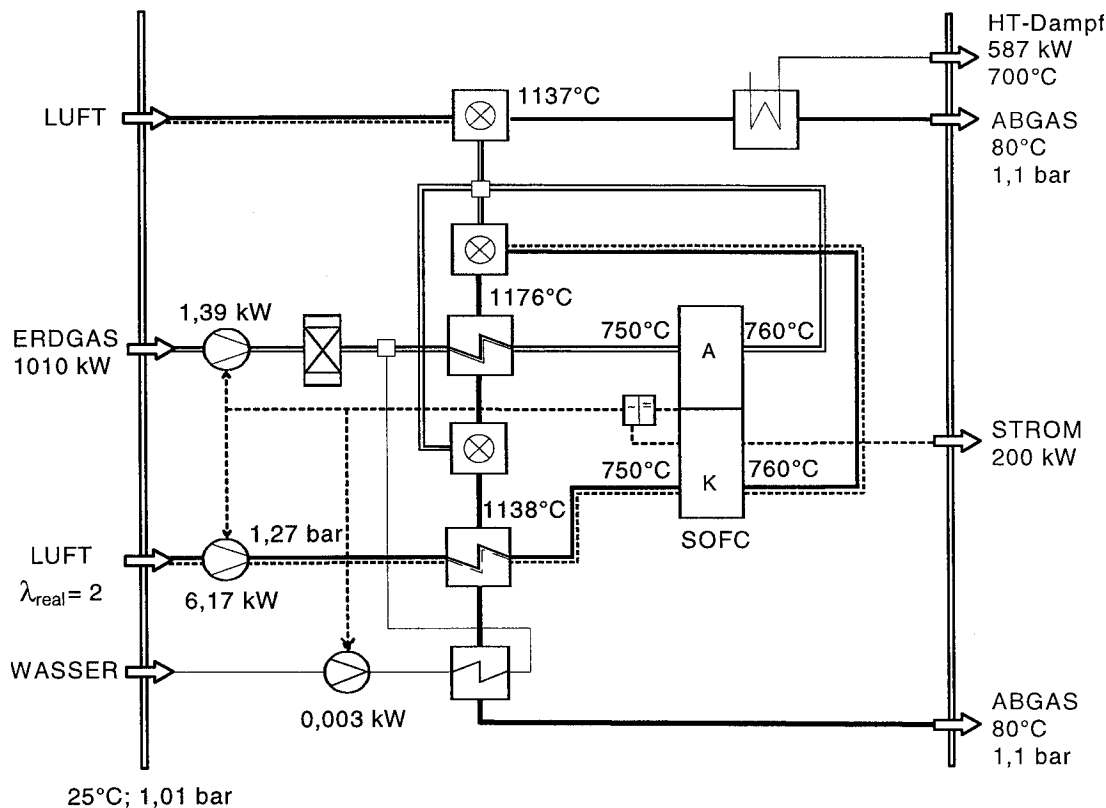


Bild 7.3: Verfahrensalternative eines mit interner Reformierung im Überschuß gekühlten Zellstapels; 2-stufige Nachverbrennung im SOFC-Prozeß und restliche Nachverbrennung mit Frischluft zur HT-Dampferzeugung: 30% Vorref.; $B_n = 31\%$; $H_2O/C = 3$; $\eta_{el} = 20\%$; $\eta_g = 77\%$; $St = 0,34$; SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); dünner Interkonnektor

Das Stackdesign der in Bild 7.3 dargestellten Verfahrensalternative mit interner Reformierung im Überschuß sieht die Abdeckung der Anode mit einem Lochblech und den Einsatz eines dünnen Interkonnektors vor. Der Perforierungsgrad der Lochplatte steigt linear von null auf eins in Brenngasströmungsrichtung an. Wie bereits bei der Variante mit strahlungsgeklärter SOFC entspricht auch in diesem Fall die Betriebsmittel-Eintrittstemperatur von 750°C einer arithmetischen Mittelung der Ein- und Austrittstemperaturen der konvektiv mit Luft gekühlten Brennstoffzelle.

Im Gegensatz zu den anderen Verfahren weist das Fließbild drei Nachbrenner auf. Auf diese Weise wird eine möglichst niedrige Maximaltemperatur innerhalb der Anlage realisiert. Eine kostenmäßige Über- bzw. Unterbewertung der Wärmeübertrager auf Grund unterschiedlicher Apparate-Maximaltemperaturen wird so vermieden. Dadurch daß die Brennstoffzelle nicht nur zur Stromproduktion genutzt, sondern verstärkt als Reformier betrieben wird, verlassen bei einer Spannung von 0,74 V, einer Stromdichte von 3600 A/m² und einem Temperaturanstieg von 10°C insgesamt 69% der Brenngase

H₂ und CO die Brennstoffzelle elektrochemisch ungenutzt. Die Zusammensetzung des wasserstoffreichen Abgases ist in Tabelle 7.1 angegeben.

Tabelle 7.1: Gaszusammensetzung des anodenseitigen SOFC-Abgases der Verfahrensvariante mit Reaktivkühlung

H ₂ O [mol%]	H ₂ [mol%]	CO ₂ [mol%]	CO [mol%]	N ₂ [mol%]	CH ₄ [mol%]
44,5	36,2	9,7	6,3	2,7	0,6

Nach einer Verteilung der Abgase auf drei Nachbrennkammern wird die Abgastemperatur auf 1137 bis 1176°C erhöht. Dies ist ein ausreichend hohes Temperaturniveau, um einerseits hochwertige Wärme für die Vorreformierung und Luftvorwärmung zur Verfügung zu stellen und andererseits eine Erzeugung von beispielsweise 700°C heißen Hochtemperaturdampf zu gewährleisten. Dadurch, daß der HT-Wärmeübertrager mit keinen weiteren verfahren-internen Apparaten verschaltet ist, kann je nach Kundenanforderung eine variable Bereitstellung von Abwärme in einem Temperaturbereich von ca. 200-1200°C erfolgen.

Aus einer Gesamtbilanzierung resultiert bei einem eingesetzten Erdgasstrom mit einer thermischen Leistung von 1010 kW sowie einer produzierten elektrischen Leistung von 200 kW und einer thermischen Abwärmeleistung von 587 kW ein elektrischer Netto-Anlagenwirkungsgrad von 20% und ein Gesamt-Anlagenwirkungsgrad von 77%.

7.4 Verfahrensbewertung hinsichtlich spezieller Kriterien

Im folgenden werden die sich hinsichtlich der SOFC-Kühlungstechnik unterscheidenden Verfahrensvarianten eines 200 kW BHKW's miteinander unter den folgenden Aspekten verglichen:

1. Homogener Verlauf der Feststofftemperaturen
2. Höhe der Stromerzeugungskosten
3. Darüber hinaus werden im Hinblick auf spezielle Kundenanforderungen die folgenden Charakteristika betrachtet:
 - Stromkennzahl
 - Temperaturniveau der Nutzwärme
 - Erfordernis eines zusätzlichen Heizkessels

7.4.1 Homogener Verlauf der Feststofftemperaturen

Betrachtet man das Kriterium, daß die Temperaturgradienten des Feststoffes und/oder deren interner maximaler Temperaturgradient möglichst gering sein sollen (Kapitel 3.1), so ist die Variante des strahlungsgekühlten und des reaktivgekühlten Stacks den Varianten mit der konvektiven Luftkühlung vorzuziehen (Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2: Charakteristische Zellparameter der betrachteten 200 kW Verfahrensvarianten mit unterschiedlicher Kühltechnik der SOFC

Zellparameter	Luftkühlung (Standard)	Luftkühlung (Kreislauf)	Strahlungs- kühlung	Reaktiv- kühlung
Zellanzahl	2800	2800	3900	2100
Zellfläche [cm x cm]	20 x 20	20 x 20	10 x 20	20 x 20
Interkonnektor [mm]	0,1	0,1	3	0,1
Vorreformierung [%]	30	30	100	30
reale Luftzahl	7,4	2	2	2
Stromdichte [A/m ²]	3000	2850	3860	3600
Betriebsmitteltemp. Ein/Aus [°C]	700/800	700/800	750/750	750/760
Feststofftemp. Min/Max [°C]	670/800	670/800	735/765	725/765
Feststoff ($\Delta T/\Delta s$) _{max} [°C/mm]	0,91	0,93	0,91	0,6

Das SOFC-Modell in PRO/II berechnet zwar die minimalen und maximalen Temperaturen des Feststoffes, nicht aber den maximalen Temperaturgradienten. Um auch diesen innerhalb des Feststoffverbundes bestimmen zu können, wird mit den in PRO/II ermittelten Randbedingungen der SOFC als Input eine Detailmodellierung der Zelle mit einem separaten FORTRAN-Simulationsprogramm durchgeführt (s. Kapitel 3.4).

Bei den konvektiven Kühlungsvarianten weisen durch die geringfügig geänderten Stromdichten die Feststofftemperaturen nahezu identisch ansteigende Temperaturverläufe auf. Die Endothermie der Reformierungsreaktion und deren schnelle Umsetzungsgeschwindigkeit führen zu einem Absinken der Temperatur im Eintrittsbereich von 700°C auf 670°C. Dadurch, daß ein Interkonnektor mit einer dünnen Materialdicke von 0,1 mm zwischen Anoden- und Kathodengaskanal eingesetzt wird, findet kaum ein lateraler Wärmeausgleich innerhalb der Brennstoffzelle statt. Der maximale

Temperaturgradient ist auf den Eintrittsbereich lokalisiert und beträgt 0,91 bzw. 0,93°C/mm.

Bei der Strahlungskühlung und der Reaktivkühlung sind die Temperaturprofile insgesamt flacher. Die mittleren Stromdichten liegen mit 3860 bzw. 3600 A/m² deutlich über den Stromdichten der konvektiven Kühlungsvarianten (3000 bzw. 2850 A/m²). Die deutliche Zunahme resultiert aus der geringeren Abreicherung der anodenseitigen Brenngase H₂ und CO, erkennbar an der geringeren Brenngasnutzung von 64 bzw. 31% (Tabelle 7.4). Die höhere Stromdichte führt zu einer stärkeren Wärmeentwicklung im Feststoff. Die ursprünglich in der Detailmodellierung für eine mittlere Stromdichte von 3000 A/m² ermittelten Temperaturverläufe sind somit nicht mehr gültig. Für die Variante des strahlungsgeköhlten Stacks bedeutet dies eine Zunahme der maximalen Differenz der Feststofftemperatur von 12 auf 40°C und des maximalen Temperaturgradienten von 0,22 auf 0,6°C/mm. In Kapitel 8.3 wird gezeigt, inwieweit durch eine Modifizierung des ursprünglich angenommenen Perforierungsverlaufes der Lochplatte eine bessere Homogenisierung der Temperaturverteilung möglich ist. Bei der strahlungsgeköhlten SOFC nimmt die maximale Temperaturdifferenz von 21 auf 30°C zu, der Temperaturgradient steigt von 0,68 auf 0,91°C/mm.

Die alternativen Kühlungstechniken der Strahlungs- und Reaktivkühlung sind somit hinsichtlich der Temperaturverteilung den konvektiven Luftkühlungen vorzuziehen.

7.4.2 Höhe der Stromerzeugungskosten

Für eine Markteinführung ist es erforderlich, die Stromerzeugungskosten deutlich unter 20 Pf/kWh zu senken, um sich somit einem marktüblichen Niveau von 12-15 Pf/kWh anzunähern. Dieses Kriterium wird annähernd von der Variante der Reaktivkühlung erfüllt. Signifikant ist der deutliche Abstand zu den übrigen Kühlungsvarianten (Tabelle 7.3). Gegenüber der Basisvariante werden die SEK um 43% von 29,3 Pf/kWh auf 16,6 Pf/kWh gesenkt. Die Variante der Zellkühlung per Wärmeabfuhr über Strahlung weist eine Kostensenkung von 17% auf, die mit rezyklierte Luft gekühlte SOFC lediglich von 16%.

Ferner wird der prozeßtechnisch prinzipielle Unterschied in der Kühlungsmethode besonders bei einem Vergleich der Kosten- und Erlösanteile an den Stromerzeugungskosten deutlich. Bei der Reaktivkühlung liegen die verbrauchsgebundenen Kosten des Erdgases mit einem Anteil von 106,6% signifikant über den kapitalgebundenen Kosten der Peripherie (31,5%) und des Stacks (43,5%). Dadurch, daß die Brenngasnutzung von 80% bei den Varianten der luftgeköhlten Zelle und 64% bei der strahlungsgeköhlten Zelle auf 31% abnimmt, bleibt bei konstanter Nettoanlagenleistung von 200 kW ein wasserstoffreiches Synthesegas am Zellaustritt erhalten. Die chemische Energie dieses Synthesegases kann somit thermisch im Sinne einer BHKW-Anwendung zur vermehrten Erzeugung von Prozeßwärme genutzt werden.

Der Erlös für die Nutzwärme stellt hier den entscheidenden Kostenvorteil dar. der Erlösanteil liegt mit rechnerisch 123,1% signifikant über denen der anderen Varianten (5,8% bis 16,9%).

Tabelle 7.3: Stromerzeugungskosten kühlungsmodifizierter 200 kW SOFC-Verfahrensvarianten

Kosten- und Erlösarten		Luftkühlung (Standard)	Luftkühlung (Kreislauf)	Strahlungs- kühlung	Reaktiv- kühlung
		Beitrag zu den SEK [Pf/kWh]			
Kapital	Peripherie	7,6 (25,8%)	3,9 (16%)	4,6 (19,0%)	5,2 (31,5%)
	SOFC	9,6 (32,6%)	9,7 (39,5%)	8,8 (36,5%)	7,2 (43,5%)
Ver- brauch	Erdgas	7,5 (25,6%)	7,1 (30,0%)	8,6 (35,6%)	17,7 (106,6%)
	Wasser	0,2 (0,6%)	0,2 (0,7%)	0,2 (0,8%)	0,4 (2,4%)
Betrieb	Personal	1,8 (6,0%)	1,8 (7,3%)	1,8 (7,3%)	1,8 (10,6%)
	Reparatur u. Wartung	2,4 (8,1%)	2,4 (9,8%)	2,4 (9,8%)	2,4 (14,3%)
	Stackersatz	2,1 (7,1%)	2,1 (8,6%)	1,9 (7,9%)	2,4 (14,2%)
Nutzwärme		-1,7 (-5,8%)	-3 (-12,3%)	-4,1 (-16,9%)	-20,4 (-123,1%)
Bewertung d. Nutzwärme		90°C, 4 Pf/kWh	350°C, 5,3 Pf/kWh	250°C, 4,7 Pf/kWh	700°C, 7 Pf/kWh
SEK [Pf/kWh]		29,3	24,5	24,2	16,6

Von Interesse ist auch die Fragestellung, bis zu welcher Höhe der Wärmegutschrift die Reaktivkühlung den anderen Kühlkonzepten vorzuziehen ist, wenn der potentielle Kunde unabhängig von dem auskoppelbaren Temperaturviveau der Wärme lediglich eine konstanten Wärmegutschrift erstattet. Aufschluß darüber liefert Bild 7.4. Bei einem konstanten Erdgaspreis von 3,5 Pf/kWh ist die Kühlung durch überschüssige Methan-Reformierung bis zu einer Wärmegutschrift von 4,3 Pf/kWh den anderen Varianten überlegen. Die Stromerzeugungskosten belaufen sich dabei auf 24,5 Pf/kWh. Je nach angesetztem Erdgaspreis differieren diese Wertepaare (s. Anhang).

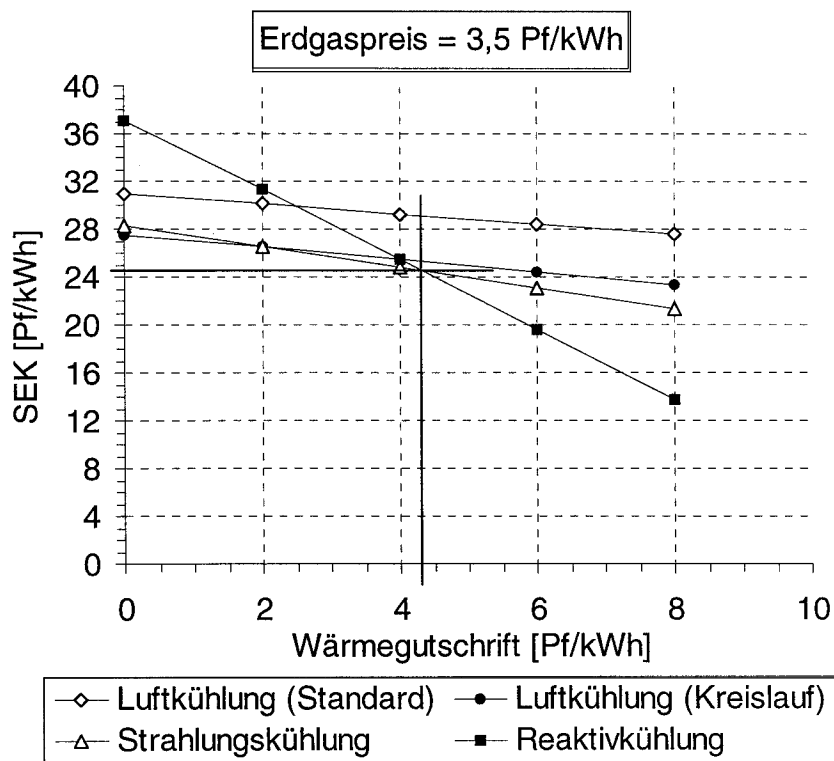


Bild 7.4: Abhängigkeit der Stromerzeugungskosten von der Höhe der angesetzten Wärmegutschrift und des SOFC-Kühlungskonzeptes der 200 kW Verfahrensalternativen; Erdgaspreis = 3,5 Pf/kWh

7.4.3 Erfüllen spezieller Kundenanforderungen

Um eine erste Markteinführung der planaren oxidkeramischen BHKW-Technik zu ermöglichen, sollten, worauf in Kapitel 2.3 hingewiesen wurde, ähnlich den kommerziell erhältlichen Motor-BHKW's, Anwendungsfelder mit Stromkennzahlen im Bereich von 0,2 bis 0,6 bedient werden. Zudem wäre es vorteilhaft, bereits mit einer Grundverschaltung, d.h. ohne zusätzlichen Kessel, potentiellen Kunden höherwertige Wärme (200°C-1200°C) variabel bereitstellen zu können, da dies von den gängigen BHKW-Systemen momentan nur in Verbindung mit einem separaten Kessel wirtschaftlich realisiert werden kann.

Tabelle 7.4: Charakteristische energetische Anlagenparameter der 200 kW Verfahrensvarianten mit kühlungsmodifizierter SOFC

	Luftkühlung (Standard)	Luftkühlung (Kreislauf)	Strahlungs- kühlung	Reaktiv- kühlung
Heizwert Erdgas [kW]	430	420	490	1010
reale Luftzahl	7,5	2	2	2
Energiebedarf Luftgebläse [kW]	28,4	19,5	5,8	6,2
Brenngasnutzung [%]	81	79	64	31
El. Anlagen- wirkungsgrad [%]	47	48	41	20
Gesamt-Anlagen- wirkungsgrad [%]	66	75	76	77
Nutzwärme [kW _{th}]	85 (90°C)	115 (350°C)	174 (250°C)	587 (700°C)
Stromkennzahl	2,4	1,7	1,2	0,34

Ein Vergleich der unterschiedlichen Alternativen zeigt, daß die Anlage mit Reaktivkühlung des Zellstacks sowohl eine niedrige Stromkennzahl (0,34) aufweist als auch Wärme auf hohem Temperaturniveau bereitstellt (hier z.B.: 700°C). Die Variante der Strahlungskühlung und der Luftkühlung mit Kathodengaskreislauf erfüllen zwar mit einer Wärmeauskopplung auf ein Temperaturniveau von 250 bzw. 350°C die Forderung nach höherwertiger Wärme, jedoch nicht die der geringeren Stromkennzahl. Ferner ist hervorzuheben, daß je nach Kundenanforderung im Fall der Reaktivkühlung beliebige Temperaturniveaus für den Nutzer eingestellt werden können, da der Wärmeübertrager für die Auskopplung nicht mit anderen peripheren Komponenten wärmetechnisch verschaltet ist.

7.5 Verfahrensauswahl

Ein Vergleich der drei kühlungsmodifizierten Verfahrensalternativen ergibt resümierend, daß das Betreiben der SOFC mit interner Reformierung im Überschuß den anderen Verfahrensalternativen vorzuziehen ist und deswegen im nachfolgenden Kapitel näher zu analysieren ist:

1. Betrachtet man die kostenintensivste Hauptkomponente des BHKW's, den Zellstapel, so wird der geringste maximale zellinterne Temperaturgradient ($0,6^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) erzielt und neben der strahlungsgekühlten Variante die minimalsten Temperaturunterschiede im Feststoff (40°C).
2. Unter wirtschaftlichem Gesichtspunkt werden für eine BHKW-Anwendung die geringsten Stromerzeugungskosten ($16,6 \text{ Pf/kWh}$) erreicht.
3. Für Kunden kann variabel Abwärme auf hohem Temperaturniveau ($200\text{-}1200^{\circ}\text{C}$) zur Verfügung gestellt werden. Die Stromkennzahl der reaktivgekühlten Variante liegt mit 0,34 in dem marktüblichen niedrigen Bereich zwischen 0,2 und 0,6, wobei auf einen Heizkessel verzichtet werden kann.

Abschließend werden für die Variante mit Reaktivkühlung charakteristische Kennzahlen (leistungsspezifisches Stackgewicht und Investitionskosten) ermittelt und diese dem konvektivgekühlten Verfahren gegenübergestellt.

Durch den Betrieb der Brennstoffzelle im Brenngasüberschuß wird bei konstanter Zellspannung die Stromdichte gegenüber den konvektiven Kühlungsalternativen erhöht. Dies führt bei konstantem Stackvolumen von 64 dm^3 zu einer Verringerung der erforderlichen Zellanzahl von 2800 auf 2100 und somit zu einer Einsparung von zwei Stacks (Tabelle 7.5). Das spezifische Stackvolumen wird von 2,1 auf $1,7 \text{ l/kW}$ reduziert, das spezifische Stackgewicht nimmt von 9,2 auf $7,6 \text{ kg/kW}$ ab

Tabelle 7.5: Wesentliche Stackspezifikationen der 200 kW BHKW's mit Luft- und Reaktivkühlung der SOFC

	Luftkühlung (Standard)	Reaktiv- kühlung
Zellen (insgesamt)	2800	2100
Anzahl der Stacks	8	6
Bruttoleistung pro Stack	31 kW	37,3 kW
Stackmaße	$0,2 \text{ m} \times 0,2 \text{ m} \times 1,6 \text{ m} = 64 \text{ dm}^3$	
Spez. Stackvolumen	$2,1 \text{ l/kW}$	$1,7 \text{ l/kW}$
Stackgewicht	285 kg	
Spez. Stackgewicht	$9,2 \text{ kg/kW}$	$7,6 \text{ kg/kW}$

Die geringsten spezifischen Gesamtinvestitionskosten (7100 DM/kW) werden durch die Anlagenvariante mit Reaktivkühlung erzielt (Tabelle 7.6). Dabei betragen die spezifischen Kosten des Stacks 4100 und die der Peripherie 3000 DM/kW . Wie bereits

erwähnt, wird in dieser Arbeit von einem jährlichen Fertigungsumfang von 100.000 Zellen ausgegangen. Daraus resultiert für die Variante Luftkühlung eine Stückzahl von 36 Anlagen und für die Reaktivkühlung eine Fertigungsanzahl von 48 Anlagen.

Tabelle 7.6: Spezifische Gesamtinvestitionskosten der 200 kW BHKW's mit Luft- und Reaktivkühlung der SOFC

	Luftkühlung (Standard)	Reaktivkühlung
Spez. Gesamtinvestkosten [DM/kW _{el}]	8800	7100
• Davon Stack [DM/kW _{el}]	4900	4100
• Davon Peripherie [DM/kW _{el}]	3900	3000

Das kommerziell erhältliche PAFC-BHKW-System der Firma ONSI weist vergleichbare Investitionskosten von 6000-8000 DM/kW auf (Bild 7.5). Die Angabe basiert ebenfalls auf einer jährlichen Produktion von 36 bzw. 200 Anlagen. Den Preisangaben der anderen BHKW-Systeme (Demoprojekte) liegen keine Serienfertigungen zu Grunde.

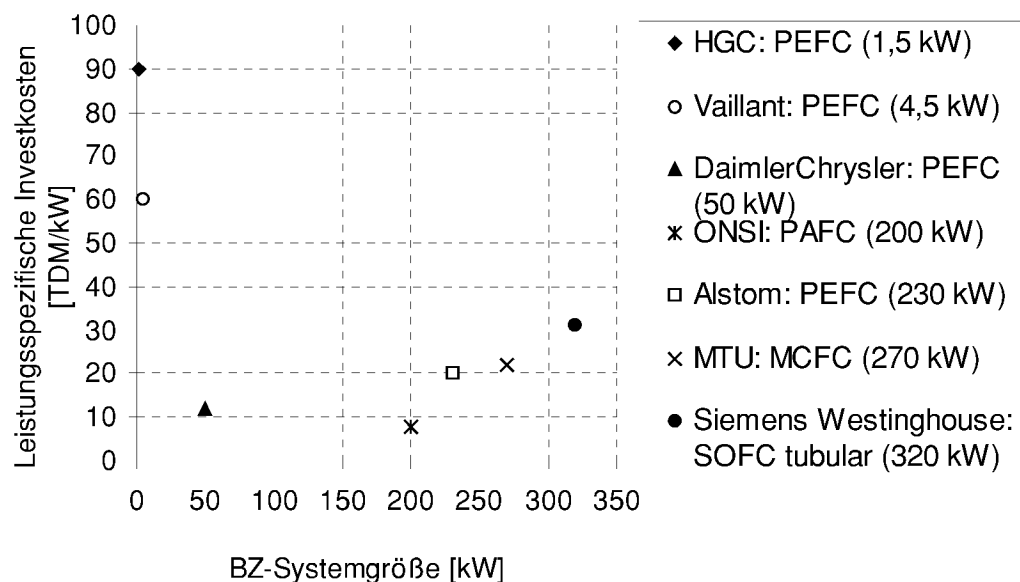


Bild 7.5: Spez. Projektumfänge von Brennstoffzellen-Demoprojekten und kommerziell erhältlicher Brennstoffzellen-Systeme (ONSI-PAFC) [72]

Um jedoch mit konventionellen Motor- und Gasturbinen-BHKW's konkurrieren zu können, müssen die Investitionskosten von den in dieser Arbeit betrachteten 200 kW BZ-Systemen auf unter 2000 DM/kW gesenkt werden.

Eine Maßnahme um dies zu erreichen, ist neben hoher Stückzahlfertigung durch Serienproduktion die Senkung des Gesamtanlagegewichtes. Beispielsweise wurde das Gewicht der relativ preisgünstigen PAFC-Brennstoffzelle PC 25 C (200 kW, Fa. ONSI) von 27000 kg (PC 25 A, 1994) auf momentan 18000 kg gesenkt. Eine Gewichtsreduktion lässt sich beispielsweise durch konsequente Systemintegration peripherer Komponenten in den Brennstoffzellenstapel erzielen. Die gewichtsspezifischen Investitionskosten der PC 25 C betragen ca. 90 DM/kg. Konventionelle Motor-BHKW's liegen in diesem Leistungsbereich bei 64 DM/kg (Bild 7.6).

Bei der gewichtsspezifischen Kostenbetrachtung ist die Vergleichbarkeit der Leistungsgröße und der Systemart zu beachten. So betragen die gewichtsspezifischen Kosten von Gas- und Dampfturbinen (50 bis 300 MW) 130 bis 170 DM/kg. Im Automobilbereich (50 bis 75 kW) liegen die Investitionskosten bei 20 bis 30 DM/kg.

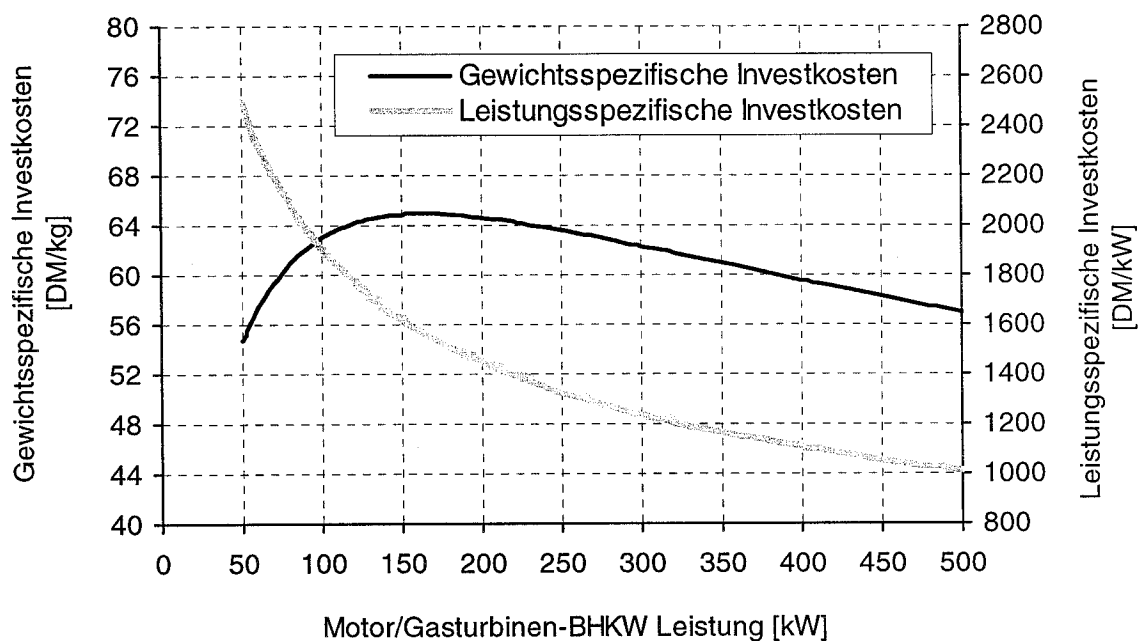


Bild 7.6: Gewichts- und leistungsspezifische Investitionskosten konventioneller BHKW's.
Daten aus [73]

Eine Auswertung der Daten von hundert BHKW-Systemen (in Anlehnung der BHKW Datenbasis von [73]), zeigt (Bild 7.6), daß sich bei einer Modulgröße von 150 kW ein

Maximum der gewichtsspezifischen Investitionskosten bei 65 DM/kg ausgebildet. Dieser Effekt tritt auf, da mit zunehmender Leistungsgröße das Systemgewicht wesentlich langsamer zunimmt als sich die Investitionskosten reduzieren lassen.

8 Weitere Verringerung der Kosten eines SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung

Unter den BHKW-Verfahren mit alternativer Kühlungstechnik weist die interne Überschuß Reformierung mit 16,6 Pf/kWh (Kapitel 7.3) die geringsten Stromerzeugungskosten auf. In diesem Kapitel wird gezeigt, welche wirtschaftlichen Modellparameter die SEK der favorisierten Variante maßgeblich beeinflussen.

Einer besonderen Bedeutung kommt dem Aufzeigen von Kostensenkungspotentialen zu, die sich bei einer Modifikation der Anodenmaterialien und einer Veränderung der SOFC-Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Zellspannung) ergeben. Um keine Überlagerungseffekte abzubilden, wird im Sinne der Sensitivitätsanalyse nur der jeweilige Parameter geändert, die Stackgröße aber bleibt konstant.

8.1 Sensitivität der wirtschaftlichen Modellparameter

Im Rahmen der Projektsicherung gilt es mit einer Sensitivitätsanalyse zu untersuchen, in welchem Umfang geänderte wirtschaftliche Randbedingungen die SEK beeinflussen. Nachfolgend wird die Auswirkung einer 10%-igen Abweichung ökonomischer Modellparameter analysiert.

Da es sich bei dem Verfahren mit interner Reformierung im Überschuß um eine BHKW-Option handelt, bei der die thermische Leistung ein wesentliches Nebenprodukt darstellt (Stromkennzahl: 0,34), macht sich insbesondere eine Änderung der veranschlagten Höhe der Wärmegutschrift und des Erdgaspreises auf die SEK bemerkbar. Wird die zu erwartende Wärmegutschrift von 7 Pf/kWh um 0,7 Pf/kWh erhöht, sinken die Stromerzeugungskosten um 12,3% auf 14,6 Pf/kWh (Tabelle 8.1). Bei einer niedrigeren Bewertung der Wärmegutschrift mit 6,3 Pf/kWh belaufen sich die SEK auf 18,7 Pf/kWh, eine Zunahme von 12,3%. Ferner ist einer besonderen Sorgfalt der Bestimmung des Faktors zur Berechnung der Gesamtinvestitionen beizumessen. Wird dieser um 10% zu gering veranschlagt, fallen die Stromerzeugungskosten um 7,5% geringer als ursprünglich angenommen aus.

Die Sensitivitätsanalyse zeigt ferner, daß eine Reduktion der Personalkosten einen relativ geringen Einfluß auf die Höhe der SEK besitzt. Einsparungen in Höhe von 10% führen lediglich zu einer SEK-Senkung um -1,4%. Eine Änderung in der Bewertung des Wasserpreises macht sich kaum bemerkbar. Eine Variation um +/-10% führt zu einer Abweichung der SEK um +/-0,2%.

Tabelle 8.1: Sensitivität der SEK bezüglich wirtschaftlicher Modellparameter des 200 kW BHKW's mit Reaktivkühlung

	Wert	SEK-Änderung [%] für Wert +10%:	SEK-Änderung [%] für Wert -10%:
Wärmegutschrift [Pf/kWh]	7	-12,3	12,3
Erdgaspreis [Pf/kWh]	3,5	10,7	-10,6
Betriebsstunden [h/a]	6500	-8,2	10,0
Gesamtinvestitions- kostenfaktor	4,3	7,5	-7,5
Abschreibungsdauer [a]	15	-3,3	4,2
Zinssatz [%]	6	3	-2,9
Stapelaustausch [h]	40000	-2,2	2,7
Reparatur- und Wartungs- kosten [DM/a]	31000	1,4	-1,4
Personalkosten [DM/a]	23000	1,1	-1,0
Wasserpreis [DM/m ³]	3,15	0,2	-0,2

Wie bereits in Kapitel 7.4 gezeigt, liegen die SEK der BHKW-Option mit reaktiver Zellkühlung mit 16,6 Pf/kWh deutlich unter denen der konkurrierenden Verfahrensvarianten. Die SEK der Stapelkühlung per Wärmestrahlung betragen 24,2 Pf/kWh und die per Luftkühlung mittels eines Kathodengaskreislaufs 24,5 Pf/kWh. Da die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens mit interner Reformierung im Überschuß im wesentlichen durch die Höhe der Wärmegutschrift und des Erdgaspreises geprägt wird, sind die Werte dieser Parameter von Interesse, bis zu denen weiterhin geringere SEK gegenüber den konkurrierenden Techniken erzielt werden. Wie aus Bild 8.1 ersichtlich, ist bis zu deren 40%-igen Änderung die Vorteilhaftigkeit der reaktiven Kühlungstechnik gesichert. Beträgt die Höhe der Wärmegutschrift lediglich 4,2 anstelle von 7 Pf/kWh, steigen die SEK auf 24,8 Pf/kWh, verteuert sich das Erdgas von 3,5 Pf/kWh auf 4,9 Pf/kWh erhöhen sich die SEK auf 23,7 Pf/kWh.

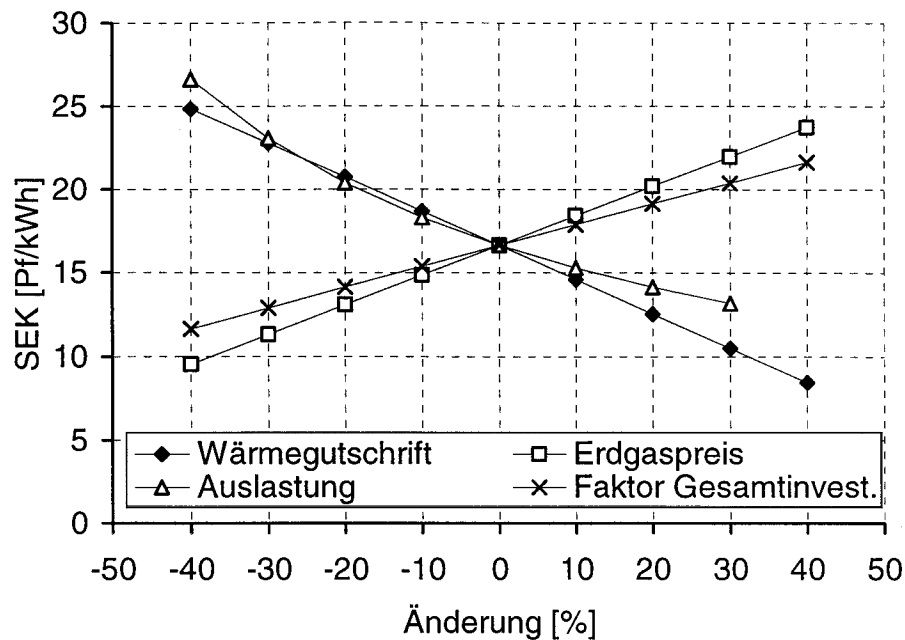


Bild 8.1: Einfluß wirtschaftlicher Parameter auf die SEK des 200 kW SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung: 30% Vorref; $\lambda_{\text{real}} = 2$, SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); $U = 0,74 \text{ V}$; Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus): $750^\circ\text{C}/760^\circ\text{C}$; dünner Interkonnektor

8.2 Ermittlung von Kostensenkungspotentialen

Wie bereits Tabelle 7.3 zu entnehmen ist, beträgt bei der Verfahrensvariante mit reaktivgekühlter SOFC der Anteil der kapitalgebundenen Kosten an den SEK 75,1% bzw. 12,5 Pf/kWh. Dabei entfällt der größte Anteil mit 43,5% auf die SOFC-Komponenten (Tabelle 8.2), deren Kostenarten den jeweiligen Materialbedarf, Materialpreis und Fertigungsprozeß berücksichtigen. Der Anodenkostenanteil des Jülicher Substratkonzeptes liegt mit 27,5% wesentlich über denen der übrigen Zellkomponenten. 23,4% entfallen dabei auf den Materialpreis und -bedarf der Anode, lediglich 4,1% auf deren Fertigung. Da ebenfalls alle peripheren Anlagenkomponenten mit einem Anteil von maximal 6,3% deutlich unter dem des Anodencermets liegen, wird im Rahmen dieser Arbeit eine nachhaltige Kostensenkung vorzugsweise über eine Modifikation der Substratanode angeregt.

Tabelle 8.2: Anteil der kapitalgebundenen Kosten an den Stromerzeugungskosten des 200 kW SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung

SOFC- bzw. Peripheriekomponente		Beitrag zu den SEK [Pf/kWh]	
SOFC	Anode	4,6 (27,5%)	7,2 (43,5%)
	Interkonnektor	1,3 (8,1%)	
	Kathode	1,0 (6,0%)	
	Elektrolyt	0,3 (2,0%)	
Peripherie	HT-Wärmeübertrager	1 (6,3%)	5,2 (31,5)
	Verdampfer	1,0 (6,2%)	
	Vorreformer	1,0 (6%)	
	Inverter	0,9 (5,3%)	
	Luftgebläse	0,5 (3%)	
	Erdgasgebläse	0,5 (2,9%)	
	Luftvorwärmer	0,3 (1,9%)	
Summe der kapitalgebundenen Kosten		12,5 (75,1%)	

8.2.1 Variation der Anodenmaterialien und der Anodendicke

Nachfolgend soll eine gezielte Sensitivitätsanalyse der Modellkonstanten der Substratanode Aufschluß über weitere Maßnahmen zur Kostensenkung aufzeigen (Tabelle 8.3).

Hierbei weist eine Änderung der Geometrie und der Struktur der Substratanode einen wesentlichen Einfluß bzgl. der SEK auf. Wird die Dicke der Substratanode um 10% von 1,4 mm auf 1,26 mm gesenkt, führt dies zu einer Kostenreduktion der Stromerzeugung um 3,1%. Diese Materialersparnis wird alternativ durch eine Senkung der Materialdichte von 3900 kg/m³ auf 3510 kg/m³ erreicht. Hingegen weisen Einsparungen bei der Anodenfertigung durch beispielsweise verbesserte Produktionsprozesse einen mit 0,5% eher geringen Einfluß auf die Kosten auf.

Tabelle 8.3: Änderung der SEK bei Variation spezieller Modellparameter der Anode (50 Gew.% NiO, 50 Gew.% YSZ) des 200 kW SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung

Anodenmodellparameter		Wert	Wert +10%: SEK-Änderung [%]	Wert -10%: SEK-Änderung [%]
Material und Fertigung	Materialpreis NiO [DM/kg]	160	2,1	-2
	Materialpreis 8YSZ [DM/kg]	100	1,0	-1,0
	Fertigung [DM/Stück]	6,4	0,5	-0,5
Geometrie und Struktur	Dicke [mm]	1,4	3,1	-3,1
	Dichte (oxidiert) [kg/m ³]	3900	3,1	-3,1
	Ni-Anteil [Gew.%]	50	1,1	-1,1

Wie aus Tabelle 8.3 ersichtlich, gibt es zur Kostensenkung die Möglichkeit, die Dicke und die Dichte der Anode zu verringern. Da die Substratanode als festigkeitsgebende Komponente fungiert, wird jedoch eine Reduktion der Materialdicke von bisher 1,4 mm um maximal 0,4 mm empfohlen. Im Forschungszentrum Jülich werden Anodenmaterialien mit unterschiedlichen Dichten und strukturellen Eigenschaften verwendet (Tabelle 4.1), die, wie in [55] gezeigt, die Methan-Dampf Reformierungsgeschwindigkeit beeinflussen.

Tabelle 8.4: Koeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten unterschiedlicher Anodencermets

Koeffizient	Geschwindigkeitskonstante Gleichung (1.13): $\ln k = \frac{a_3}{T^3} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_1}{T} + a_0$			
	NZ 40 (1,4mm)	NZ 40 (1mm)	DS 42 (1mm)	DS 45 (1mm)
$a_3 [10^9 \text{ K}^3]$	-8,54	1,61	-5,88	5,05
$a_2 [10^6 \text{ K}^2]$	19,57	-12,67	10,58	-22,6
$a_1 [10^3 \text{ K}]$	-18,54	14,52	-8,74	23,45
a_0	6,52	-4,53	2,8	-6,87

Wird das Verhalten dieser Anodencermets in Verfahrenssimulationen berücksichtigt, so ändert sich auf Grund der unterschiedlichen Strukturparameter die Methan-Umsetzungsgeschwindigkeit in bzw. an der Anode von Fall zu Fall. Dadurch wird das Temperaturprofil und die Stromdichteverteilung in der SOFC beeinflusst. Die Koeffizienten des Polynoms der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sind für die betrachteten Anoden in Tabelle 8.4 angegeben.

Nachfolgend wird zunächst die Dicke des Standardcermets NZ 40 von 1,4 mm auf 1 mm herabgesetzt, um bei gleichbleibenden Strukturparametern den Kosteneffekt der Dickenabnahme separat zu ermitteln. Anschließend wird bei konstanter Dicke von 1 mm der Einfluß der geänderten strukturellen Eigenschaften verschiedener Anodencermets untersucht. Alle untersuchten Cermets gewährleisteten bei ca. 760°C und einer 30%-igen Vorreformierung des im Erdgas enthaltenen Methans einen nahezu vollständigen zellinternen Methanumsatz von über 99%. Um im Anoden-Eintrittsbereich ein starkes Auskühlen durch die Methan-Dampf Reformierung zu verhindern, wird die Anode mit einer Lochplatte maskiert, deren Perforierungsstruktur in Kapitel 3.4.3 vorläufig festgelegt wurde.

Tabelle 8.5: SEK eines 200 kW SOFC-BHKW's mit unterschiedlichen Anoden und Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; $\lambda_{\text{real}} = 2$, SOFC: 2100 Zellen (20 x 20 cm²); U = 0,74 V; Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus): 750°C/760°C; dünner Interkonnektor; Lochplatte

Stack bzw. Anlagenparameter		Anodencermet			
		NZ 40	DS 42	NZ 40	DS 45
Stack	Anodendicke [mm]	1,4	1	1	1
	Anodendichte [kg/m ³]	3900	4400	3900	3000
	Stromdichte [A/m ²]	3600	3730	3640	3570
	Feststofftemp.: Min/Max [°C]	722/769	737/773	726/769	719/767
	Δ : Max-Min [°C]	47	46	43	48
Anlage	Brenngasnutzung [%]	31	29	31	31
	Stromkennzahl	0,34	0,32	0,34	0,34
	El. Anlagenwirkungsgrad [%]	20	19	20	20
	Ges.-Anlagenwirkungsgrad [%]	77	77	78	77
	SEK [Pf/kWh]	16,6	14,8	14,9	14,5

Aus Tabelle 8.5 folgt, daß sich die SEK durch eine Reduktion der Anodendicke wirkungsvoll vermindern lassen. Wird die Standarddicke des NZ 40 Substrates von 1,4

auf 1 mm gesenkt, führt dies zu einer Abnahme der Stromerzeugungskosten um 10% von 16,6 auf 14,9 Pf/kWh.

Der erwartete Effekt, daß bei konstanter Substratdicke von 1 mm die SEK mit abnehmender Anodendichte ebenfalls reduziert werden, läßt sich nur bedingt bestätigen. Betrachtet man beispielsweise das Substrat DS 42, so liegt dessen Anodendichte mit 4400 kg/m^3 über der des Cermets NZ 40 (3900 kg/m^3). Trotz des höheren Materialbedarfs des DS 42 liegen die SEK mit 14,8 Pf/kWh unter denen des Cermets NZ 40.

Bei der Modellierung der SOFC in PRO/II wird die Stromdichte in Abhängigkeit von der sich in Brenngasströmungsrichtung ändernden Temperatur bestimmt, die u.a. durch die Endothermie der Methan-Dampf Reformierung geprägt wird. Durch die „dichtere“ Struktur des Cermets DS 42 wird, wie in Bild 4.3 (Kapitel 4.2.2) gezeigt, die Methan-Umsetzungsgeschwindigkeit gegenüber dem Cermet NZ 40 deutlich verlangsamt. Eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit führt zu einer geringeren Temperaturabsenkung im Eintrittsbereich der Anode, das Temperaturniveau wird folglich erhöht. Die minimale Feststofftemperatur des Cermets NZ 40 von 726°C läßt sich durch Verwendung des Cermets DS 42 um 11°C auf 737°C anheben. Parallel dazu steigt die maximale Feststofftemperatur von 769°C auf 773°C an. Durch den Anstieg des Temperaturniveaus wird bei konstanter Spannung von 0,74 V die Stromdichte von 3640 auf 3730 A/m^2 erhöht. Die Zunahme der elektrischen Leistung führt zu einer Senkung der Stromerzeugungskosten.

Erst bei einer Reduktion der Anodendichte auf 3000 kg/m^3 (DS 45) überwiegt der kostensenkende Effekt einer Dichtereduktion den kostenerhöhenden Effekt eines geringeren Temperaturniveaus des Feststoffes. Mit dem Anodencermet DS 45 lassen sich die geringsten SEK von 14,5 Pf/kWh erzielen. In Verfahrenssimulationen wird aus diesem Grund in den nachfolgenden Kapiteln das Cermet DS 45 anstelle des Cermets NZ 40 eingesetzt. Eine erneute Optimierung der für das Cermet NZ 40 festgelegten Lochplatten-Perforierungsstruktur erfolgt in Kapitel 8.3.

8.2.2 Variation der Zellspannung

Eine Abnahme der Zellspannung von 0,8 V auf 0,68 V bewirkt eine nahezu lineare Zunahme der Stromdichte von 2320 A/m^2 auf 4950 A/m^2 (Bild 8.1) und eine verstärkte elektrochemische Abwärmeproduktion innerhalb der Zelle. Um eine konstante Austrittstemperatur der Betriebsmittel von 760°C zu gewährleisten, wird bei Zellkühlung mit interner Überschuß Methan-Dampf Reformierung, die in die BHKW-Anlage eingespeiste Erdgasmenge erhöht.

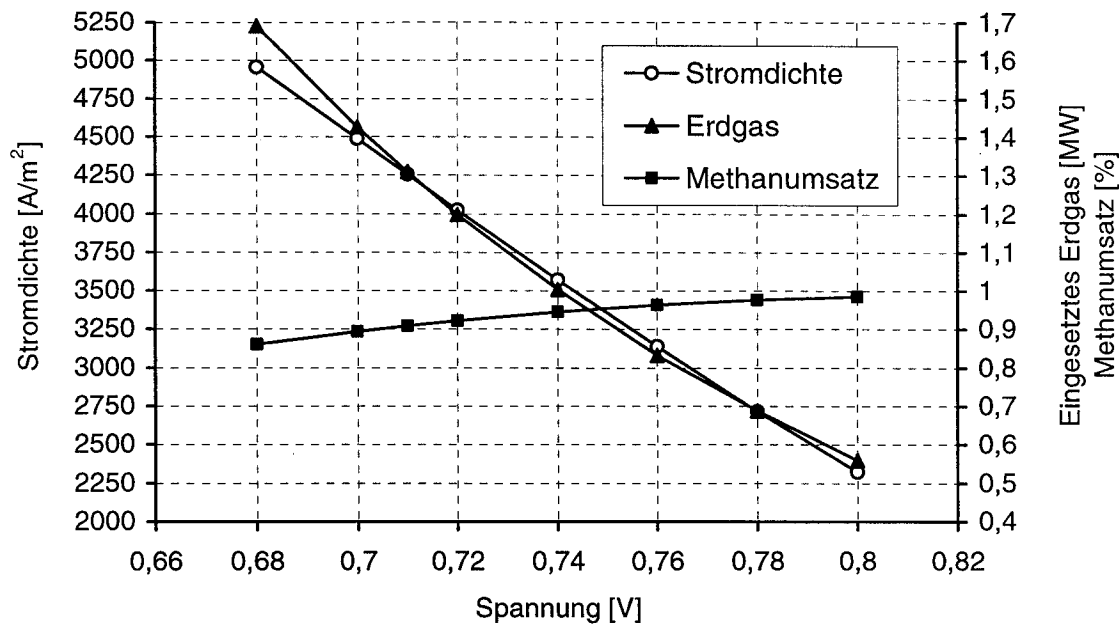


Bild 8.1: Abhängigkeit der Stromdichte, der Erdgasmenge sowie des internen Methanumsatzes von der Spannung: Verfahren mit SOFC-Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; $H_2O/C = 3$; $\lambda_{real} = 2$, SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); Cermet DS 45 (1mm); dünner Interkonnektor; Lochplatte; Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus): $750^\circ\text{C}/760^\circ\text{C}$

Aus Bild 8.1 wird ersichtlich, daß bei nahezu linearer Zunahme der Stromdichte der eingesetzte Erdgasstrom jedoch überproportional anwächst. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß das in die Brennstoffzelle eingespeiste Erdgas nicht mehr vollständig zellintern reformiert wird und somit die potentielle Endothermie der Methan-Dampf Reformierung nicht mehr gänzlich zur Kühlung ausgenutzt werden kann. Der reaktive Kühlungsmechanismus wird zunehmend durch den mengenintensiveren, auf den Wärmekapazitäten der Brenngase basierenden, konvektiven Kühlungseffekt abgelöst. Dieses wird durch die bei ansteigender Erdgasmenge immer deutlicher zu verzeichnende Abnahme des in bzw. an der Anode stattfindenden Methanumsatzes veranschaulicht. Der Umsatz nimmt von 98,6% bei 0,8 V auf 86,2% bei 0,68 V ab.

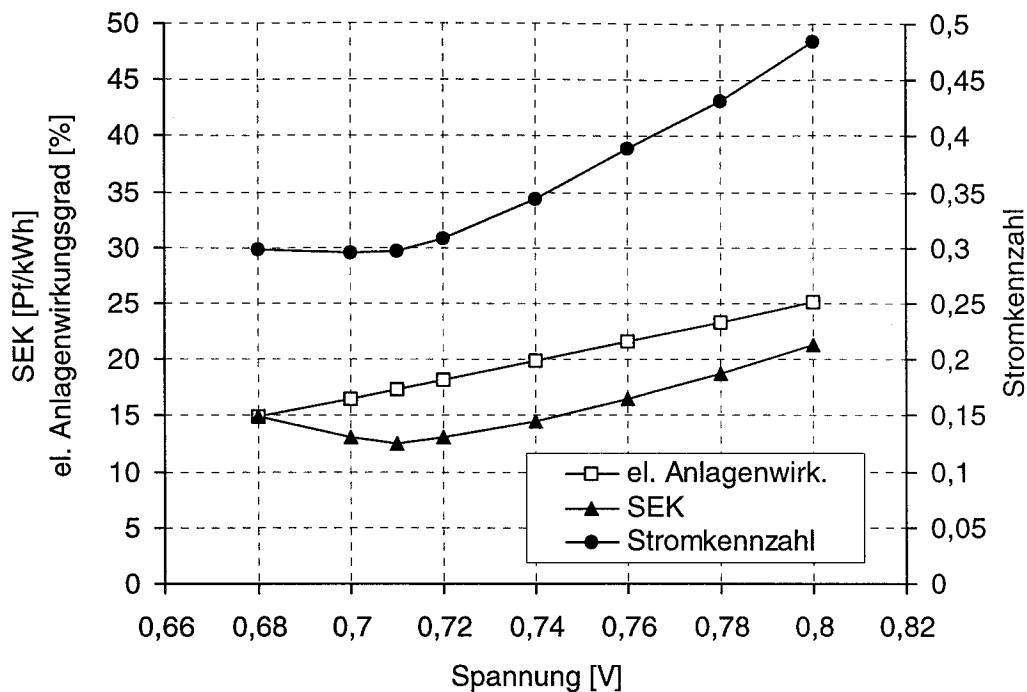


Bild 8.2: Abhängigkeit der Stromkennzahl, des el. Anlagenwirkungsgrades sowie der SEK von der Zellspannung: Verfahren mit SOFC-Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; $H_2O/C = 3$; $\lambda_{real} = 2$; SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); Cermet DS 45 (1mm); dünner Interkonnektor; Lochplatte; Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus): $750^\circ\text{C}/760^\circ\text{C}$

Bei konstantem Vorreformierungsgrad und verringerter reaktiver Zellkühlung bedeutet ein überproportionales Ansteigen der benötigten Erdgasmenge, daß vermehrt Abwärme auf hohem Temperaturniveau für die Vorreformierung zur Verfügung gestellt werden muß, die somit dem Prozeß nicht mehr als Nutzwärme entzogen werden kann. Die produzierte elektrische Leistung nimmt bei einer Spannungserniedrigung stärker zu als die, auf Grund des anlageninternen Mehrverbrauchs von Hochtemperaturwärme, auskoppelbare Hochtemperaturwärme. Dies führt wie in Bild 8.2 dargestellt ab ca. 0,71 V zu einer Zunahme der Stromkennzahl.

In dem variierten Bereich der Zellspannung erreichen die SEK bei einer Spannung von 0,71 V den mit 12,5 Pf/kWh geringsten Wert. Generell läßt sich durch Bild 8.2 bestätigen, daß eine Abnahme (Zunahme) der Stromkennzahl zu sinkenden (steigenden) SEK führt, da HT-Wärme als wertvolles Nebenprodukt des BHKW's gewertet wird.

Wird für die SOFC mit der 1 mm dicken Anode DS 45 anstelle einer Betriebsspannung von 0,74 V eine Spannung von 0,71 V gewählt, so lassen sich die SEK von 14,5 Pf/kWh auf 12,5 Pf/kWh reduzieren (Tabelle 8.6). Insgesamt nimmt die

produzierte elektrische Anlagenleistung von 200 kW auf 225 kW zu. Durch die geänderte Betriebsbedingung reduziert sich der elektrische Anlagenwirkungsgrad von 20 auf 17% und die Stromkennzahl von 0,34 auf 0,3, d.h. die Wärmeproduktion nimmt zu. Das Temperaturniveau der Brennstoffzelle wird angehoben, wobei die minimale Feststofftemperatur deutlich von 720°C auf 730°C ansteigt. Die Zunahme ist durch den Anstieg der Stromdichte von 3570 A/m² auf 4260 A/m² zu erklären.

Tabelle 8.6: Kenndaten des SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung bei optimaler Zellspannung (0,71 V)

Stack- bzw. Anlagenparameter		0,74 V	0,71 V
Stack	Stromdichte [A/m ²]	3570	4260
	Feststofftemp.: Min/Max [°C], Δ: Max-Min [°C]	720/765 50	730/770 40
	Brenngasnutzung [%]	31	29
Anlage	Stromkennzahl	0,34	0,3
	El. Anlagenwirkungsgrad [%]	20	17
	Gesamt-Anlagenwirkungsgrad [%]	77	76
	SEK [Pf/kWh]	14,5	12,5

8.2.3 Variation des Druckes

Wie in Bild 8.3 dargestellt, führt eine Anhebung des SOFC-Betriebsdruckes von 1,2 bar auf 2 bar bei konstanter Zellspannung (0,74 V) zu einer Steigerung der Stromdichte von 3570 A/m² auf 3690 A/m². Gleichzeitig steigt bei einer konstanten Luftzahl ($\lambda_{\text{real}} = 2$) der elektrische Eigenbedarf des Luftgebläses von 6,1 auf 21,4 kW. Die Steigerung der elektrischen Bruttoleistung des Zellstapels um 7 kW vermag den notwendigen Mehraufwand der Luftkompression nicht zu kompensieren.

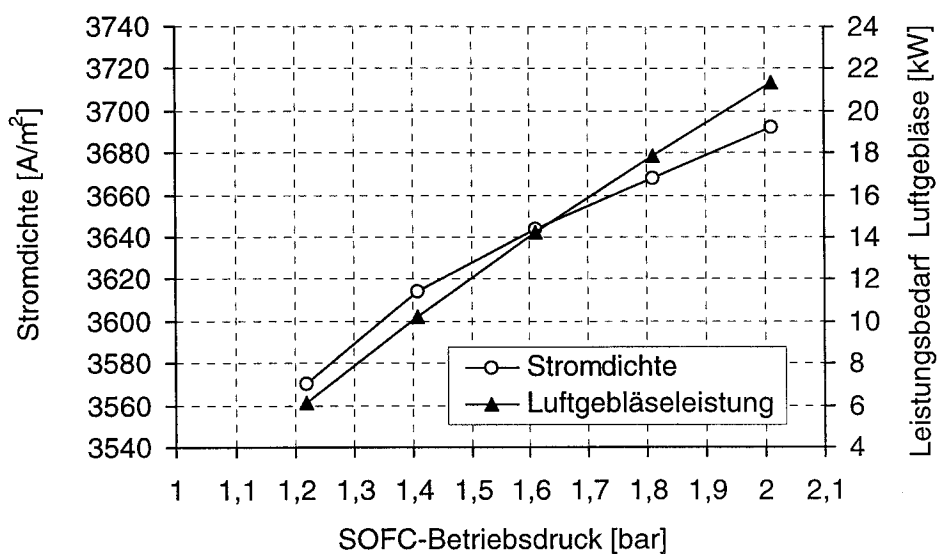


Bild 8.3: Abhängigkeit der Stromdichte und der Leistung des Luftgebläses von dem SOFC-Betriebsdruck: Verfahren mit SOFC-Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; H₂O/C = 3; $\lambda_{\text{real}} = 2$, SOFC: 2100 Zellen (20 x 20 cm²); Cermet DS 45 (1mm); dünner Interkonnektor; Lochplatte; Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus): 750°C/760°C

Als Folge des mit zunehmendem Druck erhöhten elektrischen Eigenverbrauchs nimmt die produzierte Nettogleistung von 200 auf 188 kW ab. Wie in Bild 8.4 ersichtlich, reduziert sich der elektrische Anlagenwirkungsgrad linear von 19,8 auf 18,8%. Ferner bewirkt die Anhebung des Druckes eine Erhöhung der thermischen Leistung von 578 auf 591 kW. Dies tritt auf, da sich die Temperatur der aus dem Gebläse austretenden Luft von 53 auf 121°C erhöht und somit der Wärmebedarf des Luftvorwärmers zur Aufheizung der Frischluft auf die SOFC-Eintrittstemperatur reduziert wird. Ein Absinken

der elektrischen und eine Zunahme der thermischen Anlagenleistung bewirkt eine Abnahme der Stromkennzahl von 0,34 auf 0,32.

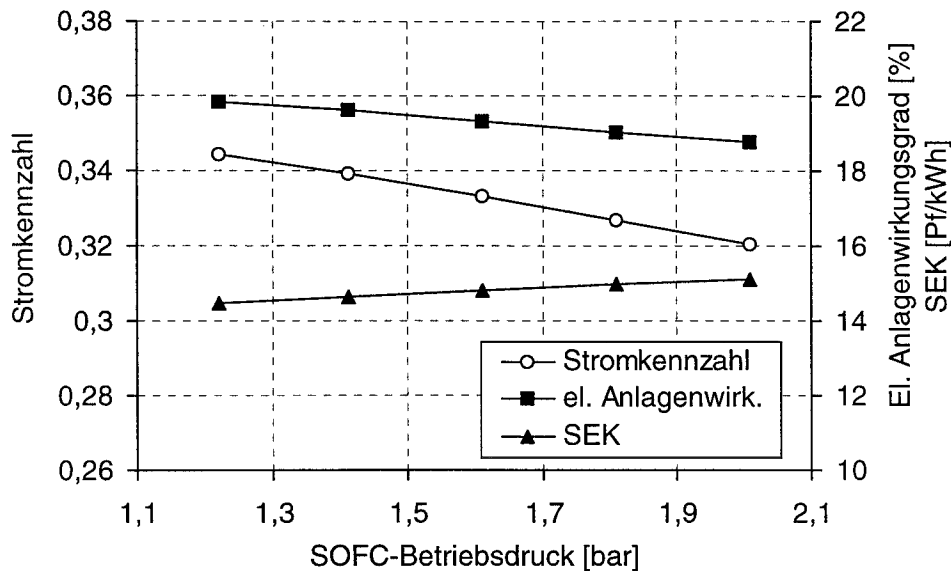


Bild 8.4: Abhängigkeit der Stromkennzahl, des el. Anlagenwirkungsgrades sowie der SEK von dem SOFC-Betriebsdruck: Verfahren mit SOFC-Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; $H_2O/C = 3$; $\lambda_{real} = 2$, SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); Cermet DS 45 (1mm); dünner Interkonnektor; Lochplatte; Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus): $750^\circ\text{C}/760^\circ\text{C}$

Unter Kostengesichtspunkten ist von einer Druckerhöhung abzusehen, da die geringere Stromproduktion nicht durch die vermehrte Wärmeauskopplung kompensiert werden kann. Die Stromerzeugungskosten steigen von 14,5 Pf/kWh bei einem Betriebsdruck von 1,2 bar auf 15,1 Pf/kWh bei einem Betriebsdruck von 2 bar.

8.2.4 Variation der Stack-Eintrittstemperatur der Betriebsmittel

Eine Erhöhung der Eintrittstemperatur der Betriebsmittel von 690°C auf 790°C bewirkt eine Zunahme der Stromdichte von 2520 A/m^2 auf 4180 A/m^2 (Bild 8.5). Um die Temperaturerhöhung der Betriebsmittel in der SOFC auf jeweils 10°C zu begrenzen, wird zur Reaktivkühlung die Erdgasmenge verändert.

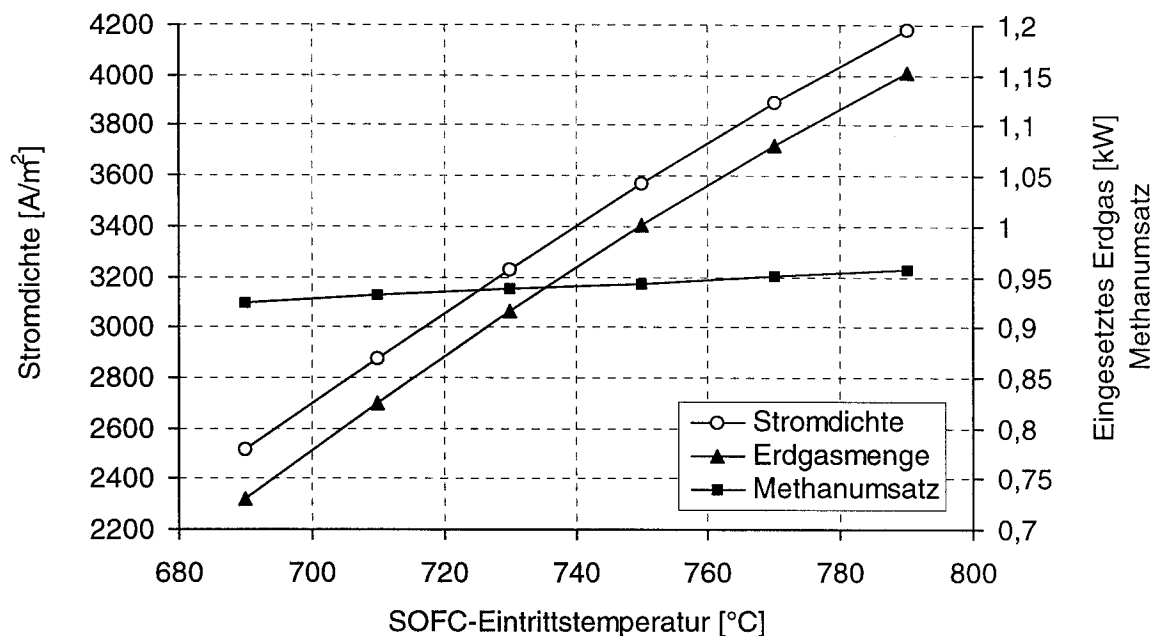


Bild 8.5: Abhängigkeit der Stromdichte, des eingesetzten Erdgases sowie des Methanumsatzes in der SOFC von der Eintrittstemperatur der Betriebsmittel:
 Verfahren mit SOFC-Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; $H_2O/C = 3$; $\lambda_{real} = 2$, SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); Cermet DS 45 (1mm); dünner Interkonnektor; Lochplatte; Betriebsmitteltemp. (Ein-Aus): 10°C

Im Gegensatz zum überproportionalen Anstieg der eingesetzten Erdgasmenge im Falle einer Erniedrigung der Zellspannung (Bild 8.1), verläuft der Graph der Stromdichte proportional zum Graphen der eingesetzten Erdgasmenge (Bild 8.5). Dies ist darauf zurückzuführen, daß eine konvektive Zellkühlung, wie im Fall einer Spannungserniedrigung, durch den Brenngasstrom nicht stattfindet. Der reaktive Zellkühlungsmechanismus wird beibehalten. Wegen der bei erhöhter Temperatur größeren Reaktionsgeschwindigkeit nimmt der Methanumsatz mit steigender Stromdichte von 92,4 bei 690°C auf 95,7 bei 790°C zu.

Positiv wirkt sich eine Temperaturerhöhung auf die Stromerzeugungskosten aus (Bild 8.6). Insgesamt verringern sich die SEK von 19,7 Pf/kWh bei 690°C auf 12,7 Pf/kWh bei 790°C . Die verbesserte Elektrochemie führt zu einem Anstieg des elektrischen Anlagenwirkungsgrades von 19 auf 20% und der Stromkennzahl von 0,33 auf 0,35.

Bei der Berechnung der SEK gemäß der Formel $SEK = (\text{Aufwendungen} - \text{Wärmeerlöse}) / \text{Nettoanlagenleistung}$ nimmt durch die Temperaturanhebung die

elektrischen Nettoleistung stark zu, wohingegen die Zählerdifferenz nur leicht ansteigt. Die durch den Anstieg der Kapitalkosten um 21.000 DM/a und der Brennstoffkosten um 96.000 DM/a gestiegenen Aufwendungen werden fast vollständig durch die Zunahme der Wärmeerlöse (106.000 DM/a) kompensiert. Im Gegensatz zur konvektiven Luftkühlung wirkt sich die bei Zunahme der Stromdichte verstärkte Abwärmeproduktion und der gestiegenen Kühlmittelbedarf somit nicht nachteilig auf die SEK aus. Bei einer Luftkühlung bleiben die Wärmeerlöse konstant und der elektrische Verbrauch des Kompressors vermindert die gestiegene Bruttoleistung der SOFC.

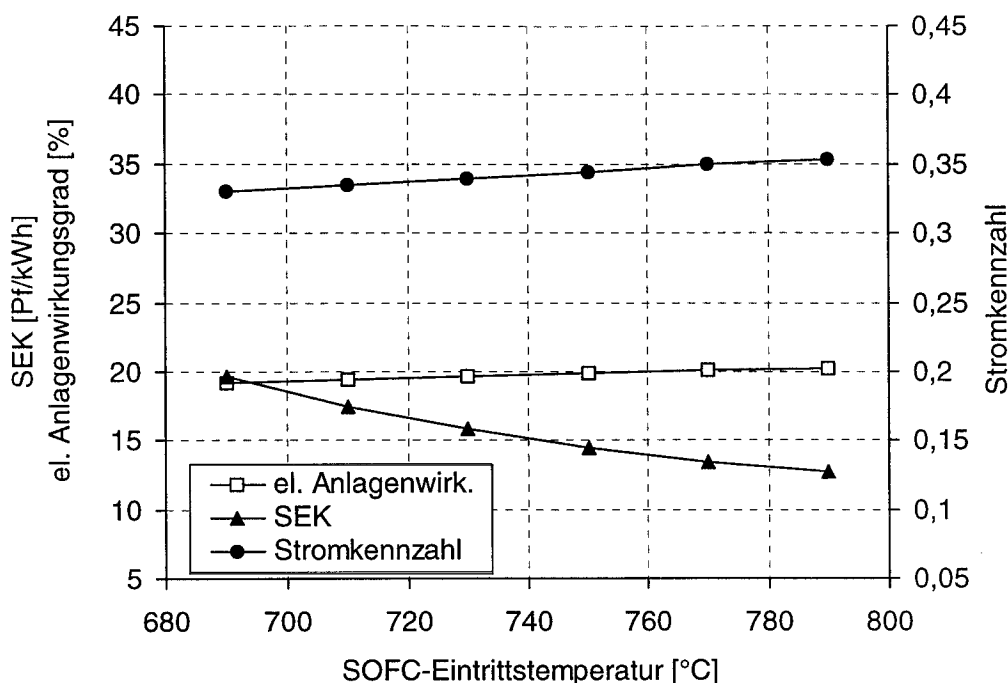


Bild 8.6: Abhängigkeit der Stromkennzahl, des el. Anlagenwirkungsgrades sowie der SEK von der SOFC-Eintrittstemperatur der Betriebsmittel: Verfahren mit SOFC-Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; $H_2O/C = 3$; $\lambda_{real} = 2$, SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); Cermet DS 45 (1mm); dünner Interkonnektor; Lochplatte; Betriebsmitteltemp. (Ein-Aus): 10°C

Im Gegensatz zur konvektiven Kühlungsmethode mit Luft muß hier kein Temperaturhub von 700 auf 800°C in Kauf genommen werden, um die elektrochemische Abwärme der Brennstoffzelle zu entziehen. Dementsprechend ist es denkbar, die SOFC mit einer Eintrittstemperatur der Betriebsmittel von 790°C , nahe einer maximal zulässigen Betriebstemperatur (hier: 800°C), die durch die Hitzebeständigkeit des metallischen Interkonnektors und der Zellgefügeanordnung bestimmt wird, in die SOFC zu leiten. Durch diese Maßnahme wird die Stromdichte von 3570 auf 4180 A/m^2 erhöht, da der

zulässige Temperaturbereich besser ausgenutzt wird. Eine abschließende Übersicht wesentlicher Kenndaten-Änderungen, die sich durch eine Änderung der Eintrittstemperatur der Betriebsmittel von 750°C auf 790°C ergibt, liefert Tabelle 8.7.

Tabelle 8.7: Kenndaten des SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung bei optimaler Betriebsmittel-Eintrittstemperatur (790°C)

Stack- bzw. Anlagenparameter		750°C	790°C
Stack	Stromdichte [A/m^2]	3570	4180
	Feststofftemp.: Min/Max [$^{\circ}\text{C}$], Δ : Max-Min [$^{\circ}\text{C}$]	720/765 45	755/800 45
Anlage	Brenngasnutzung [%]	31	32
	Stromkennzahl	0,34	0,35
	El. Anlagenwirkungsgrad [%]	0,2	0,2
	Ges.-Anlagenwirkungsgrad [%]	77	77
	SEK [Pf/kWh]	14,5	12,7

Wie aus Tabelle 8.7 ersichtlich, beträgt im Falle einer Eintrittstemperatur von 790°C die maximale Zelltemperatur 800°C. Diese Maximaltemperatur kann natürlich auch bei einer Eintrittstemperatur von 750°C durch eine Erhöhung der Aufheizspanne der Betriebsmittel von bisher 10 auf 50°C erreicht werden. Dies führt jedoch auf Grund des größeren Anteils an konvektiver Kühlung (Kapitel 3.4.1) zu erhöhten Feststofftemperaturdifferenzen und wird deswegen hier nur kurz erwähnt. In diesem Fall steigt die Stromdichte von 3570 auf 3760 A/m^2 . Der Gesamt-Anlagenwirkungsgrad beträgt weiterhin 77%, die Stromerzeugungskosten betragen 14,9 Pf/kWh und der maximale Temperaturunterschied errechnet sich zu 69°C. Durch die Vergrößerung des Temperaturhubes wird wesentlich weniger Methan für die interne Zellkühlung benötigt, dementsprechend steigt die Stromkennzahl von 0,34 auf 0,43.

8.3 Einfluß der Lochplatte

In Kapitel 3.4.3 wurde für den Anodencermet NZ 40 ein linear über die Anodenlänge zunehmender Perforierungsgrad der Lochplatte (x/x_{ges}) festgelegt, wobei x_{ges} die gesamte Anodenlänge bezeichnet. Im Rahmen der Verfahrenssimulation ist die Fragestellung von Interesse, ob auf eine Anodenbedeckung verzichtet werden kann bzw. wie im Hinblick auf minimale Stromerzeugungskosten der optimale Perforierungsverlauf aussieht.

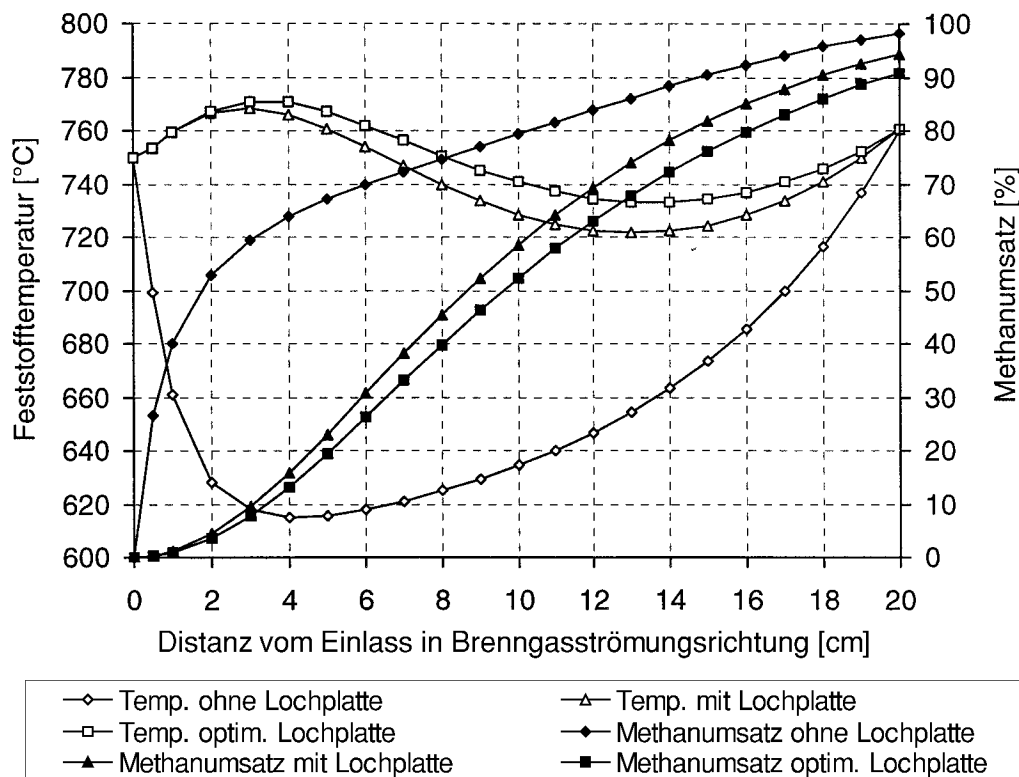


Bild 8.7: Temperaturverteilung und Methanumsatz in der SOFC in Abhängigkeit von der Brenngasauflänge: Verfahren mit SOFC-Reaktivkühlung: Vorref.: 30%; $H_2O/C = 3$; $\lambda_{\text{real}} = 2$, SOFC: 2100 Zellen ($20 \times 20 \text{ cm}^2$); Cermet DS 45 (1mm); dünner Interkonnektor; Lochplatte; Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus): 750°C/760°C

Ohne eine Lochplatte verursacht die Schnelligkeit der Methan-Dampf Reformierung ein starkes Absinken des Methangehaltes und der Feststofftemperatur im Eintrittsbereich der SOFC (Bild 8.7). Die minimale Feststofftemperatur wird nach einer Lauflänge von 4 cm der insgesamt 20 cm langen Anode erreicht und beträgt 615°C. Wird hingegen eine Lochplatte eingesetzt, so läßt sich das Auskühlen signifikant vermindern, für den

Perforierungsverlauf x/x_{ges} wird eine minimale Temperatur von 720°C bei einer Lauflänge von 13 cm ermittelt. Die Methanumsetzung wird deutlich in das Innere der Zelle verlagert, erkennbar an dem im Vergleich zur nicht maskierten Anode eher linearen graphischen Verlauf des Methanumsatzes.

Wird das Design der Lochplatte dahingehend geändert, daß die in Brenngasströmungsrichtung lineare Zunahme des Perforierungsgrades von x/x_{ges} auf $0,8 \cdot x/x_{\text{ges}}$ abgeschwächt wird, lassen sich die SEK von 14,5 Pf/kWh auf 13,7 Pf/kWh senken. Es ergibt sich ein Strom/Wärmeverhältnis von 0,32. Dadurch daß die Fläche der Durchtrittsöffnungen abnimmt, ist weniger katalytisch aktives Anodenmaterial für die Reformierung zugänglich, was zu einer Abnahme des umgesetzten Methans von 94 auf 90% führt. Wird die Lochgröße bzw. deren Anzahl weiterhin gesenkt ($0,6 \cdot x/x_{\text{ges}}$), ist zusätzliche thermische Energie für die Vorreformierung des innerhalb der Brennstoffzelle nicht umgesetzten Methans aufzubringen (s. auch Kapitel 8.2.2). Als Folge sinkt der thermische und damit der Gesamt-Anlagenwirkungsgrad von 77 auf 69%. Diese Wirkungsgradeinbuße verursacht steigende SEK.

Tabelle 8.8: Kenndaten eines SOFC-BHKW's mit Reaktivkühlung, Variation des Lochplatten-Perforierungsgrades

Perforierungsgrad der Lochplatte		Ohne Lochplatte	x/x_{ges}	$0,8 \cdot x/x_{\text{ges}}$	$0,6 \cdot x/x_{\text{ges}}$
Stack	Stromdichte [A/m^2]	2220	3570	3694	3805
	Feststofftemp.: Min/Max [$^{\circ}\text{C}$], Δ : Max.-Min. [$^{\circ}\text{C}$]	615/760 145	720/765 45	735/770 35	750/775 25
	Methanumsatz [%]	98	94	90	82
Anlage	Brenngasnutzung [%]	33	31	30	27
	Stromkennzahl	0,37	0,34	0,32	0,33
	El. Anlagenwirkungsgrad [%]	21	20	19	17
	Ges.-Anlagenwirkungsgrad [%]	77	77	77	69
	SEK [Pf/kWh]	22,7	14,5	13,7	15,7

8.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird darauf hingewiesen, daß es sich bei dem SOFC-BHKW mit interner Überschuß-Reformierung um eine Verfahrensvariante handelt, die bei einer Stromkennzahl von 0,3-0,35 auf Kunden angewiesen ist, die neben elektrischem Strom vermehrt thermische Energie, vorzugsweise auf hohem Temperaturniveau (200-

1200°C), benötigen. Ein wesentlicher wirtschaftlicher Parameter, der die Höhe der SEK beeinflusst, ist die Höhe der zu erzielenden Wärmegutschrift und die des Erdgaspreises. Werden beispielsweise anstelle einer Wärmegutschrift von 7 lediglich 6,3 Pf/kWh angesetzt, erhöhen sich die SEK von 16,6 Pf/kWh um 12,3%. Um die SEK nachhaltig zu senken, bietet sich eine Modifikation der Substratanode an. Wird die Anodendicke von 1,4 mm auf 1 mm herabgesetzt und darüber hinaus das Anodencermet NZ 40 durch das Cermet DS 45 ersetzt, ist eine nachhaltige Reduktion der SEK um 13% auf 14,5 Pf/kWh möglich.

Durch eine Variation der Stackbetriebsparameter sind weitere Kostensenkungspotentiale erkennbar. Wird die Betriebsspannung des Zellstapels von 0,74 auf 0,71 V erniedrigt, lassen sich die SEK nochmals um 14% auf 12,5 Pf/kWh reduzieren. Ein vergleichbares Kostensenkungspotential bietet die Anhebung der Eintrittstemperatur der Betriebsmittel von 750 auf 790°C. Ferner wird gezeigt, daß mit einer Feinabstimmung des Perforierungsverlaufes der Lochplatte ein kostensenkender Effekt von 5,5% erzielt werden kann.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Für eine erste Markteinführung der planaren SOFC als BHKW ist es von Bedeutung, die Vorteile der SOFC mit den Kundenbedürfnissen in Einklang zu bringen. Dabei sind sowohl die Merkmale konkurrierender Motor-BHKW's als auch anderer Brennstoffzellen-BHKW's mit zu berücksichtigen.

Ein großes Anwendungspotential einer dezentralen BHKW-Technik besteht für Nutzer, die ein jährliches Strom zu Wärmeverhältnis von 0,2-0,6 und die Bereitstellung von Wärme auf einem Temperaturniveau zwischen 200 und 1200°C fordern. Die Berücksichtigung dieser Kundenspezifika ist bei der Entwicklung von SOFC-BHKW's zu beachten. Nach Möglichkeit sollte das zukünftige SOFC-BHKW so flexibel sein, daß es nicht auf eine bestimmte Stromkennzahl beschränkt ist und die Auskopplung von Wärme auf einem festen Temperaturniveau erlaubt, sondern vor Ort auf die Bedürfnisse des Kunden eingestellt werden kann.

Die planare SOFC-Technik befindet sich in einem Entwicklungsstadium, das noch intensiven Forschungsbedarf beim Stackdesign und bei den Anlagenkonzepten aufweist. Die vorliegende Arbeit zeigt sehr deutlich die Wechselwirkung von Stackdesign und Anlagenentwicklung.

Ein wesentliches Problem liegt darin, daß innerhalb der Brennstoffzelle thermomechanische Spannungen zu einem Materialversagen führen können. Eine wesentliche Ursache dieser thermomechanischen Spannungen ist die inhomogene Temperaturverteilung innerhalb des Feststoffes der SOFC. Dies kommt besonders dann zum Tragen, wenn ein Betrieb mit interner Reformierung angestrebt wird, d.h. die relativ schnell ablaufende Methan-Dampf Reformierung innerhalb der Zelle an bzw. in dem Anodencermet erfolgt.

In dieser Arbeit werden zwei Verbesserungsvorschläge zum Stackdesign gemacht:

1. Um die Methan-Dampf Reformierung gleichmäßig über die Anode ablaufen zu lassen, sind mehrere Strategien denkbar. Unter anderem führt die Absenkung der Betriebstemperatur beim Jülicher Substratkonzept bereits zu einer besseren Anpassung der Reformierungsgeschwindigkeit an die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion. Als zusätzliche Maßnahme wird vorgeschlagen, die Anodenoberfläche mit einem perforierten Brenngasdosierer zu versehen. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um eine dünne Lochplatte, deren Durchtrittsöffnungen in Brenngasströmungsrichtung linear zunehmen.
2. Neben dieser aktiven Maßnahme zur Temperaturregulierung ist es auch denkbar, die Auswirkungen der ungleichmäßigen Temperaturverteilung, das heißt eventuell auftretende unzulässige thermomechanische Spannungen, durch den Einsatz alternativer Interkonnektoren abzubauen. Aus diesem Grund wird der Einsatz eines

modularen, flexiblen Interkonnektors vorgeschlagen, der sich den Unebenheiten der Elektroden-Elektrolyt-Einheit anpasst.

Neben diesem stackspezifischen Problem ist es von wirtschaftlichem Interesse, die hohe Luftmenge eines BHKW's, die zur Kühlung der Brennstoffzelle notwendig ist, zu senken. Typischerweise werden insgesamt 30% der Stromerzeugungskosten durch die Investitionskosten des Luftverdichters und Luftvorwärmers sowie durch den elektrischen Eigenverbrauch des Luftverdichters verursacht.

Mit dem Ziel die Kühlluftmenge zu senken, werden in dieser Arbeit zwei Kühlungstechniken entwickelt und deren Machbarkeit im Rahmen von Zell- und Anlagensimulationen analysiert.

1. Vorgeschlagen wird die Kühlungsalternative, den Zellstack per Wärmestrahlung an extern angeordnete Platten- oder Rohrverdampfer zu kühlen.
2. Ausgehend von der internen Methan-Dampf Reformierung, die bereits einen Teil der elektrochemischen Verlustwärme aufnimmt, wurde das Potential dieses Kühlkonzeptes vollständig ausgenutzt. Durch eine interne Reformierung im Überschuß kann die Endothermie der Reaktion zur vollständigen Zellkühlung beitragen.

Durch den Wechsel vom konvektiv gekühlten zum per Strahlung oder reaktiv gekühlten Zellstapel wird die Luftzahl entscheidend gesenkt.

In SOFC-Detailsimulationen eines um diese Kühlungstechniken erweiterten FORTRAN-Simulationsprogrammes wird gezeigt, daß eine Begrenzung der Luftzahl von 6 auf 2 vorgenommen werden kann und dies gegenüber einer luftgekühlten SOFC zu einer Erhöhung der elektrischen Bruttoleistung von etwa 10% führt. Weiterer Vorteil dieser alternativen Kühlungstechnik ist die Homogenisierung der Temperaturverteilung, da nun ein starker Anstieg der Lufttemperatur vermieden wird.

Als Vergleichszelle dient eine luftgekühlte SOFC mit einem aus Kostengründen dünnen Interkonnektor, die bei einer Feststoff-Temperaturdifferenz von etwa 120°C einen maximalen Temperaturgradienten von 0,9°C/mm aufweist. Die Differenz der Feststofftemperaturen wird im Falle der Strahlungskühlung auf etwa 20°C und im Fall der Reaktivkühlung auf ca. 10°C gesenkt. Der maximale Temperaturgradient nimmt bei der Kühlung durch Wärmeabstrahlung auf 0,7°C/mm und bei der internen Überschuß-Reformierung unter Verwendung einer Lochplatte auf 0,2°C/mm ab.

Zur technischen Realisierung der Vorteile der alternativen Kühlungstechniken sind besondere konstruktive Vorkehrungen am Zellstapel vorzunehmen.

1. Die Wärmeabfuhr an extern angeordnete Verdampfer verlangt nach dicken, metallischen Interkonnektoren, um eine ausreichend hohe Wärmeleitung zu erzielen, und nach hinreichend schmalen Zellen, an deren Längsseiten die Verdampfer platziert sind. Vorteilhaft erweist sich ein Zelldesign mit einem Zellquerschnitt von $10 \times 20 \text{ cm}^2$ und einer metallischen Bipolaren Platte mit einer Mindestdicke von 2 mm zwischen Anoden- und Kathodengaskanal.

2. Die Überschuß-Reformierung kann nur dann realisiert werden, wenn es gelingt, die Methan-Umsetzungsgeschwindigkeit im Eintrittsbereich der SOFC abzubremesen. Aus diesem Grund wird eine Brenngas-Beaufschlagung der Anode mittels einer Lochplatte vorgeschlagen.

Aufbauend auf der SOFC-Detailmodellierung des Zellstapels werden in Verfahrenssimulationen mit dem Simulationsprogramm PRO/II die alternativ gekühlten Zellstapel mit den peripheren Anlagenkomponenten verschaltet.

Wesentliche Neuerung der Fließbildmodellierung ist die Abbildung der SOFC des Jülicher Substratkonzeptes durch ein übersichtliches, eindimensionales Brennstoffzellenmodul. Damit kann die Strom-Spannungs-Kennlinie je nach Betriebsbedingung der jeweiligen Verfahrenssituation berechnet werden. Ein ebenfalls in PRO/II integriertes Kostenmodell, basierend auf der Ermittlung der Investitionskosten der Hauptkomponenten unter Berücksichtigung der Betriebsdaten, erlaubt in einer Gegenüberstellung von Aufwendungen und Erlösen eine Berechnung der Stromerzeugungskosten. In den Berechnungen wird von einer Kleinserienfertigung von insgesamt 100.000 Zellen/a und von einer garantierten Lebensdauer der Stacks von 40.000 h ausgegangen.

Eine Bewertung der unterschiedlichen Verfahren erfolgt anhand folgender Kriterien:

- Homogenisierung der Temperaturverteilung in der Zelle
- Senkung der Stromerzeugungskosten
- Berücksichtigung der Kundenbedürfnisse

Die beiden hier vorgeschlagenen Verfahrensvarianten werden mit einem Referenzverfahren verglichen. Der bereits bekannte Verfahrensvorschlag „Geringe Frischluftmenge mittels Kathodengaskreislauf“ wird hierbei ebenfalls berücksichtigt. Als Referenzverfahren dient die konvektive Luftkühlung der SOFC ohne Kathodengaskreislauf.

Ein Vergleich der drei Verfahrensalternativen zeigt, daß die Option mit Reformierung von Methan im Überschuß außerordentlich vorteilhaft ist. In einem Temperaturbereich von 200 bis 1200°C kann variabel Abwärme zur Verfügung gestellt werden, wobei die Stromkennzahl 0,3 beträgt:

- Die maximalen Temperaturgradienten des Feststoffes werden von 0,9 auf 0,6°C/mm gesenkt, die Feststoff-Temperaturdifferenz läßt sich von 130 auf 40°C reduzieren.
- Durch die Verringerung der realen Luftzahl auf 2 und durch die Bereitstellung von höherwertiger Wärme, die exemplarisch bei 700°C mit 7 Pf/kWh_{th} anstelle von 4 Pf/kWh_{th} bei 90°C des Standardverfahrens bewertet wird, lassen sich die SEK von 29 Pf/kWh um 43% auf 17 Pf/kWh senken.

Sollte sich die interne Reformierung von Methan im Überschuß im Langzeitbetrieb einer Anlage als problematisch erweisen, z.B. aus Gründen einer im Laufe der

Standzeit zunehmenden internen Rußbildung, so wird als weitere Option die Kühlungsvariante mit einer Wärmeabfuhr per Strahlung vorgeschlagen. Deren Vorteil liegt darin, selbst bei vollständiger externer Vorreformierung, die SEK von 29 Pf/kWh auf 24 Pf/kWh senken zu können.

Für das favorisierte Verfahren wurden weitere Kostensenkungspotentiale untersucht. Durch den Einsatz der 1 mm dicken Substratanode DS 45 anstelle des Standardcermets NZ 40 (1,4 mm) lassen sich die SEK nochmals von 17 Pf/kWh auf etwa 15 Pf/kWh senken. Dieser Effekt kommt durch die Einsparung von Material und die geänderte strukturelle Beschaffenheit der Anode zustande.

Ausgehend von einer planaren SOFC mit dem Cermet DS 45 läßt sich durch eine Variation der Betriebsparameter (Temperatur, Spannung, Druck) ein weiteres Kostensenkungspotential aufzeigen. Wird die Betriebsspannung beispielsweise von 0,74 auf 0,71 V gesenkt, gehen die SEK von 15 auf 12,5 Pf/kWh zurück.

Tabelle 9.1: Stack- und Anlagenmerkmale von SOFC-BHKW's mit luftgekühlter und reaktivgekühlter Zelle: Vorref.: 30%; SOFC: 20 x 20 cm²; U = 0,74 V; dünner, metallischer Interkonnektor

Stack- bzw. Anlagenmerkmal		Luftkühlung	Reaktivkühlung
Stack	Cermet	NZ 40 (1,4 mm)	DS 45 (1mm)
	Lochplatte	nein	ja
	Spannung [V]	0,74	0,71
	Stromdichte [mA/cm ²]	300	426
	Feststofftemp.: Min/Max [°C]; ΔT [°C]	670/800 (130)	730/770 (40)
	Betriebsmitteltemp. (Ein/Aus) [°C]	700/800	750/760
Anlage	el. Nettoleistung [kW]	200	225
	Brenngasnutzung [%]	80	29
	Luftzahl	7,4	2
	Stromkennzahl	2,4	0,3
	Temperaturniveau der Abwärme [°C]	90°C	700°C
	El. Anlagenwirkungsgrad [%]	47	17
	Gesamt-Anlagenwirkungsgrad [%]	66	76
	SEK [Pf/kWh]	29,3	12,5

Zur abschließenden Übersicht planarer SOFC-BHKW's dient Tabelle 9.1. Darin wird das aussichtsreichste der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren dem Standardverfahren gegenübergestellt.

Insgesamt werden die Stromerzeugungskosten somit um etwa die Hälfte gesenkt und liegen mit 12,5 Pf/kWh in einem Bereich, der heutzutage von Motor-BHKW's erreicht wird. Eine begrenzte Stromkennzahl-Variation ist über eine Änderung der Zellspannung möglich. Wird die Zellspannung auf 0,8 V angehoben, resultiert daraus eine Stromkennzahl von 0,5, die SEK steigen jedoch auf 21 Pf/kWh. Soll darüber hinaus die Stromkennzahl angehoben werden, so kann dies z.B. durch Erhöhung der Aufheizspanne der anoden- und kathodenseitigen Gase erfolgen, die in dieser Arbeit lediglich 10°C beträgt.

In Folgearbeiten sollte als nächster Schritt eine experimentelle Verifizierung erfolgen:

- Die technische Machbarkeit einer planaren SOFC, betrieben mit interner Reformierung im Methan-Überschuß, ist zu demonstrieren. Dabei wird zur Vermeidung thermomechanischer Spannungen sowohl der Einsatz eines Folieninterkonnektors als auch eines perforierten anodenseitigen Brenngasdosierers vorgeschlagen.
- Inwieweit eine interne Reformierung ohne Rußbildung sicher über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden kann, ist durch Langzeitversuche zu erproben.

10 Literaturverzeichnis

- [1] S.C. Singhal: Progress in tubular solid oxide fuel cells. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 6th International Symposium, 1999, pp. 39-51
- [2] G. Schiller; R. Henne; M. Lang; R. Ruckdäschel: Fabrication of thin-film SOFC by plasma spraying techniques. In: 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 July 2000, Lucerne, pp. 37-46
- [3] H.P. Buchkremer; U. Diekmann; D. Stöver: Components manufacturing and stack integration of an anode supported planar SOFC system. In: 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 1996, pp. 221-227
- [4] R. Bolden; K. Föger; T. Pham: Towards the development of a 25 kW planar SOFC system. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 6th International Symposium, 1999, pp. 80-87
- [5] M. Pastula; R. Boersma; D. Prediger; M. Perry; A. Horvath; J. Devitt; D. Ghosh: Development of low temperature SOFC systems for remote power applications. In: : 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 July 2000, Lucerne, pp. 123-132
- [6] A. Khandkar; S. Elangovan; J. Hartvigsen: Status & progress in SOFCo's planar SOFC development. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 6th International Symposium, 1999, pp. 88-94
- [7] L.G.J. de Haart; T. Hauber; K. Mayer; U. Stimming: Electrochemical performance of an anode supported planar SOFC system. In: 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 1996, pp. 229-235
- [8] D. Stöver; U. Diekmann; U. Flesch; H. Kabs; W.J. Quadackers; F. Tietz, I.C. Vinke: Recent developments in anode supported thin film SOFC at Research Centre Jülich. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 6th International Symposium, 1999, pp. 812-821
- [9] P. Batfalsky; H.P. Buchkremer; D. Froning; F. Meschke; H. Nabielek; R.W. Steinbrech; F. Titz: Operation and analysis of planar SOFC stacks. In: The 3rd International Fuel Cell Conference, proceedings, 1999, pp. 349-352
- [10] U. Birnbaum; E. Riensche; U. Stimming: Optimization of small SOFC plants with flexible power/heat ratios and their future application. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 5th International Symposium, 1997, pp. 112-123

- [11] Sabine König: Hemmnisse und Handlungsempfehlungen für den Markteinstieg der Brennstoffzellentechnik. In: VIK Berichte, Nr. 214, Brennstoffzellen, 1999, S. 93-99
- [12] J. Nitsch; H. Dienhart; M. Pehnt: Ökonomische Perspektiven der Energiewandlung mit Brennstoffzellen. In: FVV, Heft 657, Brennstoffzellen-Studie, 1998, Kapitel 4
- [13] M. Zachlod: Chancen der Brennstoffzelle nach Anwendungsbereichen. In: VIK Berichte, Nr. 214, Brennstoffzellen, 1999, S. 87-92
- [14] M. Gailfuß: Stand der BHKW-Technologie. In: BWK, Band 50, 1998, S. 40-43
- [15] G. Menzler: Anforderungen der Industrie an die Kraft-Wärme-Kopplung. In: VIK Berichte, Nr. 214, Brennstoffzellen, 1999, S. 77-82
- [16] P. Berger: Direkt-Brennstoff-Zelle (DBZ) auf der Basis der MCFC-Technologie. In: VIK Berichte, Nr. 214, Brennstoffzellen, 1999, S. 43-48
- [17] M.J. Day: Solid oxide fuel cells for power generation. In: 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 July 2000, Lucerne, pp. 133-140
- [18] T. Ogiwara; H. Yakabe; M. Hishinuma; I. Yasuda: Assessment of mechanical reliability of planar SOFC's in view of selection of materials and operating conditions. In: 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 July 2000, Lucerne, pp. 193-203
- [19] H. Yakabe; T. Ogiwara; I. Yasuda; M. Hishinuma: Model calculation for planar SOFC focusing on internal stresses. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 6th International Symposium, 1999, pp. 1087-1098
- [20] S. Primdahl; M.J. Jorgensen; C. Bagger; B. Kindl: Thin anode supported SOFC. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 6th International Symposium, 1999, pp. 793-803
- [21] W.J. Quadackers; T. Malkow; J. Piron-Abellan; U. Flesch; V. Shemet; L. Singheiser: Suitability of ferritic steels for application as construction materials for SOFC interconnects. In: 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 July 2000, Lucerne, pp. 827-836
- [22] P. Vernoux; J. Guindet; M. Kleitz: Gradual internal reforming in intermediate temperature solid oxide fuel cells. In: J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 10, 1998, pp. 3487-3492
- [23] J. Meusinger; E. Riensche; U. Stimming: Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems. In: Journal of Power Sources, 71, 1998, pp. 315-320
- [24] IEA Programme on R, D&D on advanced fuel cells, ANNEX II: Modelling and evaluation of advanced solid oxide fuel cells, SOFC stack modelling, 1996

- [25] E. Achenbach; E. Riensche: Methane steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. In: Journal of Power Sources, 52, 1994, pp. 283-288
- [26] Ch. Rechenauer; E. Achenbach: Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Doktorarbeit, Jül-2752, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1993
- [27] Solid oxide fuel cells, Drittes Industrieseminar SOFC, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1996, S. 154
- [28] D. Stolten; D. Froning; L.G.J. de Haart: Modelling of planar anode-supported thin-layer SOFC stacks. In: 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 July 2000, Lucerne, pp. 347-354
- [29] R. Fellows: A novel configuration for direct internal reforming stacks. In: Journal of Power Sources, 71, 1998, pp. 281-287
- [30] F. Thom: Brennstoffzelle mit modularen, flexiblen Gasverteilerstrukturen, DE 19908989 C2
- [31] I. Drescher: Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung. Doktorarbeit, Jül-3699, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999
- [32] D. Stolten; W. Schäfer; A. Kaiser: Brenngaselektrode zur Steuerung der Brenngasreformierungskinetik in Hochtemperaturbrennstoffzellen, DE 19634085A1
- [33] K. Shigeyoshi: Internal reforming type fuel cell, JP 02040862A
- [34] T. Nakagaki; Y. Ogawa; Y. Hori; T. Hayashi; Y. Nishida: Brennstoffelement, DE 19746074A1
- [35] W. Quadakkers; F. Baumanns; H. Nickel: Metallische bipolare Platte für HT-Brennstoffzellen, DE 4410711C1
- [36] K. Murata: Fused-carbonate fuel cell, JP 59096669A
- [37] Y. Komatsu: Fuel cell, JP 61109262 A
- [38] T. Nakanishi: Molten carbonate type fuel cell, JP 62017959A
- [39] G. Unverzagt: Energetische und wirtschaftliche Optimierung von Festoxid-Brennstoffzellen-Kraftwerken. Doktorarbeit, Jül-3159, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1995
- [40] J. Meusinger; E. Riensche; U. Stimming: Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems. In: Journal of Power Sources, 71, 1998, pp. 315-320
- [41] J. Yuang; M. Rokni; B. Sunden: The development of heat transfer and gas flow modeling in the solid oxide fuel cells (SOFCs). In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 6th International Symposium, 1999, pp. 1099-1108

- [42] H. Shundou; T. Nakanashi: Energieerzeugungsmodule mit einer Festelektrolyt-Brennstoffzellenanordnung und einer Dichtanordnung sowie ein Energieerzeugungssystem, DE 4217892 C2
- [43] G. Huppmann: Gasdichtes Gehäuse für Brennstoffzellenstapel mit Montage des Brennstoffzellenstapels, DE 4339405 C1
- [44] J. Heitzer: Kühlung einer Brennstoffzelle, DE 19716438
- [45] K. Hassmann; W.K. Heidug, S. Veyo: Die festkeramische Hochtemperatur-Brennstoffzelle. In: Brennstoff Wärme Kraft, Bd. 51, Nr. 11/12, 1999, S. 40-46
- [46] Ka3, Ka5, Kb9, VDI-Wärmeatlas, 7. Auflage, 1994
- [47] F. Brandt: Wärmeübertragung in Dampferzeugern und Wärmeaustauschern, FDBR-Fachbuchreihe, Band 2, Vulkan-Verlag, 1985, S. 161-164
- [48] H.E. Vollmar; C.U. Maier; C. Nölscher; T. Merklein; M. Poppinger: Innovative concepts for the coproduction of electricity and syngas with solid oxide fuel cells. In: Journal of Power Sources, 86, 2000, pp. 90-97
- [49] R.J. Braun; S.A. Klein; D.T. Reindl: operating point analysis for solid oxide fuel cell energy systems. In: 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 10-14 July 2000, Lucerne, pp. 459-468
- [50] E. Riensche; U. Stimming; G. Unverzag: Optimization of a 200 kW SOFC cogeneration plant, Part I: variation of process parameters. In: Journal of Power Sources, 73, 1998, pp. 251-256
- [51] T.P. Chen; J.D. Wright; K. Krist: System analysis of solid oxide fuel cell unit. In: Solid oxide fuel cells, Proceedings of the 5th International Symposium, pp. 69-79
- [52] J. Terrible; G. Shahani; C. Gagliardi; W. Baade; R. Bredehoff; M. Ralston: Consider using hydrogen plants to cogenerate power needs. In: Hydrocarbon processing, December 1999, pp. 43-53
- [53] J. Xu; G.F. Froment: Methane steam reforming, methane and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. In: AIChE Journal, Vol. 35, No. 1, 1989, pp. 88-96
- [54] I. Drescher; W. Lehnert; J. Meusinger: Structural properties of SOFC anodes and reactivity. In: Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 19-20, 1998, pp. 3059-3068
- [55] W. Lehnert; J. Meusinger; F. Thom: Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes. In: Journal of Power Sources, 87, 2000, pp. 57-63
- [56] R. V. Schneider III; Joseph R. LeBlanc, Jr.: Choose optimal syngas route. In: Hydrocarbon processing, march 1992, pp. 51-57

- [57] F. Thom. Solid oxide fuel cell which operates with an excess of fuel, WO 00016423
- [58] A.L. Dicks; K.D. Pointon; A. Siddle: Intrinsic reaction kinetics of methane steam reforming on a nickel/zirconia anode. In: Journal of Power Sources, 86, 2000, pp. 523-530
- [59] A.L. Dicks; K.D. Pointon; A. Swann: The kinetics of the methane steam reforming reaction on nickel/zirconia anode. In: 3rd European Solid oxide fuel cell forum, 1998, pp. 249-264
- [60] D. Arnost; P. Schneider: Dynamic transport of multicomponent mixtures of gases in porous solids. In: The Chemical Engineering Journal, 57, 1995, pp. 91-99
- [61] M. Schembra; J. Schulze: Schätzung der Investitionskosten bei der Prozeßentwicklung. In: Chem.-Ing.-Tech., 65, Nr. 1, 1993, S. 41-47
- [62] O. Böhme; F.U. Leidich; H. Wendt: Projektierung von Brennstoffzellen-Kraftwerken der Carbonatschmelzen-Technik. In: Chem.-Ing.-Tech., 65, Nr. 1, 1993, S. 89-92
- [63] F. Helfrich; W. Schubert: Ermittlung von Investitionskosten, Einfluß auf die Wirtschaftlichkeitsrechnung. In: Chem.-Ing.-Tech., 45, Nr. 13, 1973, S. 891-897
- [64] A. Heiming; G. Wissmann: PAFC: Erfahrungen aus dem Betrieb mit 200 kW-Anlagen. In: VIK Berichte, Nr. 214 Brennstoffzellen, 1999, S. 29-36
- [65] R. Jablonski: Wirtschaftlichkeit. In: VIK Berichte, Nr. 214 Brennstoffzellen, 1999, S. 83-86
- [66] F. Thom: Cooling system for fuel cells, WO 00109969
- [67] Economic Indicators, Chemical Engineering, Mai 2000
- [68] L. Blum; H. Schichl: Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC), Röhrenkonzept. In: VIK Berichte, Nr. 214 Brennstoffzellen, 1999, S. 49-54
- [69] A. Müller; J. Hohe; W. Becker: Forschungsprojekt Strukturoptimierung von SOFC-Brennstoffzellen-Stacks. Universität Siegen, Fachbereich Maschinentechnik, Institut für Mechanik u. Regelungstechnik - Mechatronik, Jahresbericht 2000
- [70] M.C. Williams: Status and market applications for the solid oxide fuel cell in the U.S. - a new direction. In: Solid oxide fuel cells VII, Proceedings of the 7th International Symposium, 2001, pp. 3-7
- [71] B. Godfrey; K. Föger; R. Gillespie; R. Bolden; S.P.S. Badwal: Planar solid oxide fuel cells: the Australian experience and outlook. In: Journal of Power Sources, 86, 2000, pp. 68-73

-
- [72] Interne Auskunft FZJ, Abteilung VSA
 - [73] ASUE, Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V.: BHKW-Kenndaten 2001

11 Formelverzeichnis

Formelzeichen		Einheit
A	Wärmeübertragerfläche	m^2
a	Annuität	--
a_i	Koeffizienten	--
B	Effektiver Permeabilitätskoeffizient	m^2/s
Bn	Brenngasnutzung	--
c	Molare Konzentration	mol/m^3
c_d	Degressionsexponent	--
d_h	Hydraulischer Durchmesser	m
D_m	Effektiver molekularer Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_K	Effektiver Knudsen Diffusionskoeffizient	m^2/s
E	Elastizitätsmodul	N/m^2
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
f	Jährliche Anlagenbetriebsdauer	h/a
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH_f	Reaktionsenthalpie	J/mol
H_u	Unterer Heizwert	J/mol
i	Stromdichte	A/m^2
k_o	Präexponentieller Faktor der Geschwindigkeitskonstante	def. abh.
K	Adsorptions- u. Reaktionsgleichgewichtskonstante	def. abh.
K	Kosten	def. abh.
N	molare Flußdichte	$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$
n	Abschreibungsdauer	a
$\dot{n}$	Molstrom	mol/s

Nu	Nusselt-Zahl	--
p	Perforierungsgrad	--
p_i	Gas-Partialdruck	def. abh.
P	Leistung	W
$\dot{q}$	Wärmestrom	W/m ²
Q	charakteristische Apparategröße	def. abh.
$\dot{Q}$	thermische Leistung, Wärme	W
R	Widerstand	Ω
r	Reaktionsgeschwindigkeit	def. abh.
ΔS	Reaktionsentropie	J/mol/K
St	Stromkennzahl	--
T	Temperatur	K
U	Spannung, Potential	V
$\dot{v}$	Volumenstrom	mol/m ³ /s
x	Längenkoordinate	m
y	Molanteil	--
z	Zinssatz	%
z_e	Anzahl der Elektronen pro formelmäßigem Umsatz	--
α	Temperaturausdehnungskoeffizient	1/K
ε	Dehnung	--
ε_R	Emissionsverhältnis der Rohroberfläche des Rohrregisters	--
ε_S	Emissionsverhältnis der Stapelaußenfläche	--
κ	Isentropenexponent	--
η	Wirkungsgrad	--
λ	Luftzahl	--
σ	Normalspannung	N/m ²
ψ	Einstrahlzahl	--

Indizes

A	Anode
d	Diffusion
el	elektrisch
g	gesamt
i, j	Anlagenapparat, Zellkomponente, Gasart
K	Kathode
p	Permeation
th	thermisch
Z	Zelle
°	Referenzpunkt
Ω	Ohm

Konstanten

F	Faradaykonstante	96484,56 A·s/mol
R_g	Allgemeine Gaskonstante	8,314 J/mol/K
σ	Stefan-Boltzmann Konstante	$5,67051 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}$

12 Anhang

Tabelle 12.1: Anteile der peripheren Anlagenkomponenten an den SEK

Luftvorwärmer	6,7%	Verdampfer	2,8%
NT-Wärmeübertrager	6,3%	Vorreformer	1,3%
Luftgebläse	4,8%	Erdgasgebläse	0,9%
Inverter	3,1%	Gesamt	25,8%

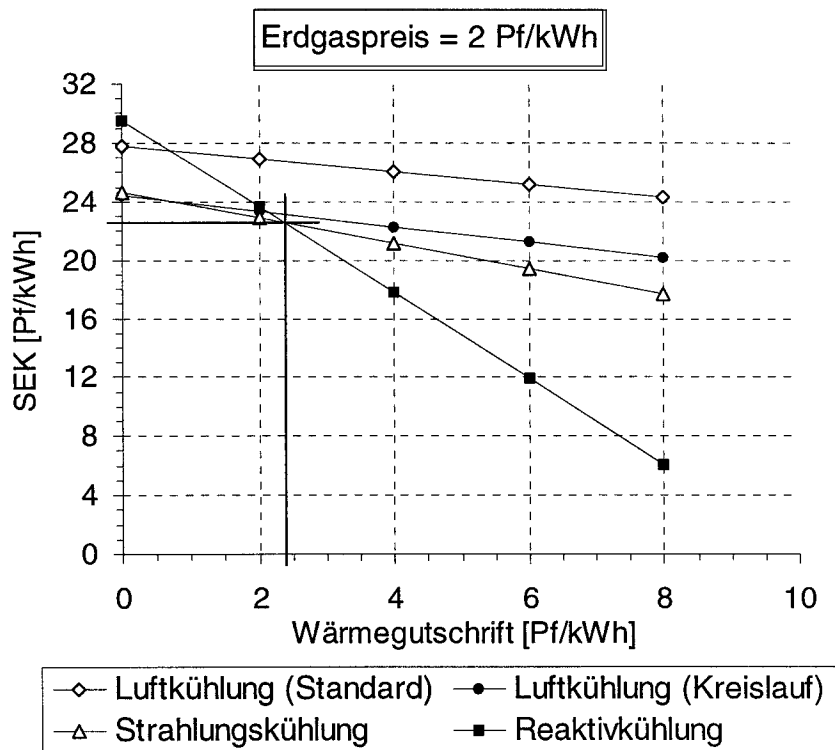


Bild 12.1: Abhängigkeit der Stromerzeugungskosten von der Höhe der angesetzten Wärmegutschrift und des SOFC-Kühlungskonzeptes der 200 kW Verfahrensalternativen; Erdgaspreis = 2 Pf/kWh

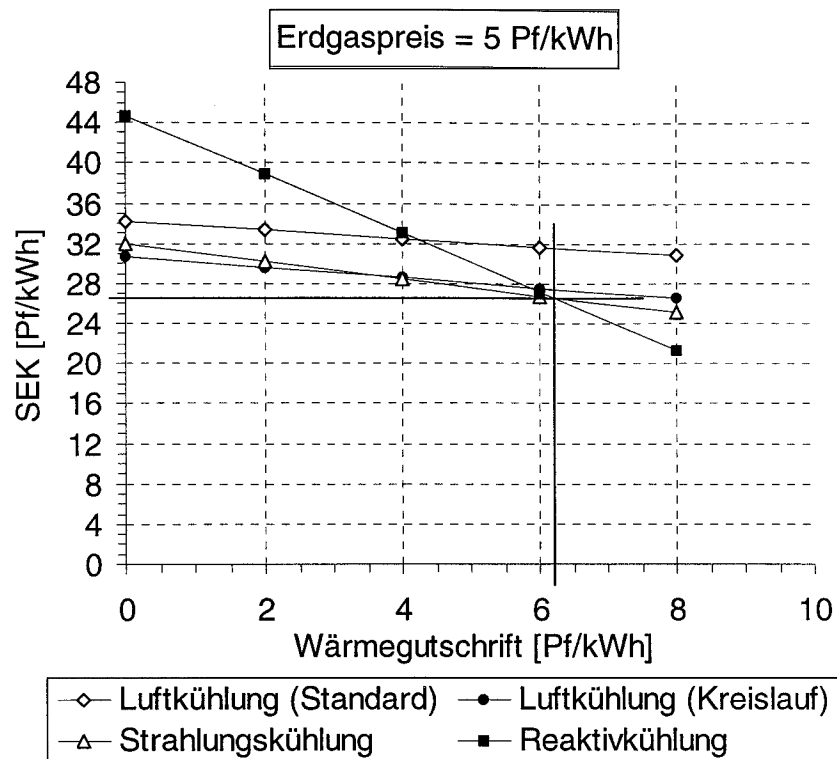


Bild 12.2: Abhängigkeit der Stromerzeugungskosten von der Höhe der angesetzten Wärmegutschrift und des SOFC-Kühlungskonzeptes der 200 kW Verfahrensalternativen; Erdgaspreis = 5 Pf/kWh

Danksagung

Ganz herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. D. Stolten, Institutsdirektor des IWW-3, dessen fachliche, dynamische Anregungen und Ratschläge sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. K. Kugeler für die unkomplizierte Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Dr. E. Riensche, der mir nicht nur durch seinen großen Erfahrungsschatz sondern auch durch seine offenen Diskussionen wertvolle Impulse gegeben hat.

Ferner waren mir die fachliche und organisatorische Unterstützung von Herrn Prof. B. Höhle, Herrn D. Froning, Herrn R. Dahl und vor allem von Herrn Dr. W. Lehnert und Herrn Dr. L.G.J. de Haart eine große Hilfe.

Auf keinen Fall missen möchte ich die freundliche Arbeitsatmosphäre sowie die lockeren „Fachdiskussionen“ mit meinen Promotionskollegen.

Für die finanzielle Unterstützung von Teilen dieser Arbeit danke ich ebenfalls der Max-Buchner-Forschungstiftung.

Ein abschließendes, dickes Dankeschön gebührt meiner Frau Kirstin, die mit sehr viel Geduld und Engagement zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-3972
Februar 2002
ISSN 0944-2952