



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3:
Energieverfahrenstechnik

***Verfahrensanalyse eines
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems
für mobile Anwendungen***

Stefanie von Andrian

***Verfahrensanalyse eines
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems
für mobile Anwendungen***

Stefanie von Andrian

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3869

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 3: Energieverfahrenstechnik; Jül-3869
D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

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

Verfahrensanalyse eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems für mobile Anwendungen

Kurzfassung

In einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) wird Methanol direkt elektrochemisch umgesetzt. Daher kann auf eine Reformierung des Brennstoffes mit anschließender Gasaufbereitung verzichtet werden. Dies ermöglicht einen einfacheren Aufbau der Systeme und verspricht technische und wirtschaftliche Vorteile für alternative Fahrzeugantriebskonzepte.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der Simulationsprogramme PRO/II und MATLAB/SIMULINK Simulationsrechnungen des stationären und dynamischen Betriebsverhaltens eines DMFC-Systems durchgeführt. Für die DMFC wurde ein Modell entwickelt, das auf veröffentlichte Ergebnissen von Messungen an realen DMFC-Zellen im Labormaßstab basiert. In den untersuchten Systemen wurden die erforderlichen Komponenten wie Kompressoren, Expansionsturbinen, Pumpen, Wärmetauscher, katalytischer Brenner usw. und deren Wechselwirkungen berücksichtigt.

Die Untersuchung beinhaltet die Sensitivitätsanalyse der Betriebsparameter unter Berücksichtigung verschiedener Systemkonzepte. Dabei werden insbesondere die Probleme des Systemwärmemanagements aufgezeigt. Als wesentliche Betriebsparameter werden u. a. Druck, Temperatur und Methanolpermeation betrachtet. Durch Parametervariationen werden sinnvolle Betriebsbereiche eingegrenzt.

Die vorliegende detaillierte Verfahrensanalyse eines DMFC-Systems ermöglicht eine realitätsnahe Beurteilung des Potenzials von DMFC-Systemen. Die Berechnungen zeigen, dass sie sich prinzipiell als alternative Antriebskonzepte eignen. Technische Voraussetzungen sind Spannungswerte, die bei vergleichbaren Stromdichten etwa 75% der Werte von wasserstoffbetriebenen Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen betragen. Hierfür sind zusätzlich nahezu methanolundurchlässige Membranen erforderlich.

Process Analysis of a Direct Methanol Fuel Cell System for Mobile Applications

Abstract

In the direct methanol fuel cell (DMFC) methanol is directly converted to electrical power and heat in an electrochemical reaction. As a result complex fuel processing and subsequent gas treatment is unnecessary. This leads to simplified systems and provides technical and economic benefits for alternative vehicle drive concepts.

The present study analyses the stationary and dynamic behaviour of DMFC systems with the simulation programs PRO/II and MATLAB/SIMULINK. For the simulation, a model of a DMFC has been developed based on published experimental results. In the investigated systems the necessary components such as compressors, turbines, pumps, heat exchanger, catalytic burner etc. are considered and also the interaction between the fuel cell stack and the peripheral system equipment .

The investigations include a sensitivity analysis of the operating parameters considering different system concepts. Special attention is paid to problems concerning the heat management of the fuel cell system. The calculation concentrates on the key operating parameters of pressure, temperature and methanol permeation rate. Useful operating conditions can be specified by varying the parameters.

The detailed process analysis allows a realistic assessment of the potential of DMFC systems. The results show that DMFC systems are basically suited as alternative vehicle drive concepts. Technical requirements are voltages of about 75 % of the values of hydrogen-operated polymer electrolyte membrane fuel cells at similar current densities. Membranes which are almost impermeable to methanol are therefore necessary.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Entwicklung	3
2.1	Elektrochemische Energieumwandlung in Brennstoffzellen.....	3
2.2	Prinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle.....	7
2.3	Stand der Technik und Probleme der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle.....	12
2.4	Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen und ihren Systemen.....	16
3	Aufgabenstellung	20
4	System-Modellierung	22
4.1	Thermodynamische Abbildung eines DMFC-Stacks	22
4.1.1	Modellbeschreibung.....	22
4.1.2	Modelltest und Fehlerdiskussion.....	28
4.2	Basisschaltung für ein mit flüssigem Brennstoffgemisch betriebenes DMFC-System .	30
4.3	Basisschaltung für ein mit gasförmigem Brennstoffgemisch betriebenes DMFC-System	36
4.4	Zusammenfassung.....	40
5	Verfahrensanalyse und energetische System-Optimierung	41
5.1	Einfluss der Betriebsparameter des DMFC-Stacks auf den Systemwirkungsgrad	42
5.1.1	Betriebstemperatur	42
5.1.2	Betriebsdruck und Luftverhältnis	45
5.1.3	Methanolkonzentration.....	49
5.1.4	Methanolpermeation.....	51
5.1.5	Materialeigenschaften der Membran-Elektroden-Einheit	57
5.1.6	Wärmemanagementprobleme des Stacks beim Betrieb mit flüssigem Brennstoff.	59
5.1.7	Optimierung der DMFC-Betriebsparameter	66
5.2	Einfluss der Betriebstemperaturen von Peripheriekomponenten	71
5.2.1	Betriebstemperatur des katalytischen Brenners.....	71
5.2.2	Temperaturen der Kondensatabscheider.....	73
5.3	Modifikationen der Basisschaltungen	75
5.3.1	Zusätzliche Abgaswärmenutzung.....	77
5.3.2	Kathodengaskreislauf	79
5.3.3	Reduzierung der Systemwärmeübertrager	82
5.3.4	Kombination und Vergleich der Verfahrensvarianten	84
5.4	Energetischer Vergleich von DMFC- mit IMFC-Systemen	85

5.5	Zusammenfassung und energetische Bewertung.....	88
6	Exergetische Untersuchung der Systeme.....	91
6.1	Grundlagen der Exergieverlustanalyse	91
6.2	Berechnung der Exergieverluste	93
6.3	Verknüpfung der exergetischen Analyse mit ökonomischen Aspekten.....	94
6.4	Zusammenfassung und exergetische Bewertung.....	99
7	Untersuchung des dynamischen Betriebsverhaltens	101
7.1	Grundlagen der Simulation	101
7.1.1	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle.....	101
7.1.2	Wärmeübertrager	102
7.1.3	Verdichter.....	103
7.2	Ergebnisse.....	104
7.3	Zusammenfassung	108
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
9	Literaturverzeichnis	113
10	Nomenklatur.....	121
11	Anhang.....	124
11.1	Tabellen	124
11.2	Thermodynamische Methoden.....	129
11.2.1	Grundlagen.....	129
11.2.2	Beschreibung der thermodynamischen Methode	133
11.2.3	Zustandsgleichungen.....	133
11.2.4	Mischungsregeln	136
11.2.5	Allgemeine Berechnungsmethoden	137
11.2.6	g^E -Modelle.....	138
11.2.7	Kombination einer Zustandsgleichung mit einem g^E -Modell.....	140
11.2.8	Spezielle SimSci-Methoden.....	141
11.2.9	Auswahl einer geeigneten thermodynamischen Methode.....	141
11.3	Charakterisierung der System-Wärmeübertrager	147

1 Einleitung

Der weltweit steigende Energiebedarf zwingt aufgrund der vorhandenen endlichen Energievorräte zu rationeller Ressourcennutzung und somit zur Entwicklung neuer Technologien mit hohen Energieumwandlungsgraden. Grundlage der Umwandlung der in fossilen Brennstoffen gebundenen chemischen Energie ist die Oxidation des Kohlenstoffes zu Kohlendioxid. Höhere Wirkungsgrade führen deshalb nicht nur zu einer besseren Ausnutzung der Energieträger sondern auch zu einer verminderten Produktion von Kohlendioxid, dessen Beitrag zum Treibhauseffekt zur Zeit rege diskutiert wird. Der Sektor Verkehr hat einen entscheidenden Anteil am Primärenergieverbrauch. Auf ihn entfallen beispielsweise in Deutschland im Jahre 1997 28 % des Gesamtenergieverbrauchs von 9470 PJ. Dabei erfolgt die Energieumwandlung mit einem sehr niedrigen durchschnittlichen energetischen Wirkungsgrad von 18,4 % [Gei99]. Da weltweit bis zum Jahre 2030 sogar eine Verdoppelung der Fahrzeuge erwartet wird, ist die Weiterentwicklung effizienter umweltfreundlicher Antriebssysteme von großer Bedeutung. Aufgrund der prognostizierten Wirkungsgradvorteile gegenüber konventionellen Antriebssystemen scheint der zukünftige Einsatz von Brennstoffzellen in Fahrzeugen sehr vielversprechend. Zudem bestehen eindeutige Vorteile hinsichtlich der Schadstoff- und Geräuschemissionen.

Nahezu alle Automobilhersteller beteiligen sich derzeit an der Brennstoffzellenentwicklung. In den letzten Jahren wurde mit Systemdemonstrationen gezeigt, dass Brennstoffzellenfahrzeuge technisch realisierbar sind. Diese Entwicklungen für mobile Systeme konzentrieren sich auf Brennstoffzellen, die als Elektrolyt eine protonenleitende Membran verwenden (PEMFC: *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*). Beim Betrieb der Brennstoffzelle mit Wasserstoff ist das Problem der Speicherung des Brenngases noch nicht gelöst. Im Vergleich zum konventionellen Kraftstofftank erreichen derzeit verfügbarere Wasserstoff-Speichersysteme deutlich geringere Energiedichten. Daher können aufgrund der begrenzten Platzverhältnisse im Fahrzeug nur geringe Reichweiten erzielt werden. Eine vielversprechende Alternative ist die Wasserstofferzeugung an Bord des Pkw aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Methanol, Benzin und Diesel durch Reformierungsprozesse, insbesondere solange Wasserstoff nicht regenerativ und kostengünstig dargestellt werden kann [FVV98].

Der Einsatz von Methanol in einer PEM-Brennstoffzelle kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Bislang wird die Möglichkeit der Indirekten Methanol-Brennstoffzelle (IMFC: *Indirect Methanol Fuel Cell*) favorisiert. In einer der PEM-Brennstoffzelle vorgeschalteten endothermen Wasserdampfreformierungsreaktion wird Methanol in ein wasserstoffreiches Synthesegas umgesetzt. Bevor das entstandene Gasgemisch der Brennstoffzelle zugeführt wird, ist zur Reduzierung des entstandenen CO-Anteils eine anschließende Nachbehandlung des Brenngases erforderlich. Diese Antriebskonzepte werden bereits bei DaimlerChrysler, Ford, GM/Opel, Toyota und Honda mit Prototypen erprobt.

Die direkte elektrochemische Umsetzung von Methanol in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC: *Direct Methanol Fuel Cell*) ist für den Antrieb von Fahrzeugen eine interessante Alternative, da sie nicht nur diesen Umweg über eine Reformierungsreaktion vermeidet, sondern auch die Gasaufbereitung überflüssig macht. So kann das relativ komplexe

Anlagenkonzept der IMFC vereinfacht werden. Man verspricht sich grundsätzliche Vorteile hinsichtlich Wirkungsgrad, Systemvolumen und Gewicht, Teillastverhalten sowie Investitions- und Betriebskosten [Kor96]. Ob aber die erwarteten Vorteile der DMFC wirklich tragfähig sind, muss sich noch zeigen. Die Leistungswerte der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle sind bislang deutlich niedriger als die der mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle. Große Probleme bereitet die Methanoldurchlässigkeit des Elektrolyten und die niedrige elektrochemische Aktivität des Anodenkatalysators. Zur Zeit werden weltweit Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen unternommen, die DMFC weiter zu entwickeln und ihre Leistungsdaten zu verbessern. Weiterhin wirft die Integration der DMFC in ein leistungsfähiges Stromerzeugungssystem für mobile Anwendungen neue Problemstellungen auf. Um den in der Brennstoffzelle erzeugten Strom effizient nutzen zu können, ist ein optimiertes peripheres System notwendig. Die Auslegung und Optimierung so eines verfahrenstechnischen Systems kann mit Simulationsrechnungen erfolgreich durchgeführt werden.

Mit Hilfe von verfahrensanalytischen Berechnungen, die die bestehenden Wechselwirkungen zwischen dem Brennstoffzellen-Stack und den Systemkomponenten der Peripherie berücksichtigen, können Anforderungskriterien an die DMFC und somit an die Entwickler definiert werden, die eine technologische Konkurrenzfähigkeit sowohl zu den konventionellen Antriebskonzepten als auch den IMFC-Systemen gewährleisten.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Verfahrensanalyse soll einen Beitrag leisten, Entwicklungspotenziale eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems für mobile Anwendungen aufzuzeigen und seine Eignung als zukünftiges Antriebssystem zu bewerten.

2 Grundlagen und Stand der Entwicklung

Nach einem kurzen Überblick über die Funktionsweise einer Brennstoffzelle wird in dem folgenden Kapitel auf die Besonderheiten der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle eingegangen. Einer ausführlichen Darstellung des Entwicklungsstandes der DMFC und ihrer technischen Probleme soll eine Zusammenfassung bisher in der Literatur aufgeführter Modellierungsansätze der DMFC und ihrer Systeme folgen.

2.1 Elektrochemische Energieumwandlung in Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind Aggregate, die elektrochemisch Brennstoffenergie in Strom und Wärme umwandeln. Sie arbeiten im Prinzip wie Batterien, allerdings verbleiben die Reaktanten nicht im System, d. h. eine kontinuierliche Gewinnung von Strom ist möglich. Das Prinzip wurde bereits 1839 von Sir William Grove entdeckt. In zwei räumlich voneinander getrennten Teilreaktionen wird der zugeführte Brennstoff an der Anode oxidiert (Elektronenfreisetzung) und das Oxidationsmittel an der Kathode reduziert (Elektronenaufnahme). Durch Ionenwanderung im Elektrolyten kommt es zu einem Ladungstransport im Inneren der Zelle.

Bisher sind fünf verschiedene Brennstoffzellentypen entwickelt worden, die sich in bezug auf die verwendeten Materialien und Betriebstemperaturen unterscheiden. Die Polymer-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC: *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) gilt aufgrund der Betriebstemperaturen von 60 °C bis 100 °C als Niedertemperaturbrennstoffzelle. Sie kann auch schon bei Raumtemperatur eingesetzt werden. Als Elektrolyt wird eine protonenleitende Membran für den Ladungstransport verwendet. Niedertemperaturbrennstoffzellen eignen sich aufgrund ihres guten Lastfolgeverhaltens, ihrer hohen Leistungsdichte und ihrer kompakten Bauweise besonders gut für den Einsatz im Pkw.

Eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle besteht aus zwei Gasdiffusionselektroden und der dazwischenliegenden Membran. Die Membran besteht in der Regel aus einem perfluorierten Grundgerüst, an das SO_3^- -Festionen und Protonen gebunden sind. Die Wasseraufnahme des Polymers führt zur Dissoziation der H^+ -Gegenionen [Pei94]. Aus der Beweglichkeit der Protonen folgt die Leitfähigkeit. Für einen hohen elektrochemischen Umsatz ist eine große aktive Oberfläche erforderlich, d. h. eine ausgedehnte Drei-Phasen-Zone. Elektrolyt, Elektrode und Brennstoff müssen aufeinander treffen, damit es zu einem Elektronenübergang kommen kann. Um eine gute Gaszufuhr und Abfuhr der Reaktionsprodukte zu gewährleisten, sind die Elektroden porös. Als Brenngas wird Wasserstoff verwendet, als Oxidant kann sowohl Sauerstoff als auch Luft eingesetzt werden. Als Reaktionsprodukt entsteht an der Kathode Wasser. Bei reinem Wasserstoffbetrieb ist demzufolge Wasser das einzige Reaktionsprodukt. Um die elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff auch bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen, werden Edelmetallkatalysatoren in den Gasdiffusionselektroden eingesetzt. In der Regel werden kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren verwendet, die eine hohe Dispersion aufweisen und dadurch den Edelmetallverbrauch reduzieren können.

Die Brennstoffzelle zählt nicht zu den Wärmekraftmaschinen. Durch die direkte elektrochemische Umsetzung der Brennstoffe in elektrische Energie ist ihr theoretischer Wirkungsgrad nicht durch den Carnot-Faktor begrenzt (s. Gl. 2-1).

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_{\text{Ein}} - T_{\text{Aus}}}{T_{\text{Ein}}} \quad \text{mit: } T_{\text{Ein}} > T_{\text{Aus}} \quad (2-1)$$

Bei Brennstoffzellen sind prinzipiell Wirkungsgrade $> 100\%$ möglich. Während Verbrennungsprozesse grundsätzlich irreversibel ablaufen, lässt sich mit Hilfe einer Brennstoffzelle im Prinzip eine näherungsweise reversible Oxidationsreaktion verwirklichen [Bae90]. Bei reversibler Prozessführung wird in einer Brennstoffzelle maximal die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie $\Delta^R G$ in elektrische Energie umgewandelt. Sie ist definiert als Differenz der Reaktionsenthalpie $\Delta^R H$ und dem Produkt der Temperatur T und der Reaktionsentropie $\Delta^R S$.

$$\Delta^R G = \Delta^R H - T \Delta^R S \quad (2-2)$$

Die theoretisch erreichbare reversible Zellspannung U_{rev} (auch Ruheklemmspannung E^0 oder elektromotorische Kraft EMK genannt) berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$U_{\text{rev}} = - \frac{\Delta^R G}{z \cdot F} \quad (2-3)$$

mit z : Anzahl der übertragenen Elektronen je Brennstoffmolekül
 F : Faraday-Konstante (96485,309 C/mol)

Da die Reaktionsenthalpie nur schwach temperaturabhängig ist, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung folgender Zusammenhang [Vie65].

$$\left(\partial U_{\text{rev}} / \partial T \right)_p = -1/z \cdot F \cdot \left(\partial \Delta^R G / \partial T \right)_p = \Delta^R S / z \cdot F \quad (2-4)$$

Ist die Entropie der Reaktionsprodukte größer als die der Ausgangsstoffe, nimmt die reversible Zellspannung mit steigender Temperatur zu. Dies bedeutet energetisch, dass man je nach Vorzeichen von $\Delta^R S$ durch elektrochemische Umsetzung mehr bzw. weniger Energie gewinnen kann als es der Reaktionsenthalpie $\Delta^R H$ entspricht. Nach dem Wärmepumpenprinzip wird bei positiver Entropiedifferenz der Umgebung Wärme entzogen und in elektrische Energie umgewandelt. Die Differenz der Molzahlen der gasförmigen Edukte und Produkte der elektrochemischen Reaktion bestimmt in der Regel die Entropieänderung.

Neben der Temperaturabhängigkeit existiert auch eine Druckabhängigkeit für die reversible Zellspannung U_{rev} . Bei einer negativen Reaktionsvolumenänderung $\Delta^R V$ nimmt die reversible Zellspannung mit zunehmendem Betriebsdruck zu.

$$\left(\partial U_{\text{rev}} / \partial p \right)_T = -1/z \cdot F \cdot \left(\partial \Delta^R G / \partial p \right)_T = -\Delta^R V / z \cdot F \quad (2-5)$$

Zur Berechnung des maximal möglichen thermodynamischen oder auch idealen Wirkungsgrades der elektrochemischen Umsetzung wird nach Vielstich [Vie65] die thermoneutrale

Spannung U_{th} (oder auch Heizwertspannung) einer Brennstoffzelle mit Hilfe der Reaktionsenthalpie $\Delta^R H$ bestimmt:

$$U_{th} = - \frac{\Delta^R H}{z \cdot F} \quad (2-6)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist wie folgt definiert [Vie65]:

$$\eta_{th} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} = \frac{\Delta^R G}{\Delta^R H} \quad (2-7)$$

Bei der H_2/O_2 -BZ beträgt die thermoneutrale Spannung im Standardzustand 1,48 V. Das bedeutet, dass mit einer reversiblen Spannung von 1,23 V der maximal erreichbare thermodynamische Wirkungsgrad dieser Brennstoffzelle unter Standardbedingungen als Folge des Entropiegliedes bei 83 % (Reaktionsprodukt flüssig) bzw. 94 % (Reaktionsprodukt gasförmig) liegt [Pei94].

Abweichungen vom idealen Verhalten werden durch einen Spannungswirkungsgrad η_U beschrieben [Vie65]. Er setzt die reale Betriebsspannung U_Z der Zelle in einem bestimmten Betriebspunkt mit dem Strom I_Z ins Verhältnis zur reversiblen Zellspannung.

$$\eta_U = \frac{U_Z}{U_{rev}} \quad (2-8)$$

Der Brennstoffzellenwirkungsgrad η_{BZ} (oder auch elektrochemische Wirkungsgrad) berechnet sich aus dem Produkt des thermodynamischen Wirkungsgrades und des Spannungswirkungsgrades:

$$\eta_{BZ} = \eta_{th} \cdot \eta_U = \frac{U_Z}{U_{th}} = \frac{z \cdot F \cdot U_Z}{\Delta^R H^\circ} \quad \text{mit } U_{th} \approx U_{th}^\circ \quad (2-9)$$

Die Angabe des effektiven Wirkungsgrades η_{eff} nach Gleichung 2-10 berücksichtigt, dass die Stromausbeute bei Brennstoffzellen nicht immer 100 % beträgt, da ein Teil des eingesetzten Brennstoffes in den Elektrolyten eindringt und permeiert. Hierzu wird der Brennstoffzellenwirkungsgrad η_{BZ} mit dem Umsatzwirkungsgrad η_{Umsatz} multipliziert.

Insbesondere beim direkten Einsatz von Methanol ist die Permeationsrate und somit der Brennstoffverlust sehr hoch. Der Umsatzwirkungsgrad η_{Umsatz} setzt hierbei die tatsächlich elektrochemisch umgesetzte Menge Methanol ins Verhältnis zur umgesetzten Menge zuzüglich der permeierten Menge Methanol.

$$\eta_{eff} = \eta_{BZ} \cdot \eta_{Umsatz} \quad (2-10)$$

Die Angabe von Wirkungsgraden erfordert immer auch die Angabe der verwendeten Bezugsgrößen (unterer oder oberer Heizwert). Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, ist auch eine Angabe über die Stromdichte erforderlich.

Die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle wird durch Strom-/Spannungskurven charakterisiert. Bei der Aufnahme dieser Kennlinien wird ausgehend von der Ruhespannung der unbelasteten Zelle die mit zunehmender Stromdichte abnehmende Zellspannung gemessen. Die erzeugte elektrische Energie liegt als niedergespannter Gleichstrom vor. Unter der Voraussetzung gleicher Versuchsbedingungen lässt die U/i-Kennlinie Aussagen über die Qualität der Brennstoffzelle zu. Jede Kennlinie ist das Resultat zahlreicher Einflussgrößen (wie beispielsweise Elektrodenmaterial, Leitfähigkeit des Elektrolyten, Geometrie der Zelle, Betriebsparameter der Zelle, etc.).

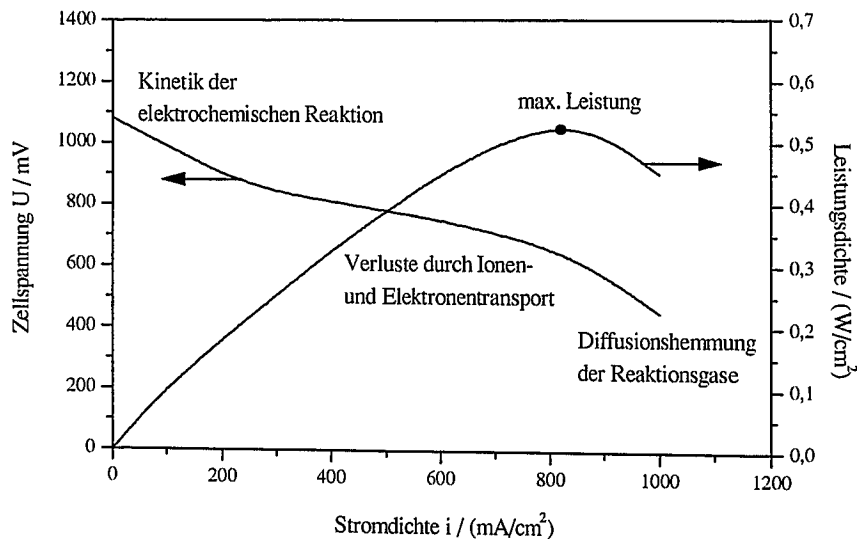


Abbildung 2-1: Prinzip einer Strom-/Spannungskennlinie

Abbildung 2-1 verdeutlicht den prinzipiellen Verlauf einer Strom-/Spannungskennlinie. Ausgehend von der Ruhespannung nimmt die Zellspannung mit zunehmender Stromdichte ab. Die experimentelle Ruhespannung stimmt nur in Ausnahmefällen mit der reversiblen Klemmenspannung überein. Dieser Spannungsverlust lässt sich durch kinetische Hemmungen der Reaktion erklären und ist abhängig vom Elektrodenmaterial und der Art des Elektrolyten. Teilweise entstehen bei der elektrochemischen Umsetzung aber auch Nebenprodukte, die bei der Berechnung der reversiblen Spannung nicht berücksichtigt wurden [Vie65].

Die reale Abweichung der Betriebsspannung von der thermoneutralen Spannung, die sogenannte Überspannung ΔU_{ges} , setzt sich aus einem reversiblen (ΔU_{rev}) und einem irreversiblen Spannungsverlust (ΔU_{irr}) zusammen. Diese Gesamtüberspannung entspricht dem Anteil der zugeführten chemischen Energie, die in Wärme umgesetzt wird.

$$\Delta U_{\text{ges}} = U_{\text{th}^0} - U_{\text{z}} = \Delta U_{\text{rev}} + \Delta U_{\text{irr}} \quad (2-11)$$

Die reversible Spannungsabweichung wird durch die Reaktionsentropieänderung bei der Zellreaktion verursacht:

$$\Delta U_{\text{rev}} = U_{\text{th}} - U_{\text{rev}} = \frac{T \Delta^R S}{z \cdot F} \quad (2-12)$$

Die irreversiblen Überspannungen bestehen aus der Ruheüberspannung ΔU_Z^0 und zusätzlichen stromdichteabhängigen Betriebsüberspannungen ΔU_{Zi} .

$$\Delta U_{\text{irr}} = U_{\text{rev}} - U_Z = \Delta U_Z^0 + \Delta U_{Zi} \quad (2-13)$$

Diese stromdichteabhängigen Betriebsüberspannungen setzen sich aus Polarisationsverlusten an den Elektroden und Ohmschen Verlusten in der Zelle zusammen. Proportional zur Stromdichte wächst der Spannungsabfall im Elektrolyten (Widerstandsüberspannung: Ohmsche Widerstände in der Membran). Für den Spannungsabfall in den Elektroden sind kinetische Hemmungen verantwortlich (kinetische Überspannung: Durchtrittsüberspannung, Diffusionsüberspannung und Reaktionsüberspannung). Diese kinetischen Überspannungen nehmen nicht linear mit der Stromdichte zu. Bei zu hoher Stromabnahme d. h. wenn der elektrochemische Umsatz die Geschwindigkeit des Stofftransportes erreicht, kann beispielsweise die Zellspannung aufgrund zu großer Diffusionsüberspannungen einbrechen [Vie65].

Als Produkt der Stromdichte und der entsprechenden Zellspannung lässt sich eindeutig ein Punkt maximal erreichbarer Leistung festlegen (Abbildung 2-1). Das Maximum des Brennstoffzellenwirkungsgrades η_{BZ} , der nach Gleichung 2-9 proportional zur Zellspannung U_Z ist, wird häufig bei niedrigeren Stromdichten erreicht. Dies erklärt grundsätzlich das gute Teillastverhalten von Brennstoffzellen. Für die Auslegung eines Brennstoffzellen-Systems für den Fahrzeugantrieb muss ein sinnvoller Kompromiss zwischen Leistungsdichte und effektivem Wirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{eff} , der nach Gleichung 2-10 auch den Wirkungsgrad der Brennstoffumsetzung berücksichtigt, gefunden werden.

2.2 Prinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Probleme beim Brennstoffzellenbetrieb mit reinem Wasserstoff bereiten seine geringe Energiedichte und die Speicherbarkeit. Da eine entsprechende Infrastruktur bislang nicht besteht, lässt sich der Einsatz von Wasserstofffahrzeugen mittelfristig nur für Nischenbereiche erwarten. Um neben reinem Wasserstoff auch andere Energieträger in Brennstoffzellen für Kraftfahrzeuge einsetzen zu können, besteht die Möglichkeit, aus ihnen mit Hilfe von Reformern ein wasserstoffreiches Synthesegas zu erzeugen. Die Verwendung von Methanol wird schon erfolgreich durchgeführt. Mittlerweile wird auch der Einsatz von Ethanol, Ethan, Propan, Butan, sowie Benzin und Diesel diskutiert. Die Wasserstoffproduktion erfolgt durch Dampfreformierung oder partielle Oxidation und ist Gegenstand zahlreicher Entwicklungsarbeiten. Firmen wie Arthur D. Little/ Epyx, Hydrogen Burner Technology, Johnson Matthey, Wellman CB. Ltd. und Mitsubishi beteiligen sich an entsprechenden Entwicklungen.

Methanol ist als Flüssigbrennstoff besonders gut für mobile Anwendungen geeignet, da es bei Umgebungsbedingungen flüssig und somit leicht handhabbar und auch speicherbar ist. Zudem ist es ein vollständig biologisch abbaubarer, schadstoffarmer Brennstoff. Ein weiterer Vorteil

für seine Einführung ist, dass bereits eine Infrastruktur für flüssige Treibstoffe existiert. Die Energiedichte von Methanol ist zwar deutlich niedriger als die von herkömmlichen Treibstoffen, erreicht aber im Vergleich zu Flüssigwasserstoff nahezu den doppelten Wert (siehe auch Tabelle 2-1). Zudem lässt sich Methanol kostengünstig aus verschiedenen Primärenergieträgern wie beispielsweise Erdgas oder Biomasse herstellen [Mun95]. Bislang erfolgt die großtechnische Methanolerzeugung durch Methanolsynthese aus Erdgas.

Brennstoff	H_u / (MJ/kg)	E^0 / V	Dichte / (kg/l)	Energiedichte / kWh/l
Methanol	19,9	1,186	0,79	4,37
Flüssigwasserstoff	119,9	1,230	0,07	2,33
Diesel	42,7		0,82	9,73
Benzin	43,5		0,75	9,06

Tabelle 2-1: Brennstoffvergleich [Bae90, Jör98]

In bisher technisch realisierten BZ-Antriebskonzepten, die Methanol als Brennstoff verwenden, wird davon ausgegangen, dass dieser in einer vorgeschalteten Wasserdampf-Reformierungsreaktion in ein wasserstoffreiches Brenngas umgewandelt wird, und das entstandene Gasgemisch nach entsprechender Gasnachbehandlung der Brennstoffzelle zugeführt wird (siehe Abbildung 2-2).

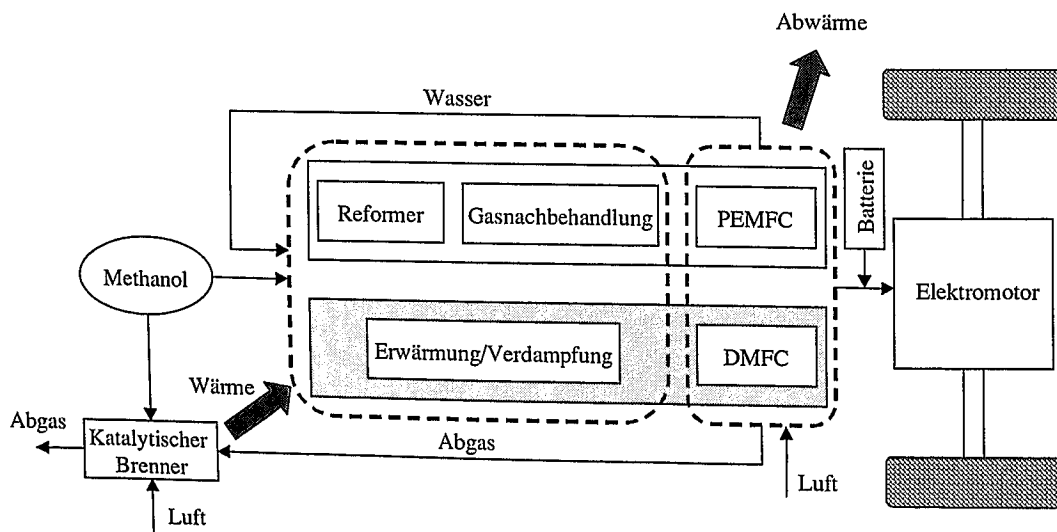


Abbildung 2-2: Prinzipvergleich eines indirekten mit einem direkten Methanol-Brennstoffzellen-Systems als Fahrzeugantrieb

Eine Weiterentwicklung der Membran-Brennstoffzelle ist die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC: *Direct Methanol Fuel Cell*). Der direkte Einsatz von Methanol macht eine Reformierungsreaktion wie auch eine Gasaufbereitung unnötig. So können die relativ komplexen Anlagenkonzepte vereinfacht und die aufwendige Regelungstechnik reduziert werden (siehe Abbildung 2-2). Derzeitige Entwicklungen im Bereich der direkten Methanoloxidation

konzentrieren sich hauptsächlich auf die Verwendung von Polymer-Membranen als Elektrolyten. Neben dem Einsatz im Fahrzeug wird die DMFC mittlerweile auch für stationäre oder tragbare Anwendungen z. B. als Batterieersatz diskutiert.

Die vorliegende Verfahrensanalyse basiert ausschließlich auf dem Reaktionsmechanismus für protonenleitende saure Elektrolyten (siehe auch Abbildung 2-3). Die mit der Membran verbundene Anode wird mit einem Methanol-/Wassergemisch versorgt. Dort entsteht unter Abgabe von Protonen und Elektronen Kohlendioxid, das mit dem überschüssigen Wasser den Anodenraum verlassen kann.

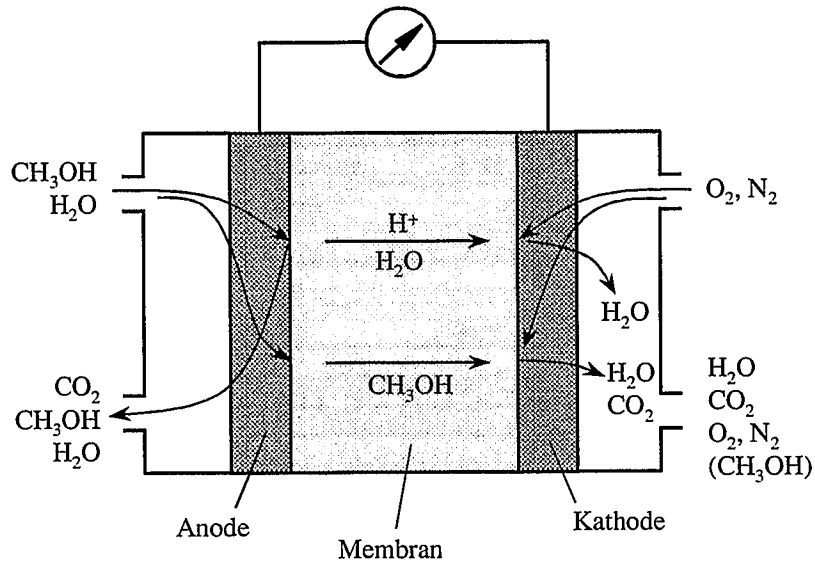
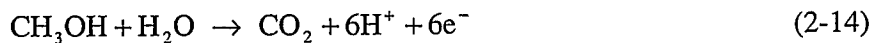


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

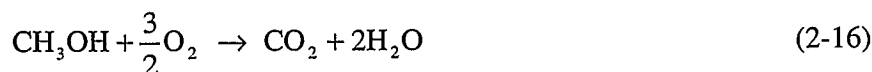
Unabhängig vom detaillierten Reaktionsmechanismus erhält man anodenseitig folgende Elektronen-Bruttoreaktion [Hama85]:



Die Protonen wandern solvatisiert durch die Membran zur Kathode und reagieren dort mit dem Luftsauerstoff und den Elektronen zu Wasser:



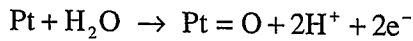
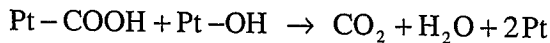
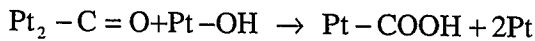
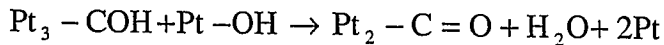
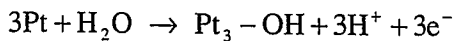
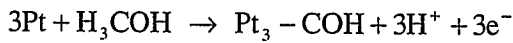
Der gesamte Oxidationsmechanismus erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



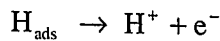
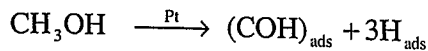
Durch die Membran permeieren neben den solvatisierten Protonen zusätzlich Methanolmoleküle. Diese werden an der Kathode zu Kohlendioxid oxidiert.

Die direkte elektrochemische Oxidation von Methanol ist sehr komplex und verläuft in zahlreichen Zwischenschritten. Die Reaktionswege und -mechanismen werden seit langem untersucht. Die Anodenreaktion erfordert eine Dehydrierung des Methanols und eine Dissoziation des Wassermoleküls. Das Methanol oxidiert nur idealerweise bis zum Kohlendioxid. Die Zwischenprodukte CHO und CO werden von der Elektrode adsorbiert und blockieren so die Elektrodenoberfläche. Diese Vergiftung der Katalysatoren reduziert die theoretisch erreichbare Zellspannung erheblich. Als Zwischenprodukte entstehen auch Formaldehyd CH_2O und Ameisensäure HCOOH , wenn auch nur in sehr geringen Konzentrationen. Bei Methanolüberschuss kann es auch zu einer Bildung von Methylformiat $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kommen. Auch Dimethylether $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ist als Reaktionsprodukt vorstellbar [Hama85].

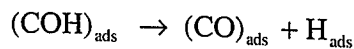
Bagotzky et al. untersuchten die Methanolveroxydation elektrochemisch. Bei Anodenpotenzialen unter 500 mV beginnt die Dehydrierung des Methanols mit der Abspaltung der Wasserstoffatome von der Methylgruppe. Für Platin als Katalysator schlagen sie folgende Reaktionsschritte vor [Bag77]:



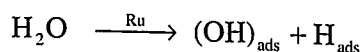
Neuere Untersuchungen [Ham97, Gas94, Chr97] der Elektrooxydation des Methanols an Pt/Ru-Katalysatoren bei praxisnahen Potenzialen unterhalb von 500 mV bestätigen diese Ergebnisse und führen zu dem Schluss, dass die Methylgruppe an Platinatomen dissoziativ adsorbiert:



Nach Müller spaltet das Zwischenprodukt $(\text{COH})_{\text{ads}}$ rasch ein weiteres Wasserstoffatom ab [Mül99]:



Das entstehende Kohlenmonoxid blockiert die Oberfläche und vergiftet dadurch den Katalysator. Für die oxidative Entfernung werden Wassermoleküle aktiviert:





Durch die Verwendung von Ruthenium als Co-Katalysator erfolgt die Bildung der $(\text{OH})_{\text{ads}}$ -Gruppen bei niedrigeren Potenzialen als beim Einsatz von Platin als Katalysator. Somit wird die Entfernung des Adsorbats erleichtert. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Anodenreaktionen wird die Entfernung des adsorbierten Kohlenmonoxids angesehen [Mül99].

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten eine DMFC zu betreiben. Die Brennstoffversorgung kann sowohl mit einem flüssigem als auch mit einem gasförmigen Methanol-/Wassergemisch erfolgen. Je nach Aggregatzustand des der Zelle zugeführten Brennstoffgemisches und der Reaktionsprodukte ergeben sich verschiedene Reaktionsenthalpien $\Delta^R H$ und Gibbs'sche Enthalpien $\Delta^R G$ für die Methanolumsatzreaktion (Tabelle 2-2).

Methanol	Produktwasser	$\Delta^R H$ [kJ/mol]	$\Delta^R G$ [kJ/mol]
flüssig	gasförmig	-638,5	-685,3
gasförmig	gasförmig	-676,5	-689,6
flüssig	flüssig	-726,5	-702,4
gasförmig	flüssig	-764,5	-706,7

Tabelle 2-2: Reaktionsenthalpien der Methanoloxidation bei verschiedenen Aggregatzuständen der Edukte und Produkte unter Standardbedingungen [Atk87]

Basierend auf diesen Werten aus Tabelle 2-2 lassen sich mit Gleichung 2-3 und Gleichung 2-6 für die unterschiedlichen Betriebsweisen der DMFC die thermoneutrale und reversible Zellspannung berechnen, die in Tabelle 2-3 zusammengefasst sind.

Bei der Berechnung der thermoneutralen oder reversiblen Zellspannung muss darauf geachtet werden, dass die thermodynamischen Daten auf die Zustände bezogen sind, in denen die Ausgangsstoffe und Produkte vorliegen. Um eine unmittelbare Vergleichbarkeit mit Wirkungsgraden anderer Energieumwandlungssysteme zu gewährleisten, beziehen sich alle Angaben auf den unteren Heizwert. Dies kann als Konvention angesehen werden. Der wirkliche Aggregatzustand des kathodenseitig in der porösen Struktur der Elektrode entstehenden Wassers ist insgesamt nur schwer feststellbar. In den meisten Fällen verdampft das Produktwasser in dem zugeführten weitgehend trockenen Kathodenluftstrom. Für den DMFC-Betrieb mit flüssigem Brennstoff liegt somit der maximal erreichbare thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} bei 107,33 %, beim Betrieb mit gasförmigem Brennstoff bei 101,93 % (siehe Gleichung 2-4).

	U_{th} / V	U_{rev} / V	η_{th} / %
DMFC (Betrieb mit flüssigem Brennstoff)	1,1029	1,1838	107,33
DMFC (Betrieb mit gasförmigem Brennstoff)	1,1686	1,1912	101,93

Tabelle 2-3: Thermoneutrale und reversible Klemmspannungen für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (bezogen auf den unteren Heizwert)

2.3 Stand der Technik und Probleme der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Das Prinzip der direkten Methanolumsetzung ist seit langem bekannt. Bereits 1928 wurde von Müller die direkte elektrochemische Oxidation von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure in einem sauren Elektrolyten an Platin untersucht [Mül28]. In den 60ern wurden die Entwicklungsanstrengungen intensiviert. Die ersten konstruktiven Vorschläge hinsichtlich einer Methanol-/Sauerstoff-Brennstoffzelle kamen von Yeager [Yea61]. Die Firma Shell entdeckte 1962 die attraktiven Möglichkeiten der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle. 1963 wurde gezeigt, dass ein Pt/Ru-Katalysator die elektrochemische Oxidation von Methanol verbessert [Boc64]. Bereits 1967 wurde auf der Expo in Montreal ein 300 W Stack, der mit Luft und bei Umgebungsdruck betrieben wurde, vorgestellt [McNi99]. Schulte und von Sturm erzielten 1968 eine Leerlaufspannung von 0,6 V [Mun95]. Anodenseitig wurde ebenfalls ein Pt/Ru-Katalysator verwendet, als Elektrolyt wurde Schwefelsäure eingesetzt. In den 70ern intensivierten Firmen wie Shell, Exxon und Alstom ihre Entwicklungsarbeiten. Nachdem sich die Energiekrise entspannte, wurden die Arbeiten allerdings weitgehend eingestellt [McNi99].

Mit der Entwicklung der Polymer-Elektrolyt-Membran-Technologie gewann auch wieder die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle an Interesse. Die bisher wichtigsten Arbeiten basieren auf dem Einsatz einer protonenleitenden Membran. Die Entwicklungsanstrengungen wurden in den letzten Jahren weltweit intensiviert. Zahlreiche Experimente wurden und werden weltweit durchgeführt, um die Strom-/Spannungskennlinien zu verbessern. Vor allem in den USA werden die DMFC-Projekte vom *Department of Energy* (DoE) und DARPA (*Defense Advanced Research Project Agency*) politisch stark gefördert. Das Jet Propulsion Labor (JPL) in Zusammenarbeit mit Giner Incorporation und das Los Alamos National Laboratory (LANL) sind hierbei besonders hervorzuheben. Im asiatischen Raum sind Arbeiten der Universität Seoul/Korea und in Europa der Universität Newcastle/Großbritannien und des Instituts SNR-TAE Messuba/Italien zu nennen. Auch zahlreiche Industrieunternehmen wie z. B. das Unternehmen Ballard in Kanada, derzeitiger Marktführer auf dem Gebiet der PEMFC-Technologie, beteiligen sich an der DMFC-Entwicklung. Siemens hat eine DMFC mit gasförmigem Brennstoff betrieben. Auch DaimlerChrysler befasst sich ebenfalls mit der DMFC-Technologie als Alternative zu dem bereits demonstrierten IMFC-Antriebskonzept. Teilaspekte wie die Membran- und Katalysatorentwicklung werden beispielsweise von Hoechst und Degussa bearbeitet. In verschiedenen nationalen und internationalen Verbundprojekten arbeiten das ZSW in Ulm, die DLR in Stuttgart, das ISE der FhG in Freiburg, das IWV des Forschungszentrums Jülich, die TU München und die TU Darmstadt zusammen mit Industriepartnern an der Weiterentwicklung der DMFC-Technologie.

Abbildung 2-4 zeigt einige Beispiele für Strom-/Spannungskennlinien aus der Literatur. Zahlreiche Parameter beeinflussen die Qualität. So führen neben den Betriebsbedingungen und der Wahl des Elektrolyten und des Katalysators auch die Herstellungstechniken der Membran-Elektroden-Einheiten wie auch der Konstruktion der Zelle zu den unterschiedlichsten Leistungswerten. Ein Überblick über die DMFC-Entwicklung der letzten Jahre und den Stand der Technik ist in Tabelle 2-4 gegeben. Derzeit existieren mehrere DMFC-Stack-Demonstrationen in der Größenordnung von 50-100 W [Jun98, Kos98]. JPL plant in Zusammenarbeit mit Giner

und H-Power einen 150 W Stack, der in ein kleines tragbares System integriert werden soll [Nar99].

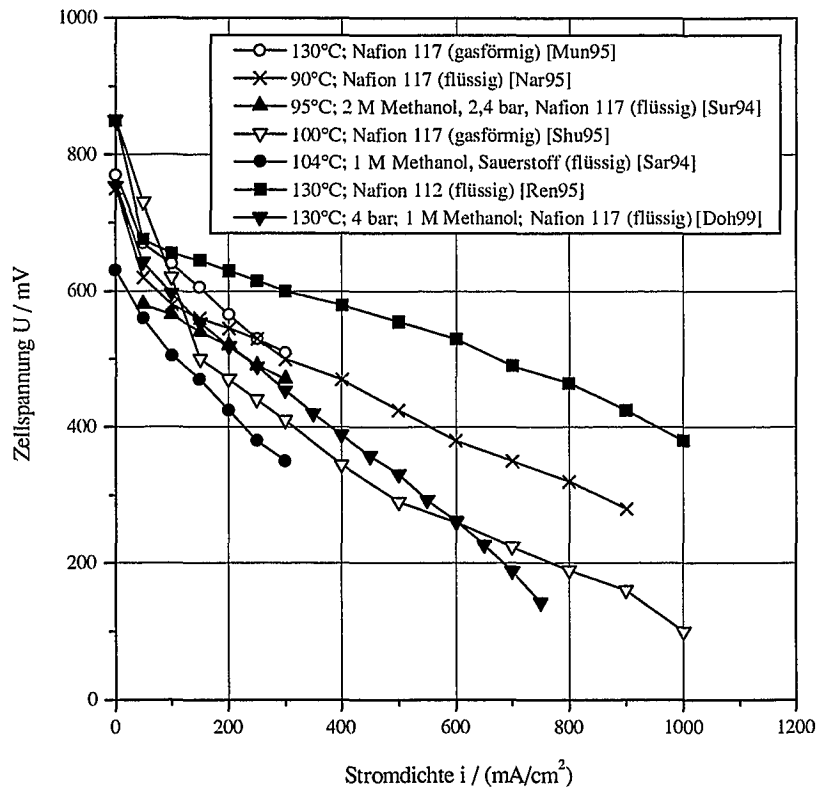


Abbildung 2-4: Beispiele für Strom-/Spannungskennlinien aus der Literatur

Aus den unterschiedlichen Betriebsweisen der DMFC ergeben sich spezifische Vor- und Nachteile. Der Einsatz des Brennstoffs in flüssiger Form kann zu beträchtlichen Systemvereinfachungen führen. Ein Verdampfer kann entfallen, und die Abtrennung von Kohlendioxid gestaltet sich wesentlich einfacher. Der ständige Kontakt der Membran mit flüssigem Methanol-/Wassergemisch gewährleistet eine vollständige Hydratation des Elektrolyten auch bei Temperaturen oberhalb 80 °C und führt zu einer höheren Leitfähigkeit der Membran. Es ist keine aufwendige Membranbefeuchtung notwendig [Nar99]. Aufgrund des Dampfdruckes der wässrigen Methanollösung ist die maximale Betriebstemperatur auf ca. 130 °C begrenzt. Die volumenbezogene Methanolkonzentration ist höher. Dies führt zu einer verbesserten Kinetik der Anodenreaktion. Allerdings ist auch die Methanolpermeation höher. Der Betrieb mit einem flüssigen Brennstoffgemisch führt zu einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung im Stack und ermöglicht ein einfacheres Stack-Design. Zudem führt eine effiziente Wärmeabfuhr durch Wasserverdampfung in der zugeführten Luft zu einem reduzierten Kühlbedarf [Nar99]. Es ist allerdings eine Elektrodenstruktur erforderlich, die eine Versorgung der Anode mit Methanol und Wasser gewährleistet, aber auch die Ausbringung des entstehenden CO₂ erlaubt. Kathodenseitig gibt es beim Flüssigbetrieb Wassermanagementprobleme. Die O₂-Reduktion erfolgt aufgrund von Stofftransportproblemen durch den gegenläufigen Sauerstoff- und Wassertransport relativ langsam. Ein systemtechnischer Vorteil des Betriebs mit flüssigem Brennstoff ist

die leichtere Abtrennung des an der Anode entstehenden Kohlendioxids von dem ungenutzten Brennstoffgemisch [Nar95, Sco99]. Der Betrieb mit dampfförmigem Brennstoff ermöglicht höhere Betriebstemperaturen ohne eine Erhöhung des Druckes. Dadurch sind höhere Leistungswerte der DMFC möglich. Eventuell kommt es aber zur Austrocknung des Elektrolyten [Sco99]. Die volumenbezogene Methanolkonzentration ist niedriger, d. h. die Methanollöslichkeit in der Membran und somit die Methanolpermeation ist niedriger. Zur Verdampfung des Brennstoffgemisches ist ein großer Wärmebedarf erforderlich, und der Kühlbedarf des Stacks ist deutlich höher.

Literatur	Betriebsbedingungen	Zellspannung
[Grü94]	Gasbetrieb, Nafion 117, 130 °C, 2 M, O_2 , $p_A = 4,4$ bar, $p_K = 5$ bar	0,52 V (400 mA/cm ²)
[Mun95]	Gasbetrieb, Nafion 117, 130 °C, $p_A = 2$ bar, $p_K = 2,3$ bar	0,51 V (300 mA/cm ²)
[Shu95]	Gasbetrieb, Nafion 117, 98 °C, 2 M Luft O_2	0,4 V (400 mA/cm ²)
		0,5 V (400 mA/cm ²)
[Sar94]	Flüssigbetrieb, 104 °C, 1 M	0,35 V (300 mA/cm ²)
[Ren95]	Flüssigbetrieb, Nafion 112, 1 M 110 °C, Luft, $p_A = 1,8$ atm, $p_K = 3$ atm 130 °C, O_2 , $p_A = 3$ atm, $p_K = 5$ atm	0,52 V (400 mA/cm ²)
		0,57 V (400 mA/cm ²)
[Ren95]	Flüssigbetrieb, Nafion 117, 1 M 110 °C, Luft, $p_A = 1,8$ atm, $p_K = 3$ atm 130 °C, O_2 , $p_A = 3$ atm, $p_K = 5$ atm	0,39 V (400 mA/cm ²)
		0,47 V (400 mA/cm ²)
[Zel98]	Flüssigbetrieb, Nafion 117, 100 °C, 1 M, 3,1 bar	0,50 V (400 mA/cm ²)
[Sur94]	Flüssigbetrieb, Nafion 117, 90 °C, 1 M, $p_A = 1,013$ bar, $p_K = 2,36$ atm Luft O_2	0,38 V (400 mA/cm ²)
		0,47 V (400 mA/cm ²)
[Nar99]	Flüssigbetrieb, Nafion 117, 1 M, Luft 90 °C, 2,4 bar 60 °C, 1,013 bar	0,48 V (400 mA/cm ²)
		0,27 V (400 mA/cm ²)
[Wai95]	Gasbetrieb, PBI/H ₃ PO ₄ , 200 °C, $x_{\text{Methanol}} = 0,2$, O_2 , Umgebungsdruck	0,30 V (400 mA/cm ²)
[Jun98]	Flüssigbetrieb, Nafion 115, 90 °C, 2,5 M, O_2	0,40 V (410 mA/cm ²)
[Doh99]	Flüssigbetrieb, Nafion 117, 130 °C, 4 bar, 1 M	0,39 V (400 mA/cm ²)

Tabelle 2-4: Literaturübersicht über den DMFC-Entwicklungsstand

Die experimentell ermittelten Werte für die Zellspannungen liegen deutlich unter den in Tabelle 2-3 angegebenen theoretisch möglichen Werten. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die elektrochemische Oxidation gehemmt ist. Die Aktivität des Anodenkatalysators ist zu niedrig, d. h. es sind bessere Katalysatoren erforderlich oder höhere Temperaturen [Nar95]. Die maximalen Betriebstemperaturen sind allerdings begrenzt durch die Temperaturstabilität der derzeit verfügbaren Membranmaterialien.

Typische Katalysatorbelegungen der Elektroden liegen bei 2-5 mg/cm² [Doh99]. Dies führt zu erheblichen Kosten für den DMFC-Stack. Dringendes Entwicklungsziel der letzten Jahre war daher die Reduktion der Edelmetallmenge bei gleichzeitiger Verbesserung der Aktivität des Anodenkatalysators [Nar99]. Entwicklungsanstrengungen konzentrieren sich hierbei haupt-

sächlich auf die Modifikation der bisher verwendeten Pt/Ru-Systeme. Diskutiert werden hier Elemente wie Os, Rh, W, Ir, Sn, Mb, Ti [Kos98, Götz98, Cha98]. Probleme bereiten u. a. die Langzeitstabilität der Katalysatoren. Aber auch die Optimierung des Kathodenkatalysators zur Reduzierung der Kathodenverluste ist Gegenstand derzeitiger Entwicklungen [Tho98]. Es besteht zusätzlicher Entwicklungsbedarf an der Elektrodenstruktur, um bestehende Stofftransportprobleme zu lösen [Got98].

Ein weiteres Problem für den technischen Betrieb der DMFC ist die Methanoldurchlässigkeit der bisher eingesetzten Membranen. Nicht vollständig an der Anode umgesetztes Methanol permeiert durch die Membran. Dies führt zu starken Wirkungsgradeinbußen. Die Permeation verursacht Potenzialverluste an der Kathode. Die Pt-Elektrode wird durch Reaktionsprodukte vergiftet. Dies führt zur Mischpotenzialbildung. Nach [Nar99] sinkt die Zellspannung um rd. 100 mV. Der Brennstoffverlust führt zusätzlich direkt zu einem Wirkungsgradverlust. Zudem ist ein höherer Luftbedarf erforderlich, der wiederum zu Wirkungsgradeinbußen des Systems führt. Bisher verwendete Elektrolytmembranen sind perfluorierte, sulfonierte Kationenaustauschmembranen und bestehen alle aus einem Polymergerüst an das SO_3^- -Ionen und H^+ -Gegenionen gebunden sind. Allerdings unterscheidet sich die Anzahl der Kettenbausteine. Nafion von der Firma Dupont wurde ursprünglich für die Chloralkali-Elektrolyse entwickelt und besitzt eine hohe Methanoldurchlässigkeit. Mit diesem Membrantyp werden im H_2/O_2 -Betrieb bereits gute Resultate erzielt. Nachteilig ist der hohe Preis von 1500 DM/m² und die starke Quellneigung. Sie führt zu Längenänderungen bis zu 30 % [Doh99]. Zudem ist Nafion nur bis etwa 130 °C temperaturbeständig. Dow Chemical vertreibt eine ähnliche Membran mit kürzeren Seitenketten und einer besseren Protonenleitfähigkeit als die Nafion-Membran. Die kürzeren Kettenlängen führen allerdings zu einer geringeren Stabilität und zu einer noch höheren Methanolpermeation.

Derzeitige Entwicklungsziele sind neue Elektrolyten mit deutlich niedrigerer Methanolpermeabilität bei vergleichbarer Protonenleitfähigkeit und guter mechanischer Stabilität. Dupont arbeitet an einer Mehrschichtmembran mit unterschiedlichen Sulfonisierungsgraden. Der Wirkungsgrad der DMFC-Zellen konnte damit geringfügig erhöht werden [Pat97]. Giner Inc. arbeitet ebenfalls an Membranmodifikationen und erzielte mit einer sulfonierten Styrol/Dvinyl-Benzol-Verbindung im Vergleich zu einer Nafion-117-Membran eine Reduktion der Methanoldurchlässigkeit von 60 % (bei einer Stromdichte von 100 mA/cm²). Allerdings sank auch die Leistung der Zelle um 14 % [Kos98]. Auch Polybenzimidazol (PBI) mit Phosphorsäure dotiert wurde in einer DMFC getestet [Wai95, Wan96]. Besonders interessant an PBI ist die Temperaturstabilität bis 200 °C. Nach [Wai95] kann zusätzlich der Methanoltransfer deutlich reduziert werden. Probleme bereitet allerdings die Auswaschung der Phosphorsäure. Um einen stabilen Brennstoffzellenbetrieb zu gewährleisten, müssten die Phosphorsäuregruppen chemisch gebunden werden. Zudem wird derzeit die Möglichkeit der Entstehung giftiger Reaktionsprodukte diskutiert.

Neben der Membranentwicklung konzentrieren sich zahlreiche Bemühungen auf die Entwicklung einer methanolundurchlässigen Sperrschicht. Sauk et al. integrierten eine dünne Palladiumschicht zwischen zwei Membranen, um den *cross-over* zu verhindern [Sauk98]. Die Palladium-Partikel bilden eine physikalische Barriere für die Methanolmoleküle. Dies führt zu

einer Reduktion der Permeation und einem Anstieg der Zellspannung. Eine andere Idee zur Reduzierung der Mischpotenzialbildung und der damit verbundenen Zellenwirkungsgradeinbußen ist die Entwicklung eines Kathodenkatalysators, der nur für die Sauerstoffreaktion selektiv ist [Mun95].

Auch die Betriebsbedingungen haben einen entscheidenden Einfluss auf den Methanoldurchgang. Neue veröffentlichte Untersuchungen versuchen z. B. die Abhängigkeiten der Methanolpermeation von der Methanolkonzentration und der Temperatur zu klären [Got98, Zel98, Tho98, Nar99, Sauk98]. Nach Zelenay et al. [Zel98] wird beispielsweise bei kleineren Konzentrationen als 1 molar der Methanoldurchgang durch Diffusion kontrolliert, wobei ein Absenken der Konzentration die Permeation vermindert. Ein wichtiger Beitrag zur Entwicklung und Optimierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen ist die Ermittlung von durchgängigen Datenreihen durch Variation der Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Konzentration), wie sie z. B. in [Doh99] vorgestellt wurde. Die elektrochemischen Untersuchungen von Müller [Mül99], bei denen sowohl die Kinetik der Methanoloxidation und der Sauerstoffreduktion, der Massentransport von Methanol und Sauerstoff, sowie der Ohm'sche Widerstand mit Hilfe der Impedanzspektroskopie quantifiziert wurden, ermöglichen ebenfalls ein besseres Verständnis der in der DMFC stattfindenden Vorgänge. Die aktuellen Ergebnisse sollen in den jeweiligen Kapiteln der vorliegenden Arbeit genauer dargestellt werden.

2.4 Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen und ihren Systemen

Für die Auslegung und Optimierung verfahrenstechnischer Systeme haben Simulationsrechnungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Bislang sind allerdings wenige systemtechnische Analysen für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systeme bekannt. Systemoptimierungsversuche existieren bislang nur für wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen-Systeme. So haben beispielsweise Friedmann et al. Simulationsrechnungen für ein Direkt-Wasserstoff-Brennstoffzellen-System durchgeführt [Fri98]. Das Optimierungsverfahren liefert die maximale Nettostromausbeute des Systems in Abhängigkeit vom Kathodendruck und dem Luftverhältnis als Funktion von der Stromdichte und basiert auf einer modellierten U/i-Kennlinie, die den Einfluss der Katalysatoren, der Membran und Reaktanten berücksichtigt. In Abhängigkeit von der benötigten Leistungsdichte ergeben sich unterschiedliche Betriebsstrategien zur Optimierung des Gesamtwirkungsgrades. Bei kleinen Stromdichten erhält man optimale Werte für kleine Luftverhältnisse und niedrige Drücke, bei hohen Stromdichten ist der Zusammenhang genau umgekehrt.

Auf dem Gebiet der Modellierung von DMFC-Systemen existieren hauptsächlich Simulationen einzelner Komponenten wie z. B. den Stack oder die CO₂-Abtrennung in Kondensatabscheidern.

Die Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Stacks baut häufig auf Wasserstoffbrennstoffzellen auf und beschäftigt sich mit Teilaspekten wie z. B. Transportvorgänge in den Gasverteilern oder den Ionen- und Massentransporten. In [Wan94] werden beispielsweise mit

Hilfe von Simulationsrechnungen die Stofftransportvorgänge in der Anodenkatalysatorschicht untersucht. Die von Dohle experimentell beobachteten Phänomene wurden ebenfalls mit Hilfe von Simulationsrechnungen beschrieben [Doh99]. Die Modellierung der Vorgänge in der DMFC lässt Voraussagen von Leistungswerten zu und berücksichtigt sowohl die Leitfähigkeitsänderungen der Membran mit dem Wassergehalt als auch die für die DMFC typische Mischpotenzialbildung.

Scott et al. konzentrieren sich auf die Modellierung des Stacks, betrachten aber Teilaspekte des Systems. Bei der Stacksimulation betrachten sie ausschließlich den Flüssigbetrieb. Hierbei wird von einer vollständig gesättigten Membran und einer daraus resultierenden homogenen Leitfähigkeit ausgegangen [Sco97]. Die Modellierung der Zweiphasen-Strömung und der Massentransportphänomene durch die Elektroden und die Membran ermöglicht Aussagen über die Temperaturverteilung und Druckverluste im Stack. Es konnte gezeigt werden, dass bei einer Stackzellenanzahl >10 die Probleme der Brennstoffverteilung und somit die Brennstoffversorgung der Zellen stark zunehmen [Sco98]. Das Austragen der Kohlendioxidmengen wird beim *up-scaling* kleiner Versuchszellen zu einem Stack problematisch.

Neben der Stack-Modellierung arbeiten Scott et al. mittlerweile auch an der Simulation von systemtechnischen Teilaspekten [Sco99]. Hierbei wird insbesondere das Methanolmanagement berücksichtigt. Im Kohlendioxid lösen sich beträchtliche Methanolmengen, die entfernt werden müssen, bevor das Abgas in die Atmosphäre gelangt. Beim Betrieb mit gasförmigem Brennstoff erweist sich die CO_2 -Abtrennung als noch aufwendiger. Die Untersuchungen beziehen sich auf Systeme, bei denen die Brennstoffzellen mit flüssigem oder mit gasförmigem Brennstoff versorgt werden. Scott et al. berechnen Phasengleichgewichte des Anodenabgases in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur der DMFC, der Methanolkonzentration und der Stromdichte. In Abhängigkeit der Wärmedurchgangskoeffizienten lassen sich die zur Kondensation notwendigen Wärmeaustauschflächen als Funktion von der Stromdichte und somit des Methanolumsatzes bestimmen. Eine andere Möglichkeit zur Entfernung der Methanolanteile aus dem Anodenabgas ist der Betrieb einer zusätzlichen DMFC, in der das methanolhaltige Gas elektrochemisch umgesetzt wird. Die erreichbaren Leistungsdichten sind jedoch sehr gering [Sco99].

Die Arbeiten von Moore et al. konzentrieren sich auf die Optimierung des effektiven Wirkungsgrades einer mit flüssigem Methanol betriebenen DMFC (siehe Gl. 2-10) in Abhängigkeit der Leistungsdichte durch Variation der Methanolkonzentration und des zugeführten Brennstoffstroms [Moo98]. Ausgangspunkt der Berechnungen ist eine *state-of-the-art* DMFC. Unter der Annahme, dass die Methanolpermeation auf 90 % reduziert werden kann, verbessert sich der effektive Wirkungsgrad und sein absolutes Maximum verschiebt sich zu kleineren Leistungsdichten. Diese Variation hat keinen Einfluss auf die maximale Leistungsdichte der DMFC. Kombiniert man die Reduktion des Methanoldurchgangs mit einer Spannungszunahme um 0,1 V, verbessert sich sowohl der effektive Wirkungsgrad als auch die maximal erreichbare Leistungsdichte. Moore vergleicht die Ergebnisse der optimierten DMFC mit erreichbaren Wirkungsgraden einer mit Wasserstoff betriebenen PEMFC bei gleichem Luftverhältnis und Kathodendruck. Die DMFC erreicht dabei 70 % des effektiven Zellenwirkungsgrades und 50 % der maximalen Leistungsdichte der Wasserstoff-PEMFC. Berücksichtigt man bei der H_2 -

PEMFC noch das Zusatzgewicht für einen Wasserstoffspeicher, besitzen nach Moore et al. [Moo98] beide System vergleichbare Leistungsgewichte. In [Moo98b] stellen Moore et al. ähnliche Abschätzungen hinsichtlich des Systemvolumens vor. Danach würde eine spezifische Leistung von 0,35 kW/l ausreichen, um Systemgrößen zu erzielen, die mit Direkt-Wasserstoff-Brennstoffzellen-Systemen konkurrenzfähig sind.

Das Jet Propulsion Labor plant die Integration eines 150 W DMFC-Stacks in ein leichtes tragbares System. Vorab wurde mit der Durchführung von begleitenden Simulationsrechnungen begonnen [Nar98b]. Es wird ein einfaches autarkes System vorgestellt, das die Anforderungen der Brennstoff- und Luftversorgung der Brennstoffzelle und des Wasser- und Wärmemanagements erfüllt. Das entwickelte DMFC-Modell basiert auf den Leistungsdaten, die das JPL mit einem 5 Zellen-Stack ermittelt hat. Aufbauend auf diesen Daten wurden die verschiedenen Abhängigkeiten der Parameter miteinander korreliert. Hierbei wurde beispielsweise die Abhängigkeit der Spannung auf die Stromdichte als Funktion von der Temperatur und dem Luftverhältnis berücksichtigt, aber auch die Methanolpermeationsrate in Abhängigkeit der Stromdichte als Funktion von der Methanolkonzentration und der Temperatur. Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt auf dem Wassermanagement des Systems. Bisherige Berechnungsergebnisse zeigen, dass die Umgebungstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserbilanz hat. Bei hohen Luftverhältnissen (z. B. $\lambda = 6$) ist nur ein Betrieb bis zu einer Umgebungstemperatur von 25 °C möglich. Höhere Umgebungstemperaturen zwingen zu einer Reduktion des Luftverhältnisses. Ein niedriges Luftverhältnis führt allerdings zu Leistungseinbußen der DMFC. Dies liegt u. a. an dem schlechteren Wasseraustrag aus dem Stack. Allerdings geht bei einer Reduktion der Luftmenge der elektrische Eigenbedarf für die Luftverdichtung zurück. Weitere Berechnungen haben gezeigt, dass bei Betriebstemperaturen über 60 °C der Aufwand zur Wärmerückgewinnung im System stark ansteigt und auch die Wasserabtrennung im Kathodenabgas bei hohen Luftverhältnissen problematisch ist. Für die Realisierung eines kleinen, tragbaren DMFC-Systems ist daher unbedingt die Verbesserung der DMFC-Leistungswerte bei niedrigen Luftverhältnissen erforderlich. Ein weiterer Schlüsselparame-ter, der die Systemgröße beeinflusst, ist die Methanolkonzentration. Konzentrationen größer 0,5 mol/l führen zu höheren Permeationsraten, steigendem Luftbedarf des Systems und schlechteren Leistungen. Als besonders wichtig erweist sich die Regelung der Methanolkonzentration, um stabile Zustände einstellen zu können. JPL hat hierzu einen Methanolsensor entwickelt.

Auf dem Gebiet der verfahrensanalytischen Berechnung von ganzen DMFC-Systemen für den Einsatz als Fahrzeugantrieb in einem elektrischen Nettoleistungsbereich über 50 kW sind in der Literatur außer eigenen Arbeiten des Instituts für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik des Forschungszentrums Jülich bislang keine weiteren Veröffentlichungen bekannt [Men98b]. Es wurden bereits einige unterschiedliche Betriebsvarianten mit flüssigem und gasförmigem Brennstoff entwickelt und analysiert. Hierbei wurde das Simulationsprogramm PRO/II der Firma SimSci verwendet. Die Ergebnisse zeigen die grundsätzliche Realisierbarkeit von DMFC-Systemen und verdeutlichen ihre Eignung als attraktives alternatives Antriebskonzept. Mit Hilfe von Parametervariationen konnten für die vorgeschlagenen Verfahren bereits Möglichkeiten und Grenzen hinsichtlich der Systemwirkungsgrade aufgezeigt werden. Der

Einfluss der Zellenbetriebsparameter (Druck, Temperatur, Methanolkonzentration etc.) auf den Zellenwirkungsgrad wurde aber noch nicht berücksichtigt.

Durch die gegenwärtigen intensiven Bemühungen bei der DMFC-Entwicklung liegen mittlerweile neuere Erkenntnisse vor, die in den Analysen von Menzer et al. ebenfalls noch nicht eingebunden werden konnten. So wird beispielsweise für die bei [Men98b] vorgeschlagenen Systeme, bei denen die DMFC mit flüssigem Brennstoff versorgt wird, die Wasserpermeation mit 0,1 Moleküle Wasser pro Proton sehr niedrig angesetzt. Stand der Entwicklung sind mittlerweile bei herkömmlichen Polymer-Membranen 2-5 Wassermoleküle pro Proton in Abhängigkeit von der Temperatur [Shu98]. Bei [Doh99] wird u. a. gezeigt, dass sich die Wasserpermeation auch nicht durch eine hydraulische Druckdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenraum zurückdrängen lässt. Dadurch ergeben sich beispielsweise für das Wärme- und Wassermanagements der Systeme andere Voraussetzungen.

3 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit soll eine detaillierte verfahrenstechnische Analyse mit dem Versuch der thermodynamischen Optimierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systemen für mobile Anwendungen durchgeführt werden. Das Ziel ist es, Entwicklungspotenziale aufzuzeigen und sinnvolle Felder für die Betriebsparameter zu definieren. Es sollen Kriterien für die weitere Entwicklung der DMFC und der Systemverfahrenstechnik erarbeitet werden. Hierbei ist eine Empfehlung hinsichtlich des Aggregatzustandes der Brennstoffzufuhr ein wichtiger Beitrag. Aus der Literatur sind keine derartigen Studien bekannt. Folgende methodische Vorgehensweise wird in der Arbeit angewendet:

- Eine verfahrenstechnische Bilanzierung startet im allgemeinen mit einem Systementwurf und darauf aufbauenden Berechnungen der Massen- und Energiebilanzen. Mit Hilfe des kommerziellen Prozesssimulationsprogrammes PRO/II der Firma SimSci sollen Verfahrenskonzepte für den Betrieb einer DMFC entworfen werden. Hierbei werden die beiden prinzipiell unterschiedlichen Verfahrensalternativen, bei denen die DMFC mit flüssigem oder gasförmigem Brennstoff betrieben wird, berücksichtigt. Die Systemkomponenten werden unter Einbeziehung der entsprechenden Entwicklungspotenziale möglichst realitätsnah charakterisiert. Für die Brennstoffzelle wird ein verfahrenstechnisches Ersatzschaltbild entwickelt, das hinsichtlich der Stoff- und Energiebilanz die elektrochemische Oxidation von Methanol abbildet und sich hauptsächlich auf experimentell ermittelte Daten stützt. Besonders wichtig für den Einsatz der DMFC in einem Pkw ist die Abbildung eines autarken Systems. Daraus ergeben sich besondere Anforderungen für das Wasser-, Methanol- und Wärmemanagement. Um gute Ergebnisse bei der Prozessmodellierung zu erzielen, ist es wichtig, bei der Berechnung eine thermodynamische Methode zu verwenden, die die betrachteten Mehrstoffsysteme möglichst genau abbildet. Mit Hilfe eines bewertenden Vergleichs verschiedener Methoden mit Literaturdaten für mehrere typische Gemischzustände soll ein geeigneter Ansatz zur Beschreibung gefunden werden.
- Die energetische Untersuchung wird in drei Bereiche gegliedert. Zuerst werden die Systemparameter mit Einfluss auf die Leistungswerte der Brennstoffzelle betrachtet. Als Ausgangspunkt dienen dabei zwei Basisschaltungen für den DMFC-Betrieb mit flüssigem und gasförmigem Brennstoff. Zwischen dem Betriebszustand der Brennstoffzelle und den Systemkomponenten bestehen starke Wechselwirkungen. Um das System optimieren und Entwicklungspotenziale für DMFC-Systeme aufzeigen zu können, müssen diese Wechselwirkungen zwischen den Betriebsparametern der Zelle und den Systemkomponenten mit Hilfe einer Verfahrensanalyse analysiert werden. Eine Literaturrecherche soll den Einfluss der Betriebsparameter auf die Strom-/Spannungskennlinien der DMFC klären. Eine Sensitivitätsanalyse ermöglicht eine getrennte Bewertung der Einflüsse der Prozessparameter. Anschließend soll die gegenseitige Beeinflussung durch Überlagerung betrachtet werden. Zahlreiche Parameter beeinflussen die Betriebscharakteristik einer Brennstoffzelle. Die Untersuchung der Auswirkungen der einzelnen Einflussgrößen auf die Strom-/Spannungswerte der Zelle und schließlich auf den Wirkungsgrad des Gesamtsystems bildet die Basis für notwendige Verbesserungsstrategien. Es sollen Betriebsbereiche optimiert und einge-

grenzt und somit sinnvolle Hilfestellungen für zukünftige DMFC-Entwicklungen gegeben werden. In einem weiteren Schritt werden die Systemparameter betrachtet, die keinen Einfluss auf die Leistungswerte der Brennstoffzelle haben, aber trotzdem die Systemwirkungsgrade maßgeblich beeinflussen. Danach werden ausgehend von den erstellten Basisschaltungen unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse mehrere Verfahrensvarianten für ein DMFC-System abgebildet und hinsichtlich ihres energetischen Wirkungsgrades rechnerisch beurteilt. Abschließend soll zudem ein verfahrenstechnischer Vergleich von IMFC- und DMFC-Systemen erarbeitet werden, aus dem sich wichtige Kriterien für die zukünftige Weiterentwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen hinsichtlich der Güte von Kennlinien der DMFC-Stacks ergeben.

- Basierend auf der detaillierten energetischen Systemanalyse soll auch eine exergetische Untersuchung der Systeme durchgeführt werden. Sie ist ein geeignetes Hilfsmittel zur Konfiguration der Anlagenstruktur und Festlegung der Prozessparameter und der Ausarbeitung optimaler Anlagenvorschläge und eignet sich für die quantitative Bewertung einzelner Systemkomponenten. Verknüpft man eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung mit der exergetischen Untersuchung, werden die Wechselwirkungen zwischen Prozessverbesserungen und Investitionskosten deutlich. Es entsteht ein zusätzliches Werkzeug zur Bewertung von Schaltungsmodifikationen.
- Ein weiteres Entscheidungs- bzw. Bewertungskriterium von Brennstoffzellensystemen ist ihr dynamisches Verhalten unter den besonderen Bedingungen beim Einsatz im Brennstoffzellen-Pkw. Mit Hilfe einer regelungstechnisch orientierten Simulation mit dem kommerziellen Programmpaket MATLAB/ SIMULINK sollen die Betrachtungen des stationären Betriebes mit einer dynamischen Prozesssimulation verknüpft werden. Dazu werden die beiden Basisschaltungen in ein bereits existierendes Modell eines Pkw-Antriebssystems integriert. Ein Schwerpunkt bildet hierbei das Wärmemanagement der Systeme. Es soll u. a. untersucht werden, ob sich aus der Wahl des Aggregatzustandes des Brennstoffes Systemvorteile hinsichtlich des dynamischen Verhaltens ergeben. Außerdem sollen erste Abschätzungen hinsichtlich des Wirkungsgrades und des dynamischen Lastfolgeverhaltens des kompletten Antriebssystems bei definierten Fahrzeugparametern vorgestellt werden.

4 System-Modellierung

Zur verfahrenstechnischen Modellierung des Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems wird das Bilanzierungsprogramm PRO/II der Firma Simulation Science verwendet. Das Programm eignet sich ausschließlich für stationäre Prozessbetrachtungen. Mit Hilfe einer graphisch orientierten Oberfläche erfolgt die Erstellung von Fließbildern. Ein Eingabedatensatz definiert die Randdaten, die Komponenten und die Verknüpfungen, die zur Lösung der aufgestellten Massen- und Energiebilanzen notwendig sind. Zur Optimierung oder Eingrenzung von Betriebsbereichen können Parameterstudien durchgeführt werden.

Zu den möglichen Komponenten eines Brennstoffzellen-Systems gehören neben der Brennstoffzelle Wärmeübertrager, Kondensatabscheider, Befeuchter, Mischkammern, Pumpen, Verdichter, ein katalytischer Brenner und eventuell auch eine Abgasentspannungsturbine. Diese Komponenten stehen in engen Wechselwirkungen zueinander. Der Betriebszustand der Zelle, die Brennstoffgemischzusammensetzung, der Brennstoffnutzungsgrad, die Strom-/Spannungswerte und die Abgaszusammensetzung bestimmen die Energie- und Stoffströme, die zwischen den einzelnen Komponenten ausgetauscht werden. Die Systemperipherie muss die Bereitstellung des notwendigen Brennstoffgemisches und der Luft gewährleisten und die Probleme der Handhabung der Produktströme lösen. Das Wassermanagement ist beispielsweise eines dieser Probleme wie auch die eventuell notwendige Abgasnachbehandlung in einem katalytischen Brenner. Ein weiterer zu lösender Problemkreis ist das Wärmemanagement. Der Stack muss gekühlt werden, und zur Vorwärmung oder Verdampfung des Brennstoffgemisches muss genügend Wärme zur Verfügung stehen. Je nach Aggregatzustand des zugeführten Methanol-/Wassergemisches werden hierbei unterschiedliche Anforderungen an das Gesamtsystem gestellt.

4.1 Thermodynamische Abbildung eines DMFC-Stacks

Das eigentliche Kernstück des Systems, die Brennstoffzelle, ist als eigenständige Komponente in dem verwendeten Simulationsprogramm nicht bekannt. Die Modellierung eines verfahrenstechnischen Ersatzschaltbildes aus den zur Verfügung stehenden Elementen ermöglicht die Darstellung des Verhaltens der Brennstoffzelle im Zusammenwirken mit dem Gesamtsystem. Es soll ein *Black-Box*-Modell erstellt werden, das hinsichtlich der Stoff- und Wärmebilanz die elektrochemische Oxidation von Methanol abbildet und sich hauptsächlich auf experimentell ermittelte Daten stützt. Dennoch soll das Modell die Möglichkeit bieten, extreme Grenzfälle zu betrachten, um erstrebenswerte Entwicklungsziele formulieren zu können.

4.1.1 Modellbeschreibung

Bei der elektrochemischen Umsetzung von Methanol in einer Brennstoffzelle entsteht elektrische Energie P_{BZ} und Wärme Q_{ab} (Definition: $Q < 0$ entspricht einer Wärmeabgabe, $P < 0$ entspricht einer erzeugten elektrischen Leistung). Für die Erstellung des Ersatzschaltbildes werden zuerst die Vorgänge, die die Energiebilanz beeinflussen, geklärt. Für die insgesamt freigesetzte Reaktionsenergie als Produkt aus dem tatsächlich in der Brennstoffzelle elektrochemisch

umgesetzten Methanolmengenstrom $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, Umsatz}}$ und der Reaktionsenthalpie $\Delta^R H$ gilt folgende Gleichung:

$$\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, Umsatz}} \cdot \Delta^R H = P_{\text{BZ}} + Q_{\text{ab}} = - (U_Z \cdot i + \Delta U_{\text{ges}} \cdot i) \cdot A \quad (4-1)$$

Die auftretende Abwärmeleistung Q_{ab} ist das Produkt der lokalen Überspannung ΔU_{ges} mit der auf die Fläche bezogenen Stromdichte i und der aktiven Membranfläche A . Der gesamte Abwärmestrom setzt sich wie die Überspannung aus reversiblen (Q_{rev}) und irreversiblen Anteilen (Q_{irr}) zusammen und hängt vom jeweiligen Betriebspunkt der Zelle und der entsprechenden Strom-/Spannungskurve und somit auch von der Membran und der Leistungsfähigkeit der Elektroden ab. Für einen bestimmten Betriebspunkt Z lässt sie sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$Q_{\text{ab}} = Q_{\text{rev}} + Q_{\text{irr}} = - (U_{\text{th}} - U_Z) \cdot I_Z \quad (4-2)$$

Aus dem Protonenstrom berechnet sich die in der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Leistung P_{BZ} wie folgt:

$$P_{\text{BZ}} = - U_Z \cdot I_Z = - U_Z \cdot \dot{n}_{\text{H}^+} \cdot F \quad (4-3)$$

Für den Brennstoffzellenwirkungsgrad η_{BZ} gilt somit nach Gleichung 2-9:

$$\eta_{\text{BZ}} = \frac{P_{\text{BZ}}}{P_{\text{BZ}} + Q_{\text{ab}}} \quad (4-4)$$

Geht man von einer Methanoldurchlässigkeit der Membran aus, wird an der Kathode zusätzlich Oxidationswärme frei.

$$Q_{\text{perm, ox}} = \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, perm}} \cdot \Delta^R H \quad (4-5)$$

Transportmechanismus

Elektroosmose	Die durch die Membran wandernden Protonen sind solvatisiert, d. h. sie schleppen Wasser- bzw. Methanolmoleküle mit zur Kathode. Der <i>Drag</i> -Koeffizient gibt die Anzahl der permeierenden Moleküle pro Proton an
Diffusion	Aufgrund eines sich einstellenden Methanol- bzw. Wasserkonzentrationsgefälles zwischen Kathode und Anode permeieren Wasser- bzw. Methanolmoleküle durch den Elektrolyten
Hydraulische Permeation	Aufgrund einer absoluten Druckdifferenz Δp zwischen Anoden- und Kathodenraum permeieren Wasser- bzw. Methanolmoleküle durch den Elektrolyten

Tabelle 4-1: Transportmechanismen der Wasser- und Methanolpermeation

Neben der elektrochemischen Umsetzungsreaktion von Methanol zu Kohlendioxid und Wasser in der DMFC sind hinsichtlich der Stoffbilanz eines Stacks verschiedene Aspekte zu berücksichtigen:

sichtigen. Mit den Protonen permeieren wie bereits beschrieben sowohl Wasser- als auch Methanolmoleküle durch die Membran. Tabelle 4-1 zeigt die verschiedenen prinzipiell möglichen Transportmechanismen (in Analogie zur Wasserstoff-PEMFC nach [Pei94]). Im PEM-Brennstoffzellenbetrieb mit Wasserstoff liegt der effektive Wassertransfer von der Anode zur Kathode durch den Elektrolyten nach Peinecke [Pei94] bei etwa 0,1 bis 0,2 Wassermolekülen pro Proton. Dieser Wasserbedarf an der Anode muss durch die Befeuchtung des Brenngases mindestens abgedeckt werden. Beim DMFC-Betrieb permeiert neben Wasser auch Methanol durch die Membran. Demzufolge soll bei der Modellbildung die Möglichkeit zu einer getrennten Variation der Permeationsrate von Methanol und Wasser vorgesehen werden. Die Löslichkeit von Kohlendioxid und anderer Nebenprodukte in Wasser und Methanol wird an dieser Stelle nicht berücksichtigt, d. h. es permeieren vereinfachend ausschließlich Wasser- und Methanolmoleküle durch den Elektrolyten.

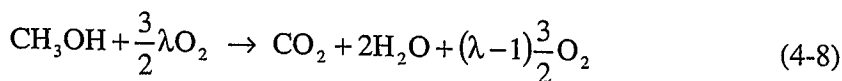
Bei dem betrachteten Anwendungsbeispiel wird als Oxidationsmittel Umgebungsluft verwendet. Der Feuchtegrad ist frei wählbar. Als relative Feuchte φ wird das Verhältnis des Wasserdampfpartialdruckes p_w zum Sättigungsdruck bei der herrschenden Lufttemperatur $p_s(T)$ bezeichnet.

$$\varphi = \frac{p_w}{p_s(T)} \quad (4-6)$$

Die dem Stack zugeführte Luftmenge soll ebenfalls variiert werden können. Als Eingabeparameter wird das Luftverhältnis verwendet, das dabei wie folgt definiert ist:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_{L, \text{stöch.}}} \quad (4-7)$$

Für $\lambda = 1$ wird gerade die stöchiometrisch erforderliche Mindestluftmenge zugeführt. Bei Luftüberschuss ergibt sich folgende Gesamtreaktionsgleichung:



In den durchgeführten Berechnungen bezieht sich λ immer auf die in der Brennstoffzelle umgesetzte Methanolmenge. Hierbei wird sowohl die zur Stromerzeugung genutzte Methanolmenge als auch die permeierende Methanolmenge berücksichtigt.

Der Brennstoffnutzungsgrad BN nach Gleichung 4-9 soll ebenfalls wählbar sein. Die in der Zelle verbleibende Methanolmenge wird entweder an der Anode elektrochemisch umgesetzt oder permeiert durch den Elektrolyten zur Kathode.

$$\text{BN} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{BZ}} - \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{AA}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{BZ}}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{Umsatz}} + \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{perm}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{AE}}} \quad (4-9)$$

mit $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{BZ}}$: der Brennstoffzelle zugeführter Methanolstrom
 $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{AA}}$: ungenutzt die Brennstoffzelle verlassender Methanolstrom

Insgesamt sollen bei der Abbildung des Prozesses in der Brennstoffzelle so wenig Elemente wie möglich verwendet werden. Das verfahrenstechnische Ersatzschaltbild einer DMFC, das in dieser Arbeit vorgestellt wird, besteht aus den Elementen *Gibbs-Reaktor*, *Flash*, *Stream-Calculator* und *Calculator*. Bevor die Schaltung näher beschrieben wird, sollen kurz die verwendeten Elemente und deren Möglichkeiten skizziert werden.

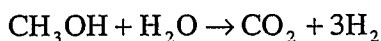
Ein *Gibbs-Reaktor* simuliert einen chemischen Reaktor durch Lösung der entsprechenden Wärme- und Stoffbilanzen basierend auf der Minimierung der freien Energien des Gemisches der Reaktionskomponenten. Dabei wird die Zusammensetzung des Produktstromes berechnet, der im chemischen Gleichgewicht des Systems vorliegt. Alle Komponenten im Reaktor gelten als Reaktionsteilnehmer, falls keine einschränkenden Annahmen getroffen wurden. Die entsprechende Reaktionswärme wird von PRO/II mit Hilfe der in der internen Datensammlung hinterlegten Bildungsenthalpienwerte berechnet. Reaktionskinetische Aspekte werden nicht berücksichtigt. Reaktoren können isotherm und auch adiabat berechnet werden.

Mit Hilfe von *Flashes* wird das Phasengleichgewicht eines Stoffstromes bestimmt, und die Phasen können in verschiedene Produktströme getrennt werden. Die Leistung, die erforderlich ist, um diesen Zustand zu erreichen, wird ebenfalls berechnet.

Stream-Calculators sind Rechenglieder, mit denen nahezu beliebige Rechenvorschriften vorgegeben werden können. Eine unbegrenzte Zahl von Stoffströmen können zusammengeführt und getrennt werden.

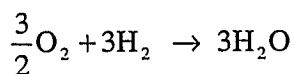
Calculators sind Rechenelemente, die überall in den Berechnungsablauf eingebunden werden können und vielseitig verwendbar sind. Sie basieren auf der Programmiersprache FORTRAN 77 und bieten viele Möglichkeiten der FORTRAN-Programmierung. Alle Prozessparameter können angesprochen und beliebig verwendet werden.

Da Protonen und Elektronen mit dem verwendeten Simulationsprogramm PRO/II grundsätzlich nicht dargestellt werden können, wird für die thermodynamische Abbildung des DMFC-Stacks die elektrochemische Methanoloxidation in zwei Reaktionsschritte aufgespalten. Dieser Ansatz basiert auf dem Gesetz der konstanten Wärmesummen von G. H. Hess [May92]. Im ersten Reaktionsschritt wird das Methanol-/Wassergemisch endotherm zu Kohlendioxid und Wasserstoff reformiert:



Dieser Schritt dient ausschließlich der Stoffumwandlung der Edukte. Es wird ein vollständiger Umsatz von Methanol vorgegeben, wobei im chemischen Gleichgewicht auch Nebenprodukte wie beispielsweise Kohlenmonoxid, Ameisensäure, Formaldehyd, Methylformiat oder Dimethylether zugelassen werden.

Der entstandene Wasserstoff wird abgetrennt und anschließend oxidiert:



Reaktor GR2 und gelangt in den dritten Reaktor GR3, in dem das durch den Elektrolyten permeierte Methanol oxidiert wird. Hierbei besteht die Möglichkeit, den gewünschten Methanolumsatz vorzugeben. Die Reaktionsprodukte verlassen mit Zellenbetriebstemperatur schließlich mit dem durch die Membran permeierten Wasser („Wasserperm“) den Kathodenraum (FL2).

Alle Modellkomponenten arbeiten isotherm. Die bei den einzelnen Verfahrensschritten benötigten oder frei werdenden Wärmeleistungen werden nach Gleichung 4-10 bilanziert.

$$Q_{\text{ges}} = Q_{\text{GR1}} + Q_{\text{GR2}} + Q_{\text{GR3}} + Q_{\text{SC2}} + Q_{\text{SC3}} + Q_{\text{SC4}} + Q_{\text{FL1}} + Q_{\text{FL2}} \quad (4-10)$$

Die Bestimmung der eigentlichen Wärmeleistung der Brennstoffzelle Q_{BZ} erfolgt nach Gleichung 4-11. Für $Q_{\text{BZ}} > 0$ muss die Zelle beheizt, für $Q_{\text{BZ}} < 0$ gekühlt werden.

$$Q_{\text{BZ}} = Q_{\text{ges}} + P_{\text{BZ}} \quad (4-11)$$

Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle P_{BZ} lässt sich mit Hilfe der Wasserstoffmenge, die durch die Membran geht und der doppelten Molzahl von Protonen entspricht, und Gleichung 4-3 berechnen. Die Zellspannung U_{Z} wird mit Hilfe experimentell ermittelter Strom-/Spannungskennlinien aus der Literatur bei den gewählten Betriebsparametern ermittelt. Die Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte wird vereinfachend durch eine an die Messwerte approximierte Funktion ausgedrückt, mit der sich bei vorgegebener Zellspannung die entsprechende Stromdichte berechnen lässt. Der Einfluss der Betriebsparameter auf die Strom-/Spannungskennlinien wird durch eine Literaturrecherche geklärt. Für den Betriebsfall $T_{\text{BZ}} = 90 \text{ °C}$, $p_{\text{BZ}} = 2,4 \text{ bar}$ sind die Wärmeleistungen der verwendeten Modellkomponenten in Tabelle 4-2 beispielhaft aufgeführt (siehe auch Tabelle 11-7).

Wärmeleistung	
Q_{SC2}	0,1 kW
Q_{SC3}	0,0 kW
Q_{SC4}	- 14,2 kW
Q_{GR1}	54,5 kW
Q_{GR2}	- 195,6 kW
Q_{GR3}	0,0 kW
Q_{FL1}	0,4 kW
Q_{FL2}	8,4 kW
Q_{ges}	- 146,4 kW

Tabelle 4-2: Wärmeleistung der Komponenten des DMFC-Modells ($Q < 0$: Wärmeabgabe) (Systembetriebsbedingungen: $U_{\text{BZ}} = 450 \text{ mV}$, $T_{\text{BZ}} = 90 \text{ °C}$, $p_{\text{BZ}} = 2,4 \text{ bar}$, $\lambda = 1,75$, $\dot{n}_{\text{Methanol,BZ}} = 1,23 \text{ kmol/h}$, 1 M Methanol , $\text{BN} = 80 \text{ \%}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{perm}}/\text{H}^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Um gute Ergebnisse bei der Prozessmodellierung erzielen zu können, ist es wichtig, eine thermodynamische Methode zu verwenden, die die betrachteten Probleme möglichst genau

abbildet. Das Simulationsprogramm bietet die Möglichkeit, für die Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Lage der Phasengleichgewichte, der Dampf- und Flüssigkeitsenthalpien, Entropien und Dichten, aus zahlreichen Methoden auszuwählen. Für die vorliegenden Berechnungen wird die von Panagiotopoulos-Reid modifizierte Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong mit einer Mischungsregel von Harvey und Prausnitz (SRKM) ausgewählt (siehe 11.2.4).

4.1.2 Modelltest und Fehlerdiskussion

Um das in Kapitel 4.1.1 vorgestellte Modell hinsichtlich der Energie- und Stoffbilanz zu überprüfen, werden Vergleichsrechnungen durchgeführt. Dazu sollen die Berechnungsergebnisse von Menzer [Men98b] mit eigenen Ergebnissen verglichen werden. Es wird die abzuführende Wärmeleistung und die elektrische Leistung bei gleichen Betriebsparametern berechnet (siehe Tabelle 4-3). Der Modellansatz von Menzer basiert auf den Gas-Zustandsgleichungen von Soave-Redlich-Kwong. Für die Beschreibungen der Gas-/Flüssigkeitsgleichgewichte werden die Wilson-Gleichung und das Henry'sche Gesetz verwendet [Men98b].

Details der DMFC-Abbildung sollen hier nicht beschrieben werden. Bei den definierten Betriebsbedingungen (siehe Tabelle 4-3) ergibt sich bei Menzer eine elektrische Stack-Bruttoleistung von 80,36 kW und eine Stackabwärmeleistung von 65,6 kW. Die Zusammensetzung der Edukt- und Produktströme sind im Anhang in Tabelle 11-2 aufgeführt.

Betriebsparameter	
Betriebstemperatur der Brennstoffzelle T_{BZ}	110 °C
Betriebsdruck der Brennstoffzelle p_{BZ}	3 bar
Brennstoffnutzungsgrad BN	100 %
Luftverhältnis λ	2,5
Zellspannung U	500 mV
Methanolkonzentration c_{Methanol}	1 molar
Methanolumsatz	1 kmol/h
Wasserpermeation	keine
Methanolpermeation	keine

Tabelle 4-3: Festgelegte DMFC-Parameter für die Vergleichsrechnungen

Für die Vergleichsrechnungen dienen die Eduktströme aus Tabelle 11-2 als Eingangsdaten für das in dieser Arbeit vorgestellte DMFC-Modell. Die Ergebnisse dieser Vergleichsrechnung sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Bruttoleistung des Stacks bei beiden Modellansätzen gleich groß ist. Hinsichtlich der Wärmebilanz ergeben sich allerdings deutliche Unterschiede. Es zeigt sich aber auch, dass die Wahl der thermodynamischen Berechnungsmethode die Berechnungsergebnisse beeinflusst. Für mehrere typische Gemischzustände wurden Literaturdaten mit den Berechnungsergebnissen verschiedener Methoden-Sets verglichen. Es wurde u. a. das Phasengleichgewicht Methanol/Wasser bei unterschiedlichen Drücken, die Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol und die Löslichkeit von Stickstoff in

Methanol-/Wassergemischen untersucht. Zudem wurde die spezifische Wärmekapazität für den Reinstoff Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur mit den verschiedenen Methoden berechnet. Ein bewertender Vergleich verschiedener Methoden mit experimentell ermittelten Werten zeigt, dass das verwendete SRKM-Thermo-Set sehr gute Ergebnisse für die betrachteten Mehrkomponentensysteme liefert (siehe Anhang, Kapitel 11.2.9). Neben der Berechnung mit dem Thermo-Set SRKM werden alternativ Berechnungen mit dem Thermo-Set SRK und SET01 durchgeführt. Eine ausführliche Erklärung der verschiedenen Methoden und Thermo-Sets befindet sich im Anhang (Kapitel 11.2.9). Die maximale mittlere Abweichung der Abwärme liegt für dieses Beispiel bei 0,9 %.

	SRKM	SRK	SET01
Bruttolleistung P_{BZ} / kW	- 80,361	- 80,360	- 80,360
Wärmeleistung Q_{BZ} / kW	- 63,648	- 64,036	- 64,251

Tabelle 4-4: Einfluss der thermodynamischen Methoden auf die Ergebnisse

Ein weiterer Unterschied zu dem Modellansatz von Menzer besteht in der Zusammensetzung der Produktströme. Menzer lässt bei der Methanolumsetzung in der Brennstoffzelle nur Kohlendioxid und Wasser als Reaktionsprodukte zu, während bei den vorliegenden Berechnungen auch Kohlenmonoxid, Ameisensäure, Formaldehyd und Methylformiat (wenn auch nur in geringen Mengen) entstehen. Berücksichtigt man diese Unterschiede, so zeigt der Modellvergleich, dass das in dieser Arbeit vorgestellte Modell die Vorgänge in der DMFC adäquat abbildet bzw. bei der Abbildung des Wärmehaushaltes gegenüber dem bisher verwendeten Modell von Menzer verbessert ist. Eine Validierung des Systemmodells mittels experimenteller Daten konnte nicht durchgeführt werden, da die erforderlichen Experimente nicht zur Verfügung standen.

Simulationsrechnungen sind grundsätzlich mit Fehlern behaftet. Dies liegt u. a. wie bereits beschrieben an den verwendeten Stoffdaten und thermodynamischen Methoden, aber auch an den numerischen Methoden und den definierten Toleranzbereichen. Die Genauigkeit der berechneten Ergebnisse lässt sich mit kleineren Toleranzwerten und einer größeren Anzahl von Iterationsschritten verbessern. Meistens hat dies aber eine erhebliche Erhöhung der Rechenzeit zur Folge. Ein verfahrenstechnisches Fließbild beinhaltet oft mehrere Schleifen, bei denen Produktströme an anderer Stelle wieder als Eingangsgrößen dienen. Zur Lösung derartiger Systeme werden sogenannte *tear streams* aufgeschnitten, indem geschätzte Startwerte vorgegeben werden. Zur Bestimmung der Reihenfolge der Berechnung bietet das Simulationsprogramm PRO/II die Möglichkeit, einen Algorithmus zur Minimierung der *tear streams* zu verwenden. Eine Simulationsrechnung konvergiert, wenn für diese Ströme bei zwei aufeinanderfolgenden Berechnungsschritten die drei folgenden Bedingungen für Stoffstromzusammensetzung n_i , Temperatur T und Druck p erfüllt sind:

$$\frac{\Delta n_i}{n_i} \leq e_c = 0,01$$

$$\Delta T \leq e_T = 0,5556 \text{ C}$$

$$\frac{\Delta p}{p} \leq e_p = 0,01$$

Für die Stoffstromzusammensetzung wird zusätzlich ein Wert vorgegeben, ab welchem Molanteil einer Komponente i die Konvergenzbedingung nicht erfüllt werden muss ($x_i = 0,01$). Es wurden Berechnungen durchgeführt, bei denen die Werte der oben genannten Toleranzen für die Kreislaufströme halbiert und verdoppelt wurden. Diese Änderungen hatten keinen Einfluss auf die Zahlenwerte der elektrisch erzeugten Bruttoleistung und der Abwärmeleistung des Stacks.

Für den gesamten verfahrenstechnischen Kreisprozess werden die folgenden Toleranzwerte für Temperatur T , Druck p und die elektrische Leistung P bzw. Wärmeleistung Q vorgegeben.

$$\begin{aligned} \Delta T \leq e_T = 0,05556 \text{ C} & \quad \frac{\Delta p}{p} \leq e_p = 0,005 \\ \frac{\Delta P}{P} \leq e_P = 0,001 & \quad \frac{\Delta Q}{Q} \leq e_Q = 0,001 \end{aligned}$$

Für mehrere Betriebszustände wurden auch diese Toleranzwerte halbiert und verdoppelt. Die durchschnittliche relative Abweichungen für die Stack-Bruttoleistung lag bei 0,0025 % und für die Stackabwärme bei 0,01 %. Bei der Berechnung des energetischen Wirkungsgrades der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Gesamtsysteme führt die Toleranzänderung zu keiner Abweichung der Ergebnisse.

4.2 Basisschaltung für ein mit flüssigem Brennstoffgemisch betriebenes DMFC-System

Der prinzipielle Aufbau der Basisschaltung für ein DMFC-System, bei dem das Brennstoffgemisch der Zelle flüssig zugeführt wird, ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Wasser und Methanol werden im vorgegebenen Mischungsverhältnis mit den Pumpen P_1 und P_2 auf den Betriebsdruck p_{BZ} der Zelle gebracht und im Wärmeübertrager WT_1 vorgewärmt. Dazu wird die Abwärme des Kathodenabgases genutzt. Das Brennstoffgemisch gelangt in den Umwältz-tank UT und wird anschließend im Wärmeübertrager WT_3 auf Betriebstemperatur gebracht. Die dazu notwendige Wärmemenge liefert die Abgaswärme nach dem katalytischen Brenner KB . Anschließend wird das Methanol-/Wassergemisch der Brennstoffzelle zugeführt. Eventuelle Druckverluste werden mit der Pumpe P_3 ausgeglichen. Im Anodenraum der Brennstoffzelle kommt es zur elektrochemischen Umsetzung des Methanols. Die entstehenden Protonen permeieren durch die Membran zur Kathode. Das Kohlendioxid und andere eventuell entstandene Nebenprodukte verlassen mit dem überschüssigen, nicht genutzten Brennstoff den Anodenraum und gelangen in den Umwältz-tank. Hier wird die gasförmige Phase abgetrennt. Um das im Abgas enthaltene dampfförmige Methanol zurück gewinnen zu können, wird das Gasgemisch im Kondensatabscheider K_1 abgekühlt und das anfallende Kondensat wieder dem Umwältz-tank zugeführt.

Kathodenseitig wird die zur Reaktion notwendige Umgebungsluft auf den Betriebsdruck p_{BZ} verdichtet und anschließend mit anfallendem Produktwasser in einem Quenchkühler QK bis zur Sättigung befeuchtet. Dabei wird die durch die Verdichtung stark erwärmte Luft unter die

Zellen-Betriebstemperatur abgekühlt. Der Luftsauerstoff reagiert an der Kathode unter Aufnahme der Elektronen mit den durch die Membran permeierten Protonen zu Wasser. Die überschüssige Luft verlässt mit dem Reaktionswasser den Kathodenraum. Das Kathodenabgas wird schrittweise erst in den Wärmeübertragern WT1 und WT2 und anschließend im Kondensatabscheider K2 abgekühlt. Das anfallende Kondensat wird wie bereits beschrieben teilweise zur Luftbefeuchtung eingesetzt. Die überwiegende Menge Wasser wird jedoch wieder als Ausgangsstoff verwendet und mit Methanol gemischt der Brennstoffzelle zugeführt. Durch diesen Wasserkreislauf wird ein zusätzliches Tanken von Wasser vermieden.

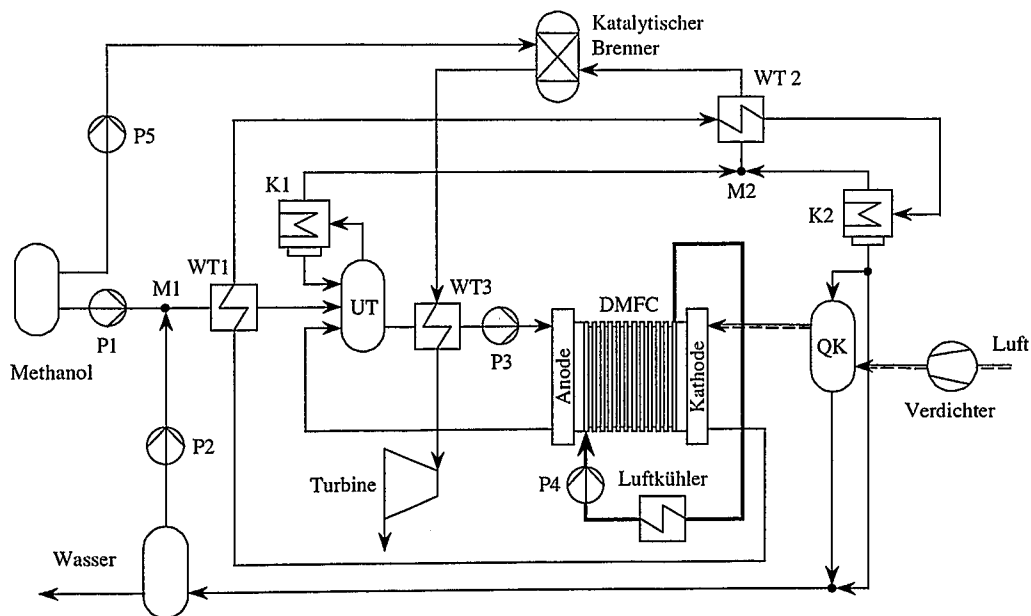


Abbildung 4-2: Basisschaltung für ein DMFC-System mit flüssig betriebener Brennstoffzelle (DMFC/LB)

Die beiden Abgasströme, die aus den Kondensatabscheidern K1 und K2 austreten, werden gemischt und im Wärmeübertrager WT2 vorgewärmt. Anschließend werden sie dem katalytischen Brenner zugeführt. Hier wird eventuell im Abgas enthaltenes Methanol, Kohlenmonoxid oder andere Kohlenwasserstoffverbindungen möglichst vollständig zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Um die dazu notwendige Betriebstemperatur des Katalysators T_{Kat} zu erreichen, muss gegebenenfalls zusätzliches Methanol zugeführt werden. Weiterhin wurde angenommen, dass der Katalytkonverter im Druckbetrieb arbeiten kann. Dies ermöglicht die Anordnung einer Abgasentspannungsturbine nach dem Brenner, in der zum Abschluss die Druckenergie des Abgases nach dem Wärmeübertrager WT3 genutzt wird. Die Kühlung der Zelle erfolgt mit Wasser, das nach dem Austritt aus der Zelle in einem Luftkühler abgekühlt wird. Bei den durchgeführten Variantenrechnungen wurden einheitlich folgende Randbedingungen eingehalten. Die Umgebungstemperatur beträgt 293,15 K, der Umgebungsdruck 1,013 bar. Die verwendeten Wirkungsgrade für die Komponenten Pumpe, Verdichter und Turbine können Tabelle 4-5 entnommen werden. Die Tabelle zeigt auch die angenommenen Druckverluste. Wärmeverluste wurden nicht berücksichtigt, sämtliche Komponenten arbeiten

adiabat. Für die Wärmeübertrager wurden Grädigkeiten (kleinste Temperaturdifferenz $\Delta t_{\min}$) von 5 K vorgegeben.

Komponente	Wirkungsgrad bzw. Druckverlust
Pumpe	80 %
Turbine	50 % (adiabat)
Verdichter	60 % (adiabat)
Wärmeübertrager	20 mbar
Brennstoffzelle	50 mbar

Tabelle 4-5: Wirkungsgrade und definierte Druckverluste

Grundlage der ersten Schaltung bietet die in [Nar95] experimentell ermittelte Strom-/Spannungskennlinie (siehe Abbildung 4-3). Die Betriebsparameter wurden der ausgewählten Literaturstelle entnommen. Fehlende Daten wurden durch möglichst realistische Annahmen ergänzt. Ein 1 molares Methanol-/Wassergemisch wird bei der Betriebstemperatur $T_{BZ} = 90^\circ\text{C}$ und dem Druck $p_{BZ} = 2,4\text{ bar}$ in der Brennstoffzelle umgesetzt. Es handelt sich bei dem Elektrolyten um eine Nafion-117-Membran. Die Systemparameter sind in Tabelle 4-6 aufgeführt. Bei den Berechnungen wird vereinfachend eine Wasserpermeation von 4 Wassermolekülen pro Proton angenommen. Shukla et al. haben für die mit flüssigem Brennstoffgemisch versorgte DMFC die Abhängigkeit der Wasserpermeation von der Betriebstemperatur untersucht. Beim Betrieb mit einer 1 molaren Methanollösung und trockenem Sauerstoff beträgt die Wasserpermeation $2,85\text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$ bei 60°C , $3,4\text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$ bei 80°C und $5,1\text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$ bei 130°C [Shu98]. Die Methanolpermeation wird zunächst vernachlässigt.

Parameter	
Temperatur T_{BZ}	90°C
Druck p_{BZ}	2,4 bar
Methanolkonzentration c_{Methanol}	1 molar ($x_{\text{Methanol}} = 0,0184$)
Insgesamt zugeführter Methanolstrom $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},\text{System}}$	1 kmol/h
Luftverhältnis	2,5
Brennstoffnutzungsgrad	80 %
Methanolpermeation $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},\text{perm}}$	keine
Wasserpermeation $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{perm}}$	$4\dot{n}_{\text{H}^+}$
Betriebstemperatur des katalytischen Brenners T_{Kat}	150°C

Tabelle 4-6: Parameter für den Basisfall

Einen allgemeinen Vergleich verschiedener Systeme oder unterschiedlicher Betriebsparameter ermöglicht die Berechnung des Wirkungsgrades als Kennzahl. Der Systemwirkungsgrad η_{System} stellt den Nutzen des Systems, also die elektrische Nettoleistung P_{netto} , ins Verhältnis zum Aufwand, d. h. zu der mit dem Brennstoff zugeführten Energie. Diese Energie wird üblicherweise mit Hilfe des unteren Heizwertes des Brennstoffes berechnet.

$$\eta_{\text{System}} = \frac{P_{\text{netto}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, System}} \cdot H_{\text{u, CH}_3\text{OH}}} \quad (4-12)$$

Die elektrische Nettoleistung des Systems P_{netto} lässt sich mit Gleichung 4-13 berechnen. Ein großer Anteil der elektrischen Leistung der Brennstoffzelle P_{BZ} wird beim DMFC-System für den Gas- und Flüssigkeitstransport, insbesondere zur Kompression der Verbrennungsluft, benötigt. Ein Teil der Druckenergie lässt sich durch eine Entspannungsturbine zurückgewinnen (Definition: $P > 0$ entspricht einer zugeführten elektrischen Leistung).

$$P_{\text{netto}} = P_{\text{BZ}} + P_{\text{Verdichter}} + P_{\text{Turbine}} + P_{\text{Pumpen}} \quad (4-13)$$

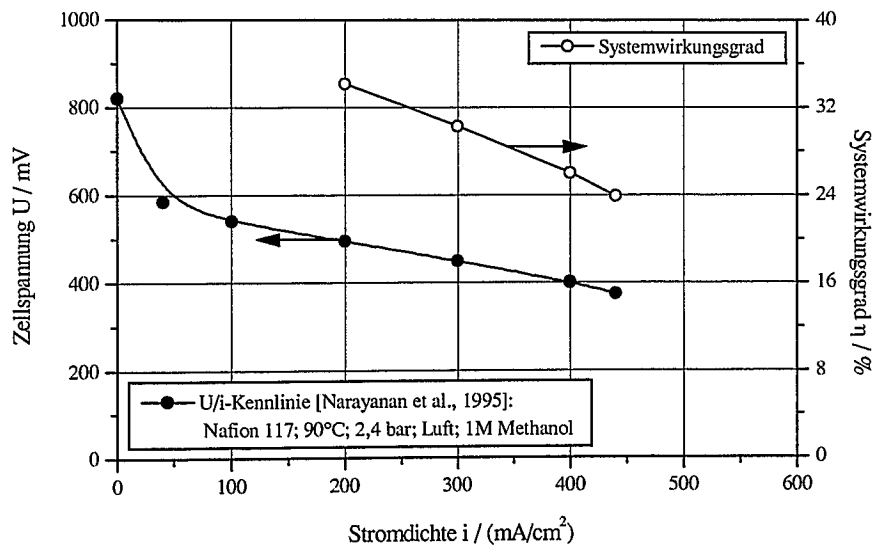


Abbildung 4-3: Systemwirkungsgrade des Basisfalles mit flüssigem Brennstoff in Abhängigkeit der Kennlinie (Systembetriebsbedingungen siehe Tabelle 4-6)

Abbildung 4-3 zeigt die Ergebnisse für die vorgestellte Basisschaltung, bei der die DMFC mit flüssigem Brennstoff versorgt wird. Der Gesamtwirkungsgrad des Systems beträgt nach Gleichung 4-10 bei einer Zellspannung von 0,4 V 26,15 %. Dem System wird stündlich 1 kmol Methanol zugeführt. Die elektrische Bruttoleistung der Brennstoffzelle beträgt dann 63,3 kW. Bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² muss die Membran rd. 40 m² groß sein. Der elektrische Eigenbedarf des Verdichters $P_{\text{Verdichter}}$ liegt bei 19,8 kW. Mit Hilfe der Entspannungsturbine werden aus der Abgasdruckenergie 4,6 kW Strom erzeugt. Der elektrische Eigenbedarf der Pumpen ist vernachlässigbar klein. Die Abwärmeleistung der Brennstoffzelle beträgt in dem angegebenen Betriebspunkt 60,38 kW. Zum Erreichen der notwendigen Katalysatortemperatur wird zusätzlich 43,2 mol/h Methanol benötigt. Die erforderliche Luftmenge beträgt 17,9 kmol/h (Temperatur nach dem Verdichter $T_{\text{NV}} = 155,6^\circ\text{C}$, Temperatur nach dem Quenchkühler $T_{\text{NQ}} = 57,5^\circ\text{C}$). Im betrachteten Stromdichtebereich von 200 bis 440 mA/cm² sinkt die Zellspannung um 120 mV. Der Wirkungsgrad des Systems sinkt mit abnehmender Spannung um 10,3 %-Punkte. Abbildung 4-4 zeigt ein QT-Diagramm für die Basisschaltung. Unter der Voraussetzung, dass die angenommenen Grädigkeiten der Wärmeaustauscher

technisch realisiert werden können, lassen sich die entsprechenden Abwärmeleistungen wieder in das System einkoppeln. Die größte Wärmeleistung wird im Wärmeübertrager WT2 übertragen.

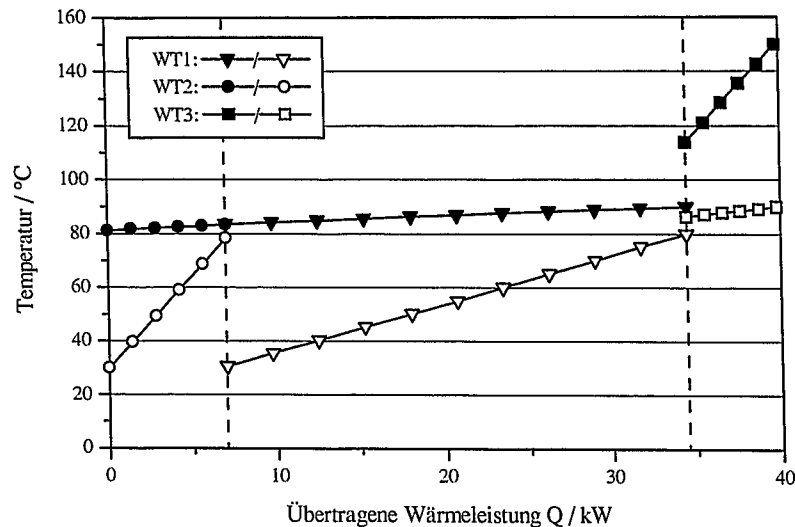


Abbildung 4-4: QT-Diagramm für die Basisschaltung mit flüssig betriebener DMFC für $U = 400 \text{ mV}$ (Basisschaltung siehe Abbildung 4-2, Systembetriebsbedingungen siehe Tabelle 4-6)

Um die Energieflüsse eines aus mehreren Komponenten bestehenden Systems anschaulich darzustellen, kann man ein Energieflussbild (Sankey-Diagramm) erstellen (siehe Abbildung 4-5). Es basiert auf den Bilanzen des 1. Hauptsatzes. Die Breite der Ströme gibt die übertragenen Energiebeträge wieder. So lässt sich verfolgen, welche Energiemengen in den einzelnen Anlagenteilen umgesetzt werden. Bei einer Zellspannung von 550 mV , das entspricht nach Gleichung 2-9 einem Brennstoffzellenwirkungsgrad von rd. 50% , lässt sich ein Systemwirkungsgrad von $38,9 \%$ erzielen. Die dem System zugeführte Brennstoffenergie wird in dieser Abbildung auf den Brennwert von Methanol bezogen, d. h. dem System werden $113,8$ Energieeinheiten zugeführt. Die Verwendung des Brennwertes ist an dieser Stelle sinnvoll, da das Reaktionswasser teilweise im Kondensator K2 auskondensieren muss, um die Autarkie des Wassermanagements zu gewährleisten. Die großen Verlustenergiemengen, die durch die kathodenseitige Kondensatabscheidung verursacht werden, würden im Sankey-Diagramm zu negativen Strömen führen. Die im Kondensatabscheider K1 abgeführten Wärmemengen sind im Verhältnis dazu mit $2,9 \text{ EE}$ sehr gering. Rund 27% der elektrischen Bruttoleistung des Stacks (insgesamt $10,7 \text{ EE}$) werden in diesem Beispiel zur Luftverdichtung benötigt. Davon können etwa 23% ($2,5 \text{ EE}$) durch eine Entspannungsturbine wieder zurückgewonnen werden. Die Verluste durch Kühlung der Brennstoffzelle betragen $19,8 \text{ EE}$. Die Restenergie des Abgases, die das System verlässt, beträgt $6,1 \text{ EE}$.

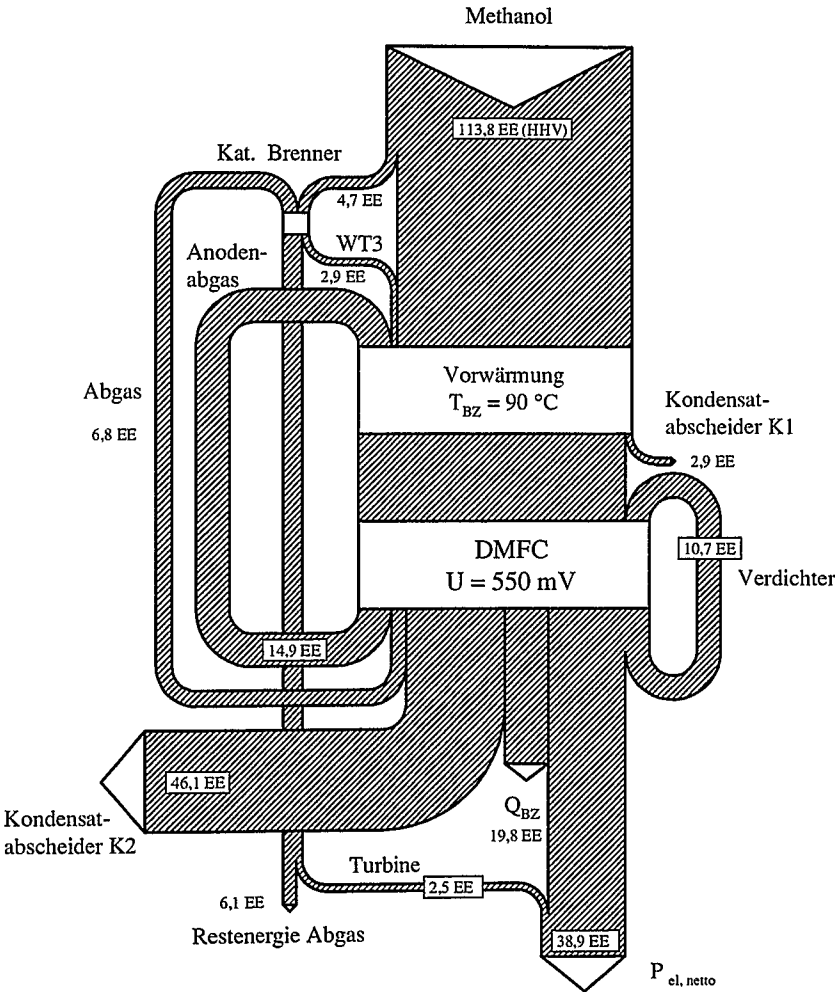


Abbildung 4-5: Sankey-Diagramm für die Basisschaltung eines DMFC-Systems mit flüssig-betriebener DMFC ($\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1 \text{ kmol/h}$)

Bei den Druckverlusten des Stacks und der Wärmeaustauscher wurden vereinfachende Annahmen getroffen (siehe Tabelle 4-5). Ihr Einfluss auf den Systemwirkungsgrad wurde durch eine Variation der Druckverluste überprüft. Tabelle 4-7 zeigt die Ergebnisse. Bei einem idealisierten Betrieb ohne Druckverluste lässt sich der Systemwirkungsgrad in diesem Beispiel um 0,5 % anheben. Selbst eine Verdoppelung der Druckverluste führt nur zu einer Änderung des Wirkungsgrades von 0,9 %.

$\Delta p_{BZ} / \text{mbar}$	0	50	100
$\Delta p_{WT} / \text{mbar}$	0	20	40
$\eta_{System} / \%$	26,135	26,015	25,791

Tabelle 4-7: Einfluss der Druckverluste auf die Systemeffizienz der Basisschaltung ($U = 500 \text{ mV}$, Systembetriebsbedingungen siehe Tabelle 4-6)

4.3 Basisschaltung für ein mit gasförmigem Brennstoffgemisch betriebenes DMFC-System

Ein variabler Betriebsparameter der DMFC ist der Aggregatzustand, in dem sich das Methanol-/Wassergemisch befindet, das in der Brennstoffzelle umgesetzt werden soll. Die DMFC kann nicht nur mit einem flüssigen sondern auch mit einem dampfförmigen Brennstoffgemisch betrieben werden. Die Basisschaltung für ein DMFC-System, bei der die DMFC mit einem gasförmigen Brennstoffgemisch betrieben wird, ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Methanol und Wasser werden mit den Pumpen P1 und P2 auf einen Druck verdichtet, der geringfügig über dem Zellenbetriebsdruck liegt, um die zu erwartenden Druckverluste in den Vorwärmern und Verdampfern auszugleichen. Im Mischer M1 werden die beiden Stoffströme mit der im Kondensatabscheider abgetrennten flüssigen Phase gemischt. Danach wird im Wärmeübertrager WT1 die Energie des Anodenabgases zur Vorwärmung des Brennstoffgemisches genutzt. Anschließend wird im Wärmeübertrager WT4 das Gemisch vollständig verdampft und im nachfolgenden Wärmeübertrager WT3 überhitzt. Nach der elektrochemischen Umsetzung des Methanols in der Brennstoffzelle verlassen der nicht genutzte Brennstoff, das Reaktionsprodukt Kohlendioxid und andere entstandene Nebenprodukte mit Zellenbetriebstemperatur den Anodenraum. Im Wärmeübertrager WT1 wird der Produktstrom bereits etwas abgekühlt, bevor er in den Kondensatabscheider K1 gelangt. Hier wird nach einer weiteren Kühlung die flüssige von der gasförmigen Phase getrennt. Kathodenseitig entspricht das System der bereits vorgestellten Basisschaltung eines DMFC-Systems, bei dem die Brennstoffzelle mit flüssigem Brennstoff betrieben wird (Abbildung 4-2).

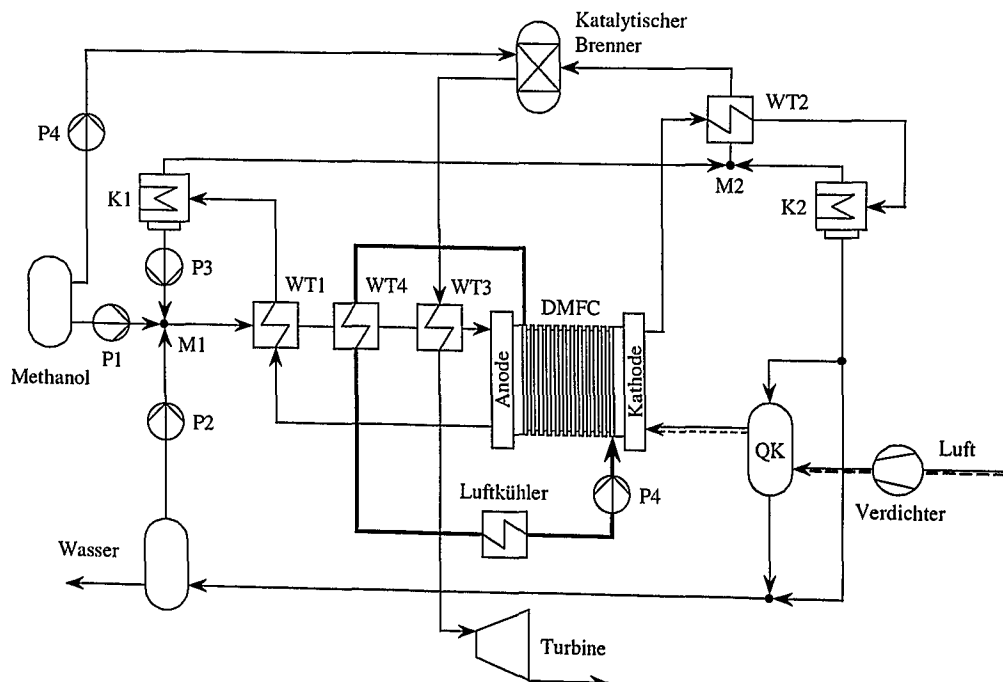


Abbildung 4-6: Basisschaltung für ein DMFC-System mit gasförmig betriebener DMFC (DMFC/GB)

Abbildung 4-7 zeigt für die Basisschaltung des mit gasförmigen Methanol betriebenen DMFC-Systems (siehe Abbildung 4-6) ein QT-Diagramm für eine Zellspannung von $U = 400$ mV bei einer Betriebstemperatur des Stacks von 130 °C. Um in Abhängigkeit vom Betriebsdruck des Stacks die entsprechenden Verdampfungstemperaturen zu gewährleisten, müssen die BZ-Betriebstemperaturen entsprechend hoch sein. Nach einer Vorwärmung des Brennstoffgemisches im Wärmeübertrager WT1 auf ca. 84 °C erfolgt die vollständige Verdampfung im Wärmeübertrager WT4 bei 112 °C und anschließend eine Überhitzung des Brennstoffdampfes im Wärmeübertrager WT3 auf 130 °C. Zur Verdampfung des Brennstoffgemisches im Wärmeübertrager WT4 werden bei diesem Beispiel 34 kW der Stackabwärmeleistung genutzt. Zur Überhitzung des Methanol-/Wasserdampfes im Wärmeübertrager WT3 dient der katalytische Brenner als Wärmequelle.

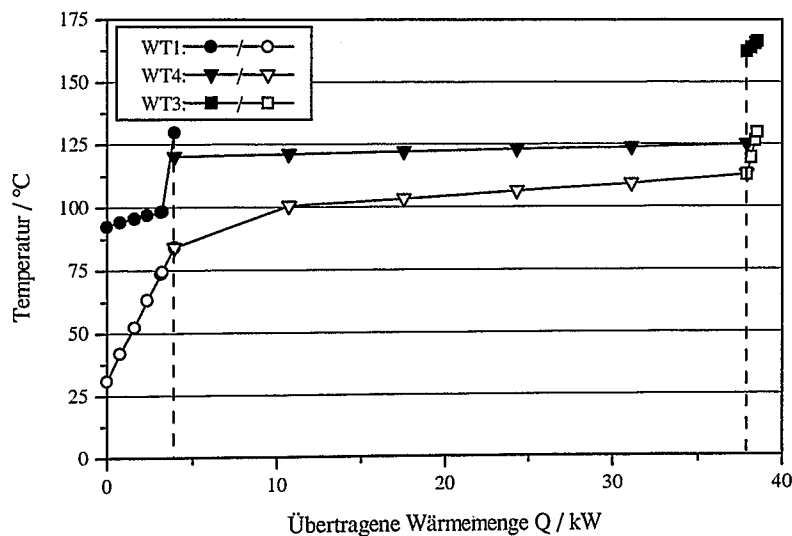


Abbildung 4-7: QT-Diagramm für die Wärmeübertrager WT1, WT3 und WT4 der Basisschaltung mit dampfförmig betriebener DMFC für $U = 400$ mV (Basisschaltung siehe Abbildung 4-6, Systembetriebsbedingungen siehe Tabelle 4-8)

Die Methanolpermeation soll analog zu den Berechnungen der Basisschaltung für den Flüssigbetrieb bei den ersten Betrachtungen vernachlässigt werden. Die Wasserpermeation durch eine Nafion-Membran beim Gasbetrieb ist deutlich niedriger als beim Flüssigbetrieb und beträgt nach [Got95] ca. 1 Wassermolekül pro Proton. In der vorliegenden Berechnung wird sie allerdings ebenfalls vernachlässigt. Bei der relativ hohen Methanolkonzentration von $x_{\text{Methanol}} = 0,4$ bleibt bei einem vollständigen Umsatz von einem Methanolmolekül mit einem Wassermolekül zu Kohlendioxid, sechs Protonen und sechs Elektronen theoretisch insgesamt nur ein halbes Wassermolekül zur Permeation übrig, d. h. $1/12$ Wassermolekül pro Proton kann durch den Elektrolyten permeieren.

Die Ergebnisse für die Basisschaltung mit gasförmig betriebener DMFC basieren auf der in [Mun95] vorgestellten Strom-/Spannungskennlinie und den in Tabelle 4-8 angegebenen Zellenbetriebsbedingungen.

Parameter	
Temperatur T_{BZ}	130 °C
Kathodendruck p_K	2,0 bar
Anodendruck p_A	2,3 bar
Methanolkonzentration c_{Methanol}	15 molar ($x_{\text{Methanol}} = 0,4$)
Insgesamt zugeführter Methanolstrom $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, System}}$	1 kmol/h
Luftverhältnis λ	2,5
Brennstoffnutzungsgrad	80 %
Methanolpermeation $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, perm}}$	keine
Wasserpermeation $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O, perm}}$	keine
Betriebstemperatur des katalytischen Brenners T_{Kat}	166,3 °C

Tabelle 4-8: Parameter für die Basisschaltung

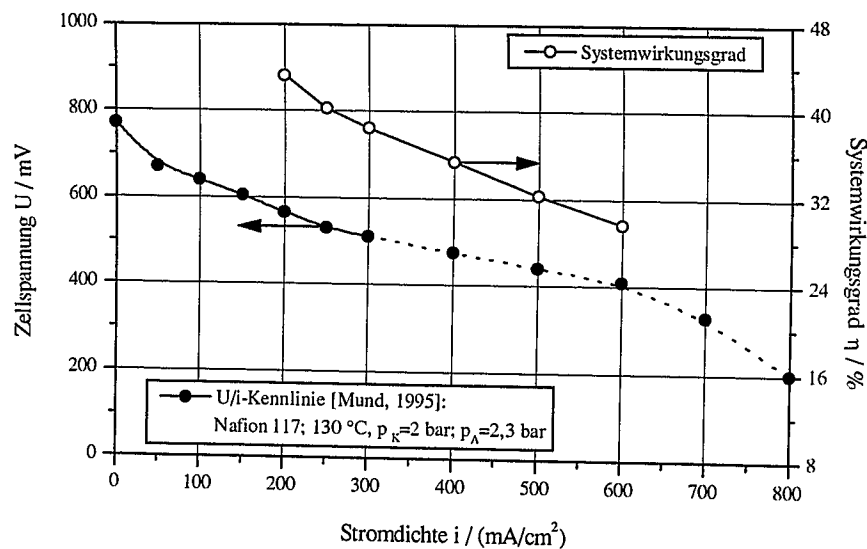


Abbildung 4-8: Systemwirkungsgrade des Basisfalles DMFC/GB in Abhängigkeit der Kennlinie (Betriebsbedingungen siehe Tabelle 4-8)

Abbildung 4-8 zeigt die verwendete Kennlinie und die mit ihrer Hilfe berechneten Systemwirkungsgrade. Die experimentell ermittelten Werte gehen für die ausgewählte Kennlinie leider nur bis 300 mA/cm². Deshalb wurde sie extrapoliert und der Systemwirkungsgrad mit dieser fiktiven Kennlinie berechnet. Bei einer konstanten Zellspannung von 400 mV ergeben sich die folgenden Ergebnisse. Der Systemwirkungsgrad beträgt 28,78 %. Bei einer elektrischen Bruttoleistung der Zelle von 62,29 kW beträgt die Zellenabwärmeleistung Q_{BZ} 107,17 kW. Der elektrische Eigenbedarf ist mit 11,24 kW etwas niedriger als bei dem Betrieb mit flüssigem Brennstoffgemisch. Dies liegt hauptsächlich an dem niedrigeren Kathodendruck und der deshalb niedrigerem Leistungsbedarf zur Luftverdichtung ($P_{\text{Verdichter}} = 14,94$ kW, Luftmenge 17,9 kmol/h, $P_{\text{Turbine}} = -3,72$ kW). Der katalytische Brenner erreicht ohne Zugabe von zusätzlichem Methanol eine Temperatur von 166,3 °C. Im Stromdichtebereich von 200-

600 mA/cm² sinkt die Zellspannung um rd. 115 mV und der Systemwirkungsgrad um 13,6 %-Punkte.

Probleme beim Betrieb der DMFC mit einem gasförmigen Methanol-/Wassergemisch bereitet die erforderliche Verdampfungswärme. Soll diese Wärme durch Abwärme des Systems gedeckt und nicht durch einen externen Verdampfer, in dem zusätzliches Methanol zur Dampferzeugung verbrannt wird, zur Verfügung gestellt werden, ergeben sich daraus einschränkende Bedingungen für den Brennstoffzellenbetrieb. Abbildung 4-9 zeigt ein QT-Diagramm für die verschiedenen Stoffströme des Systems. Die absoluten Wärmeleistungen beziehen sich auf eine in der Brennstoffzelle umgesetzte Methanolmenge von 1 kmol/h. Um ein Brennstoffgemisch mit einer Temperatur von 30 °C (in diesem Beispiel ein Methanol-/Wassergemisch mit einem Methanolanteil von 0,25 und einer absoluten Methanolmenge von 1 kmol/h) zu verdampfen, müssen rd. 50 kW thermische Leistung aufgewendet werden. Die Abgasströme mit Brennstoffzellenbetriebstemperatur sind dazu nicht in der Lage. Das Anodenabgas besitzt aufgrund seines Kohlendioxidanteils eine deutlich niedrigere Wärmekapazität als das flüssige Methanol-/Wassergemisch (siehe Tabelle 11-8). Zudem verringert sich der Massenstrom durch die Anodenreaktion. Bei der Abkühlung des Anodenabgases von Zellenbetriebstemperatur auf 30 °C wird etwa die Hälfte der Wärmeleistung frei, die zur Verdampfung des Brennstoffgemisches benötigt wird (siehe Abbildung 4-9).

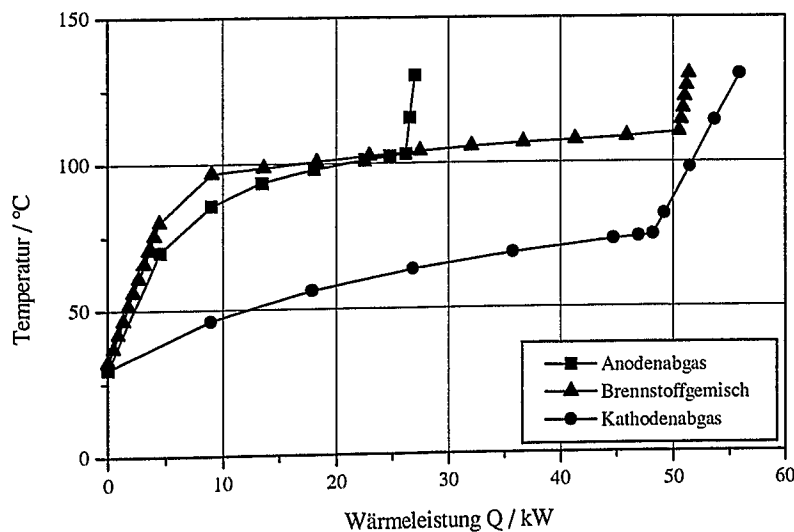


Abbildung 4-9: QT-Diagramm der aufzuheizenden und abzukühlenden Ströme
 ($T_{BZ} = 130\text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,75\text{ bar}$, $x_{\text{Methanol}} = 0,25$, $\dot{n}_{\text{Methanol,BZ}} = 1\text{ kmol/h}$)

Kathodenseitig lässt sich das Verdampfungsproblem auch nicht lösen, da die Kondensation des im Abgas enthaltenen Wassers auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau erfolgt. Die Abwärme des Anoden- und Kathodenabgases kann also zur Verdampfung nicht genutzt werden. Die einzige Wärmequelle, die dem System für die Brennstoffverdampfung zur Verfügung steht, ist demzufolge die Abwärme des DMFC-Stacks. Dies ist auch bei veränderten Methanolkonzentrationen oder Zellenbetriebsdrücken der Fall.

Bei [Men98b] wird ein DMFC-System mit gasförmig betriebener DMFC vorgestellt, bei dem die Betriebstemperatur 100 °C und das Wasser-/Methanolverhältnis 1,5 bzw. 2 betragen. Um eine vollständige Verdampfung des Methanol-/Wassergemisches unter Zellenbetriebstemperatur zu erzielen, wird Kohlendioxid als Trägergas eingesetzt, d. h. das Anodenabgas wird mit frischem Methanol und Wasser gemischt und die Verdampfung kann somit auf einem niedrigeren Temperaturniveau erfolgen. Die Verdampfungswärme wird dem Kühlkreislauf der Brennstoffzelle entnommen. Bei [Men98b] wird dazu eine isotherme Siedewasserkühlung (eventuell mit Methanol als Kühlmittel) vorgeschlagen. Allerdings hat die Verdünnung des Brennstoffgemisches mit Kohlendioxid mit Sicherheit einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Zellspannung. Die niedrigere Methanolkonzentration führt zu einer Verringerung der Austauschstromdichte [Hama85, Sco99]. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann zudem von einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zu den Edukten hin ausgegangen werden. Demzufolge scheint diese Alternative die Probleme der Brennstoffverdampfung nicht zu lösen.

4.4 Zusammenfassung

Die Verfahrensanalyse begann mit je einem Systementwurf für die unterschiedlichen Betriebsweisen. Dazu wurde ein Modell für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle entwickelt, das die elektrochemische Umsetzung von Methanol thermodynamisch abbildet. Der Vergleich mit Berechnungsergebnissen von Menzer et al. [Men98b] zeigt, dass sich der gewählte Ansatz zur Beschreibung einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle eignet. Den größten Einfluss auf die Berechnungsergebnisse hat die Wahl der thermodynamischen Methode. Bei einer Zellspannung von 400 mV lässt sich für die Basisschaltung mit flüssig betriebener DMFC ein Systemwirkungsgrad von 26,15 % erreichen, beim Betrieb mit gasförmigem Brennstoff sogar von 28,78 %. In beiden Systemvarianten wurde zur Verbesserung der Systemwirkungsgrade die Rückgewinnung der Druckenergie in einem Expander realisiert. Der Wirkungsgradunterschied zwischen den beiden Betriebsvarianten ist nicht abhängig vom Aggregatzustand des Brennstoffes, sondern lässt sich durch die unterschiedlichen Betriebsdrücke der betrachteten Beispiele erklären (Gasbetrieb: Kathodendruck $p_K = 2,0$ bar, Anodendruck $p_A = 2,3$ bar (DMFC/GB); Flüssigbetrieb: Brennstoffzellen-Betriebsdruck $p_{BZ} = 2,4$ bar (DMFC/LB)). Unter den getroffenen Annahmen sind prinzipiell beide Betriebsführungen möglich. Insgesamt wird allerdings deutlich, dass der Gasbetrieb einer DMFC durch die zur Verdampfung des Methanol-/Wassergemisches notwendige Wärmeleistung Probleme beim Wärmemanagement aufweist. Die Vorgabe, keinen zusätzlichen Brennstoff zur Verdampfung einzusetzen, grenzt die Möglichkeiten der Betriebsführung stark ein.

5 Verfahrensanalyse und energetische System-Optimierung

Zahlreiche Parameter beeinflussen die Betriebscharakteristik einer Brennstoffzelle. Die Untersuchung der Auswirkungen der einzelnen Einflussgrößen auf die Leistung der Zelle und schließlich auf den Wirkungsgrad des Gesamtsystems bildet die Basis für notwendige Verbesserungsstrategien. Aus der Analyse der Haupteinflussgrößen ergeben sich Hinweise für eine optimale Betriebsführung und Komponentenverschaltung.

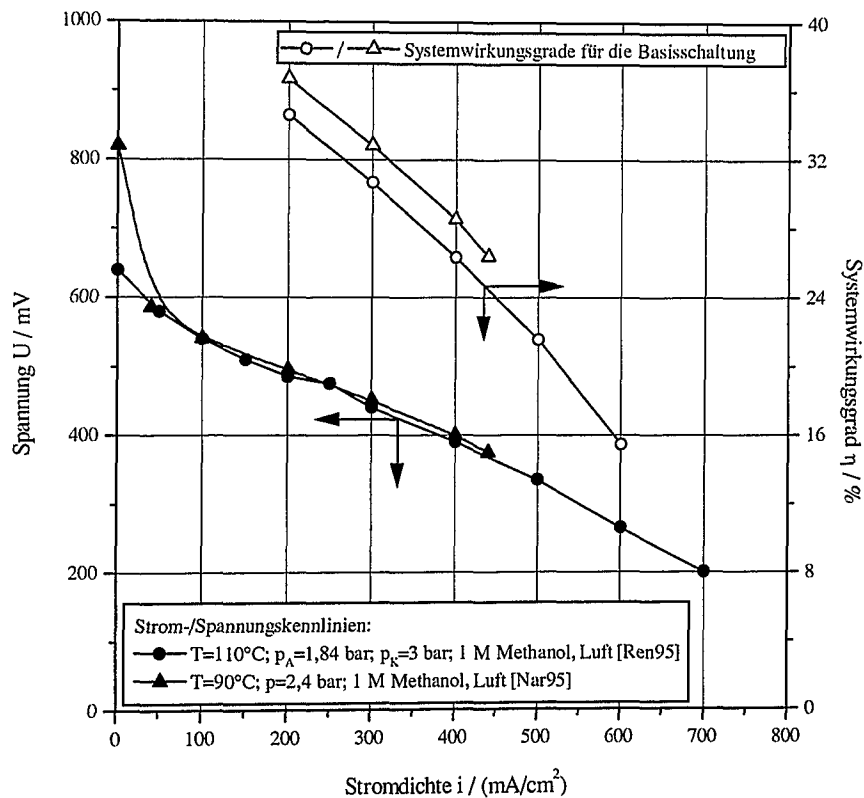


Abbildung 5-1: Wirkungsgradunterschiede von DMFC-Systemen mit unterschiedlichen Betriebsparametern bei gleichen Kennlinien (Systembetriebsbedingungen: Luft, $\lambda = 1,75$, $T_{Kat} = 175^\circ\text{C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Experimentelle Optimierungsversuche der Betriebsbedingungen der Zelle haben gezeigt, dass die Betriebstemperatur und der Kathodendruck einen starken Einfluss auf die Leistungsdichte haben. Höhere Temperaturen und Drücke führen zu besseren Leistungswerten. Diese führen allerdings nicht automatisch zu besseren Systemwirkungsgraden. Abbildung 5-1 verdeutlicht die Schwierigkeiten, einerseits die Leistungswerte der DMFC, andererseits die Effizienz eines möglichen Gesamtsystems zu verbessern. Bei nahezu gleichen Kennlinien ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Betriebsparameter Wirkungsgradunterschiede von rd. 2 %-Punkten. Dieser Unterschied wird mit höheren Luftverhältnissen noch erheblich größer.

5.1 Einfluss der Betriebsparameter des DMFC-Stacks auf den Systemwirkungsgrad

Grundlage der nachfolgend vorgestellten Variationen der Systemparameter mit Einfluss auf die Kennlinie bilden die in Kapitel 4 vorgestellten Basisschaltungen. Es werden grundsätzlich zwei Aspekte getrennt betrachtet. Zuerst wird der Einfluss des variierten Parameters auf den Systemwirkungsgrad untersucht, ohne seinen potenziellen Einfluss auf die Strom-/Spannungswerte zu berücksichtigen. Erst im zweiten Schritt erfolgt die Berücksichtigung der Einflüsse des variierten Parameters auf die Strom-/Spannungswerte. Zur möglichst realitätsnahen Abbildung basieren die Berechnungen hierbei größtenteils auf Literaturangaben. Bei den betrachteten experimentellen Untersuchungen handelt es sich allerdings meistens um Untersuchungen an kleinen Einzelzellen. Ob sich die Parameterabhängigkeit bei der Realisierung eines DMFC-Stacks in der erforderlichen Größenordnung übertragen lassen, muss noch untersucht werden.

5.1.1 Betriebstemperatur

Zu den entscheidenden Parametern, die das Brennstoffzellen-System beeinflussen, gehört der Betriebszustand des Stacks, d. h. die Betriebstemperatur und der Anoden- bzw. Kathoden- druck. Abbildung 5-2 zeigt ein Phasendiagramm für Methanol-/Wassergemische. Daraus ergeben sich die anodenseitigen Betriebsbedingungen für den flüssigen bzw. gasförmigen Betrieb in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration.

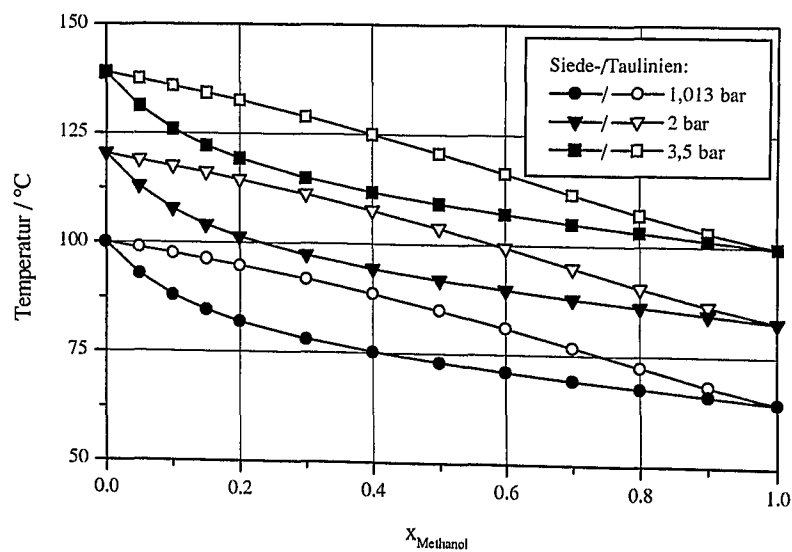


Abbildung 5-2: Siede- und Tautemperaturen von Methanol-/Wassergemischen (SRKM)

Als erster Parameter wird die Zellenbetriebstemperatur betrachtet. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Aktivierung der Anodenreaktion und hat folglich einen starken Einfluss auf die Leistungsdichte der Zelle. Die Vergiftungsneigung der Anode wird verringert. Nach [Jör98] bewirkt auch noch eine Temperaturerhöhung über 120 °C eine weitere Leistungssteigerung. Allerdings geht die relative Leistungsverbesserung mit zunehmender Tempe-

ratur zurück [Tho98]. Die Temperaturstabilität der verwendeten Elektrolytmaterialien begrenzt die maximal zulässige Betriebstemperatur auf ca. 130 °C.

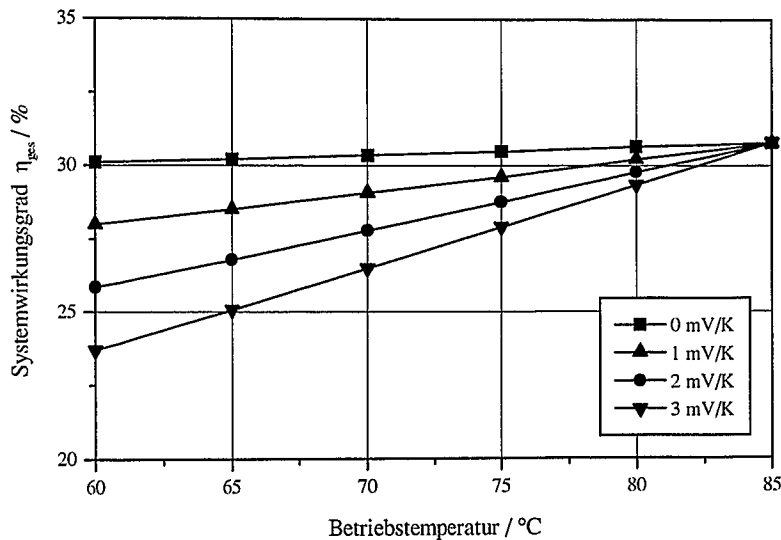


Abbildung 5-3: Einfluss der Temperatur auf den Systemwirkungsgrad (*Systembetriebsbedingungen: Bezugsspannung $U_B = 400 \text{ mV}$, $p_{BZ} = 1,5 \text{ bar}$, 1 M , $\lambda = 2,5$, $T_{Kat} = 125 \text{ °C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation*)

Abbildung 5-3 zeigt die berechneten Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur für den Temperaturbereich von 60–85 °C. Bei konstanter Spannung zeigt sich nur eine geringe Temperaturabhängigkeit des Systemwirkungsgrades. Mit steigender Temperatur nimmt die Energieausbeute leicht zu, da geringere Mengen zusätzlichen Methanols zum Erreichen der Arbeitstemperatur des katalytischen Brenners benötigt werden. Ausgehend von einer Spannung von 400 mV bei einer Temperatur von 85 °C und einem Systemwirkungsgrad im Bezugspunkt von 30,79 % wird zusätzlich eine Abnahme der Zellenspannung mit der Temperatur berücksichtigt. Ein Spannungsabfall von 3 mV pro 1 K Temperaturabnahme führt beispielsweise über den betrachteten Temperaturbereich zu Wirkungsgradeinbußen von ca. 7 %-Punkten.

Tabelle 5-1 verdeutlicht typische Größen für die Spannungszunahme bei Temperaturerhöhungen [Nar95, Doh99]. Mit zunehmender Stromdichte werden die Spannungsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur größer. Dadurch wächst auch der Einfluss auf den Systemwirkungsgrad. Der Einfluss der Temperatur soll anhand von zwei experimentell ermittelten Kennlinien für 60 °C und 90 °C verdeutlicht werden [Nar95, Nar99]. Abbildung 5-4 zeigt die Kennlinien und die daraus berechneten Wirkungsgradverläufe. Die Leistungswerte bei 60 °C sind deutlich schlechter als bei 90 °C. Die offene Zellspannung ist 80 mV niedriger. Mit zunehmender Stromdichte wird die Spannungsdifferenz immer größer. Bei einer Stromdichte von 400 mA/cm² beträgt die Zellspannung nur noch 230 mV. Die Differenz der Zellspannung von 170 mV führt zu einem Wirkungsgradunterschied von 14,85 %-Punkten. Bezogen auf die Temperaturänderung ergibt sich eine Wirkungsgradzunahme von 0,59 %-Punkten pro 1 K Temperaturerhöhung bei einer Spannungszunahme von 5,7 mV/K. Mit zunehmendem Span-

nungsunterschied wächst natürlich auch die Wirkungsgraddifferenz (im betrachteten Stromdichtebereich von 8,7 auf 18,1 %-Punkte).

Stromdichte i / (mA/cm ²)	$\Delta U / \Delta T_{BZ}$ / (mV/K) (60-90 °C, 2,4 bar [Nar95])	$\Delta U / \Delta T_{BZ}$ / (mV/K) (60-85 °C, 1,5 bar [Doh99])
100	1,33	4,52
200	3,00	6,15
300	3,67	-
400	5,67	-

Tabelle 5-1: Einfluss der Betriebstemperaturänderung auf die Zellspannung (arithmetische Mittelwerte)

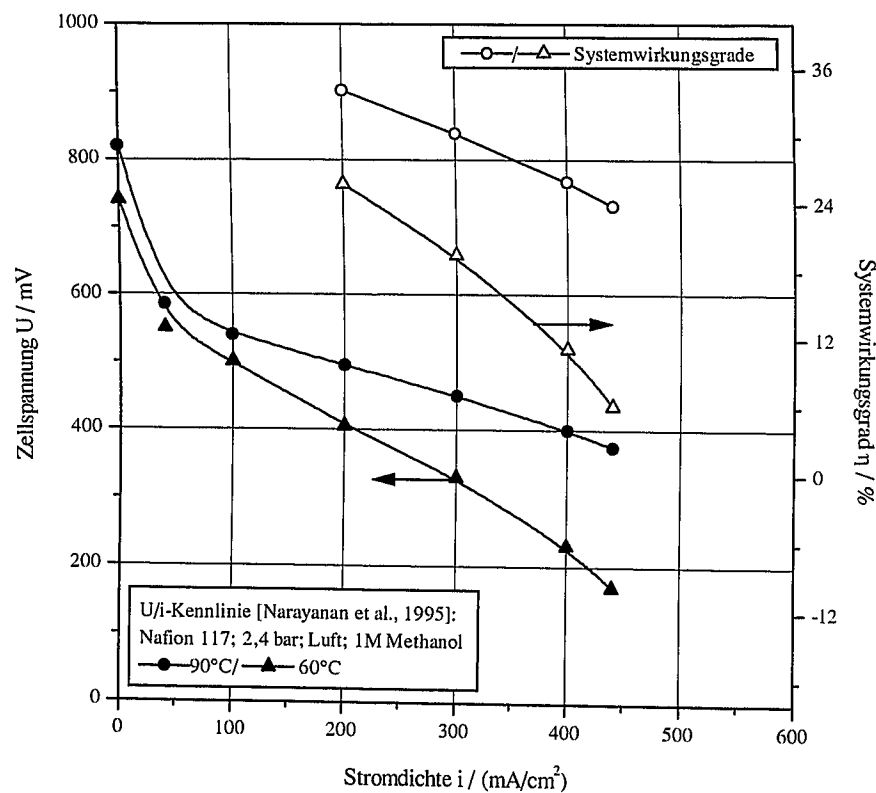


Abbildung 5-4: Variation der Betriebstemperatur (Systembetriebsbedingungen: 1 M Methanol, $\lambda = 2,5$, Luft, $T_{Kat} = 150$ °C, $p_{BZ} = 2,4$ bar, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Die Berechnungsergebnisse für die von Dohle ermittelten Kennlinien [Doh99] führen zu ähnlichen Ergebnissen. Bei einem Anstieg der Temperatur von 60 °C auf 85 °C bei sonst gleichen Systembetriebsbedingungen (1 M Methanol, $T_{Kat} = 125$ °C, $p_{BZ} = 1,5$ bar, $\lambda = 2,5$, Luft, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $i = 200$ mA/cm²) besteht eine Spannungsdifferenz von $\Delta U = 154$ mV. Daraus errechnet sich ein Wirkungsgradunterschied $\Delta \eta$ von 14,04 %-Punkten, das entspricht 0,56 %-Punkte/K.

5.1.2 Betriebsdruck und Luftverhältnis

Der Kathodendruck bzw. der Sauerstoffpartialdruck hat einen deutlichen Einfluss auf die Leistungswerte einer DMFC. Zahlreiche Untersuchungen haben eine Zunahme der Stromdichte mit steigendem Kathodendruck gezeigt, wobei die relativen Leistungssteigerungen bei höheren Drücken abnehmen. Druckerhöhungen über 6 bar erscheinen nach [Jör98] nicht sinnvoll. Neben dem Kathodendruck ist die Sauerstoff- bzw. Luftmenge ein entscheidender Systemparameter. Auch sie beeinflusst die Strom-/Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle. Eine höhere Luftzahl λ hat höhere Zellspannungen zur Folge. Bei niedrigen Luftstromraten nimmt der Druckeinfluss auf die Zellspannungen ab. Ebenso ist der Einfluss der zugeführten Luft- bzw. Sauerstoffmenge bei hohen Drücken weniger stark [Nar95].

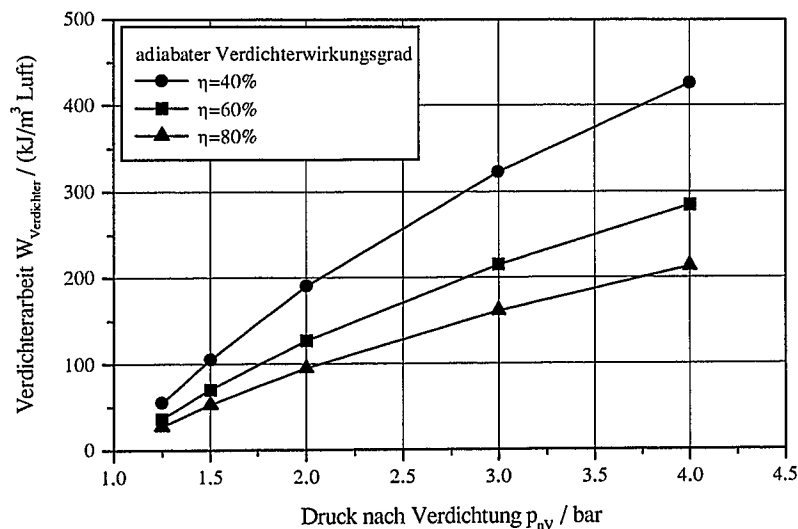


Abbildung 5-5: Einfluss des Druckes und des Verdichterwirkungsgrades auf die Verdichterarbeit

Da der elektrische Eigenbedarf des Luftverdichters mit zunehmender Luftmenge und Druck deutlich ansteigt, beeinflussen die beiden Parameter Kathodendruck und Luftverhältnis stark den Systemwirkungsgrad. Abbildung 5-5 zeigt die Zunahme der erforderlichen spezifischen Verdichterarbeit $W_{\text{Verdichter}}$ bei unterschiedlichen Verdichterwirkungsgraden. Der Einfluss der Druckänderung steigt proportional zur Luftmenge. Eine zusätzliche Nutzung der Druckenergie in einer Entspannungsturbine verringert die Wirkungsgradverluste des Systems. Hier sind allerdings noch Entwicklungsanstrengungen auf dem Gebiet der Turbotechnik erforderlich.

Prinzipiell ist der Betrieb einer DMFC mit Druckdifferenzen möglich. Da für die Flüssigkeitsverdichtung mit einer Pumpe nur relativ wenig Energie benötigt wird, ist der Einfluss des Anodendruckes auf den Systemwirkungsgrad vernachlässigbar. Nach Dohle [Doh99] hat allerdings eine Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode keine Auswirkungen auf die Methanolpermeation. Es ist nicht möglich, durch einen höheren Kathodendruck die Permeation zurückzudrängen. Daher wird in den folgenden Berechnungen nur der Betriebsdruck betrachtet, d. h. Anoden- und Kathodendruck sind stets gleich groß. Die Druckvariation wird in

ähnlicher Weise wie die Temperaturvariation durchgeführt. Zuerst wird wieder bei einer konstanten Zellspannung von $U = 400$ mV der Druck zwischen 2 und 4 bar variiert. Abbildung 5-6 verdeutlicht den starken Einfluss des Betriebsdrucks der Zelle auf den Systemwirkungsgrad bei zwei verschiedenen Luftverhältnissen. Die elektrische Ausbeute fällt mit zunehmender Druckerhöhung. Bei einer Anhebung des Druckes um 0,5 bar fällt der Wirkungsgrad je nach Wahl des Luftverhältnisses um etwa 1,6 %-Punkte (bei $\lambda = 1,75$) bzw. 2,15 %-Punkte (bei $\lambda = 2,5$).

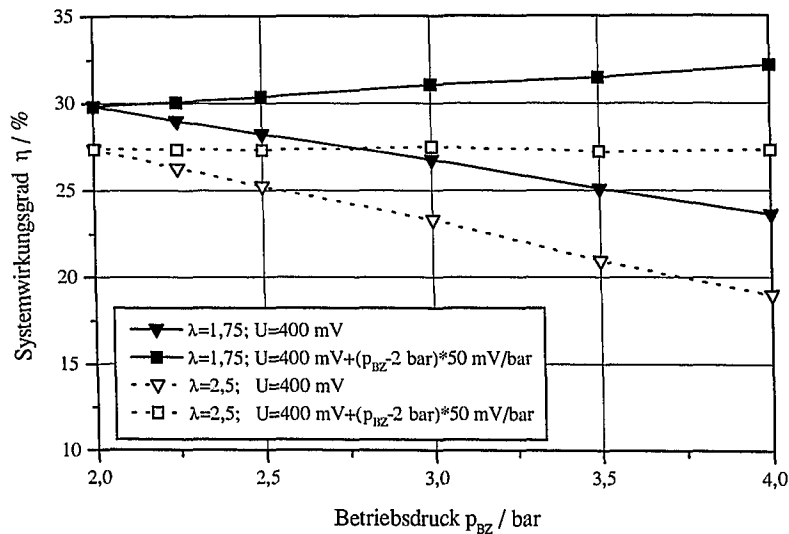


Abbildung 5-6: Variation des Druckes ($T_{BZ} = 90$ °C, 1 M Methanol, $T_{Kat} = 175$ °C, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Im zweiten Schritt der Druckvariation wird der Einfluss des variierten Parameters auf die Zellspannung berücksichtigt. Geht man beispielsweise von einer Spannungszunahme von 50 mV bei einer Druckerhöhung von 1 bar aus, zeigt sich, dass die höheren Zellspannungen in der Lage sind, die durch die Luftverdichtung verursachten Wirkungsgradverluste auszugleichen. Bei einem niedrigen Luftverhältnis führt diese Spannungszunahme sogar zu besseren Wirkungsgraden trotz höherer Betriebsdrücke. Bei einem Luftverhältnis von 1,75 und einer Druckerhöhung um 2 bar führt ein Spannungsanstieg von 50 mV/bar zu einer Wirkungsgradverbesserung von 2,34 %-Punkten.

Tabelle 5-2 zeigt typische Spannungs-/Druckabhängigkeiten [Nar95, Doh99]. Auch hier nehmen die Spannungsunterschiede mit wachsender Stromdichte zu. Leider reichen die bislang erreichbaren Spannungszunahmen nicht aus, den zusätzlich erforderlichen elektrischen Eigenbedarf auszugleichen.

Stromdichte i / (mA/cm ²)	$\Delta U / \Delta p_{BZ}$ / (mV/bar) (1,013-2,4 bar, 90 °C [Nar95])	$\Delta U / \Delta p_{BZ}$ / (mV/bar) (2-4 bar, 85/110 °C [Doh99])
100	28,78	18,0/15,0
200	32,37	23,5/23,0
300	28,78	27,0/20,5
400	35,97	-/25,0

Tabelle 5-2: Einfluss der Betriebsdruckänderung auf die Zellspannung (arithmetische Mittelwerte)

Abbildung 5-7 verdeutlicht den derzeitigen Entwicklungsstand. Trotz besserer Leistungswerte bei höheren Drücken sind die rechnerisch ermittelten Systemwirkungsgrade niedriger. Bei einer Stromdichte von 200 mA/cm² werden für die Kathodendrucke von 2, 3 und 4 bar Wirkungsgrade von 20,4 %, 17,1 % und 14 % erreicht, d. h. pro 1 bar Druckerhöhung gehen rd. 3 %-Punkte verloren.

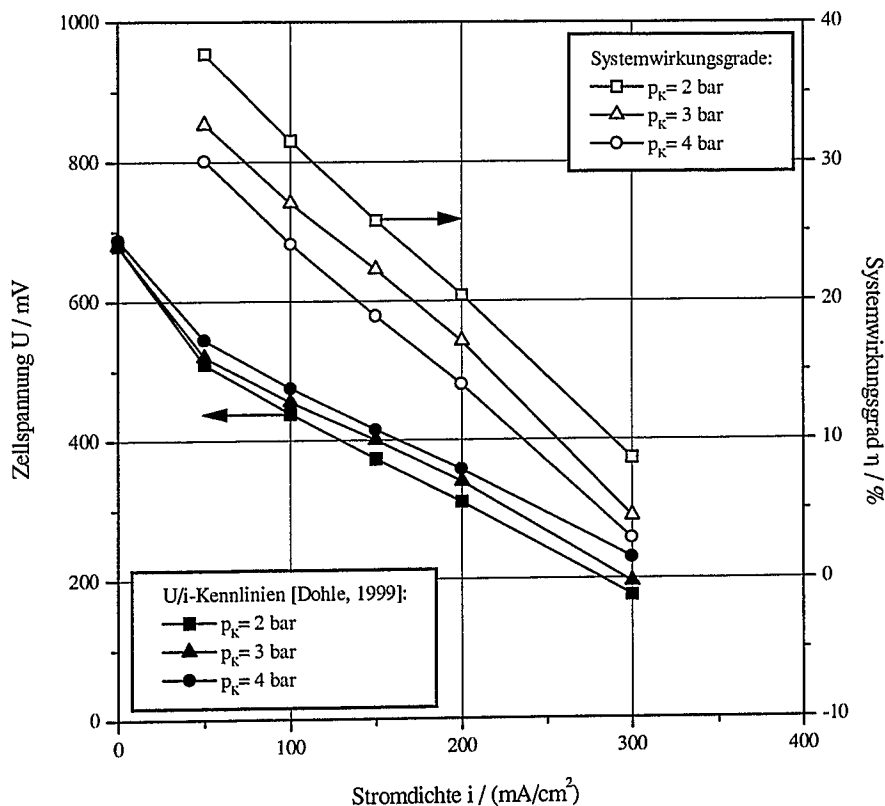


Abbildung 5-7: Druckvariation (Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85$ °C, $p_A = 3$ bar, 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 125$ °C, $\lambda = 2,5$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation, Kennlinien ermittelt bei Sauerstoffbetrieb, Systemwirkungsgrade berechnet mit Luft)

Beim Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen Anwendungen ist nur ein Zellenbetrieb mit Luft technisch sinnvoll. Deshalb wurde in den vorangegangenen Betrachtungen bereits immer der

Luftbetrieb vorausgesetzt, obwohl in den meisten experimentellen Untersuchungen die DMFC mit Sauerstoff betrieben wurde. Tabelle 5-3 verdeutlicht den von Dohle ermittelten Einfluss der Sauerstoffmenge auf die Zellspannung [Doh99]. Mit zunehmender Sauerstoffmenge steigen die Spannungen. Dieser Effekt tritt mit zunehmender Stromdichte stärker auf. Nach [Doh99] liegt dies an Diffusionsüberspannungen in der kathodischen Katalysatorschicht.

i / (mA/cm ²)	U / mV (10 ml/min)	U / mV (20 ml/min)	U / mV (40 ml/min)	U / mV (100 ml/min)	U / mV (200 ml/min)
50	525	526	523	527	557
100	470	462	469	483	492
150	400	412	425	434	445
200	355	365	378	380	390
300	190	205	205	261	315
400	60	70	77	168	190

Tabelle 5-3: Einfluss des Sauerstoffmengenstroms auf die Zellspannung ($T_{BZ} = 110^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 3 \text{ bar}$, Sauerstoff [Doh99])

In Tabelle 5-4 sind typische Werte für die aus den entsprechenden Sauerstoffströmen resultierenden Betriebsluftverhältnisse aufgeführt, die sich mit Hilfe der in der Zelle umgesetzten Methanolmenge ermitteln lassen. Bei kleinen Stromdichten erreichen sie leicht Werte über 20. Permeierendes Methanol und der entsprechende Luftbedarf zur Oxidation an der Kathode wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Sauerstoff (ml/min)	Luftverhältnis λ ($i = 400 \text{ mA/cm}^2$)	Luftverhältnis λ ($i = 300 \text{ mA/cm}^2$)
20	0,36	0,48
40	0,72	0,96
100	1,43	1,91
300	3,59	4,78

Tabelle 5-4: Typische Luftverhältnisse bei DMFC-Zellen im Labormaßstab ($T_{BZ} = 110^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 3 \text{ bar}$, Sauerstoff [Doh99])

Auch bei [Nar98] wurde der Einfluss der Luftmenge auf die Leistungswerte der DMFC mit einer Zellfläche von 25 cm^2 eingehend untersucht. Bei einer Luftreduktion von 5 l/min auf 0,1 l/min ging die Stromdichte bei einer Zellspannung von 400 mV von 280 auf 110 mA/cm² zurück. Die reduzierte Luftmenge entspricht einer Absenkung der Luftzahl von etwa 54 auf 3.

In Tabelle 5-5 sind die Berechnungsergebnisse für definierte Betriebsbedingungen zusammengefasst. Hierbei wurde das Luftverhältnis zwischen 2 und 3 variiert. Größere Luftverhältnisse werden nicht als technisch relevant angesehen, da sie zu deutlich größeren Apparaten führen würden. Gleichzeitig wurde die Zellspannung verändert. Bei einer Erhöhung des Luftverhältnisses von 2 auf 3 werden vergleichbar hohe Systemwirkungsgrade erzielt, wenn dieser Anstieg

der Luftmenge zu einer Spannungszunahme von 50 mV führen kann. Die von [Doh99] ermittelten Spannungsänderung lassen sich auf die eingesetzte Sauerstoffmenge beziehen. Bei der Verdoppelung des Luftverhältnisses von 1 auf 2 ergibt sich beispielsweise bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 eine Spannungszunahme von 19,4 mV. Bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 beträgt die Spannungszunahme 42,1 mV. Diese Spannungszunahmen reichen allerdings noch nicht aus, um die Wirkungsgradeinbußen durch den erhöhten Lufteinsatz auszugleichen.

Luftverhältnis λ	Wirkungsgrad η (U = 375 mV)	Wirkungsgrad η (U = 400 mV)	Wirkungsgrad η (U = 425 mV)	Wirkungsgrad η (U = 450 mV)
2	25,44 %	27,57 %		
2,5		25,66 %	27,76 %	
3		23,87 %	25,87 %	27,94 %

Tabelle 5-5: Änderung des Systemwirkungsgrades in Abhängigkeit von Luftverhältnis und der Zellspannung ($T_{BZ} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 M Methanol , $p_{BZ} = 2,4 \text{ bar}$, $T_{Kat} = 175 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

5.1.3 Methanolkonzentration

Untersucht man den Systemwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration bei konstanter Zellspannung, zeigt sich, dass die Veränderung der Molarität nur von geringer Bedeutung ist. Die nicht umgesetzte Methanolmenge wird im Kondensatabscheider weitgehend vom Anodenabgas abgetrennt und wieder der Brennstoffzelle zugeführt. Bei einer Konzentrationserhöhung wird weniger Brennstoffgemisch benötigt. Dies führt zu einer vernachlässigbaren Verringerung der Pumpenleistung. Konzentrationsänderungen beeinflussen aber sowohl die Leistungsdichte als auch den effektiven Umsatzwirkungsgrad der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle. Niedrige Konzentrationen führen zu niedrigen Methanolpermeationsraten, anodenseitig aber auch zu Diffusionsüberspannungen [Doh99]. Bei den in Abbildung 5-8 dargestellten Ergebnissen wurde die Methanolpermeation vernachlässigt und nur der Einfluss der Zellspannung als Funktion von der Brennstoffkonzentration auf den Systemwirkungsgrad untersucht. Mit Hilfe der von [Val98] ermittelten Kennlinien wurden für ein 0,5, 1 und 1,5 molares Brennstoffgemisch Systemwirkungsgrade berechnet. Bei niedrigeren Konzentrationen lassen sich im Bereich kleiner Stromdichten höhere Wirkungsgrade erzielen. Höhere Konzentrationen sind bei größeren Stromdichten von Vorteil.

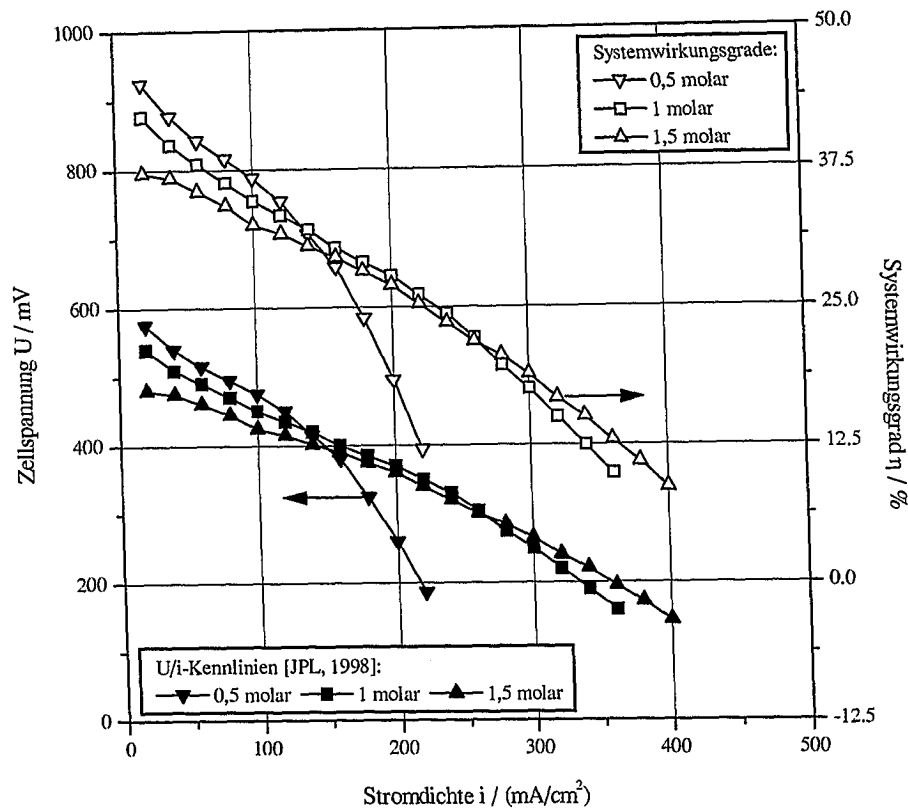


Abbildung 5-8: Einfluss der Methanolkonzentration auf die U/i-Charakteristik und die Systemwirkungsgrade [Val98] (Stackbetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 60\text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,5\text{ bar}$, $\lambda = 2,5$, $T_{Kat} = 125\text{ °C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Beim DMFC-Betrieb mit gasförmigem Brennstoff ist die Methanolkonzentration ebenfalls ein wichtiger Parameter. Die bereits in Kapitel 4.3 beschriebenen Wärmemanagementprobleme haben einen entscheidenden Einfluss auf mögliche Methanolkonzentrationen. Die bei einer entsprechenden Zellspannung durch den elektrochemischen Umsatz von Methanol freiwerdende Wärmeleistung reicht nur bei bestimmten Methanolkonzentrationen dazu aus, das Methanol-/Wassergemisch zu verdampfen. Abbildung 5-9 zeigt die entsprechenden Wärmeleistungen bei einer Zellspannung von 500 mV und 700 mV und die zur Verdampfung des Brennstoffgemisches erforderliche Wärmeleistung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration. Da mit abnehmender Konzentration bei gleichem absoluten Methanoleinsatz die Wasser-/Methanolmenge und somit auch die notwendige Verdampfungsenthalpie steigt, lassen sich aus den Schnittpunkten Untergrenzen für mögliche Methanolkonzentrationen ermitteln. Bei einer angenommenen Zellspannung von 500 mV liegt diese Grenze für x_{Methanol} bei ca. 0,18. Im Vergleich dazu zeigt die schraffierte Fläche typische Konzentrationen für den Flüssigbetrieb der DMFC. In dem interessanten Konzentrationsbereich $x_{\text{Methanol}} > 0,18$ existieren bislang keine experimentellen Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Methanolkonzentration auf die Zellspannung, die in einer Systembetrachtung untersucht werden könnten.

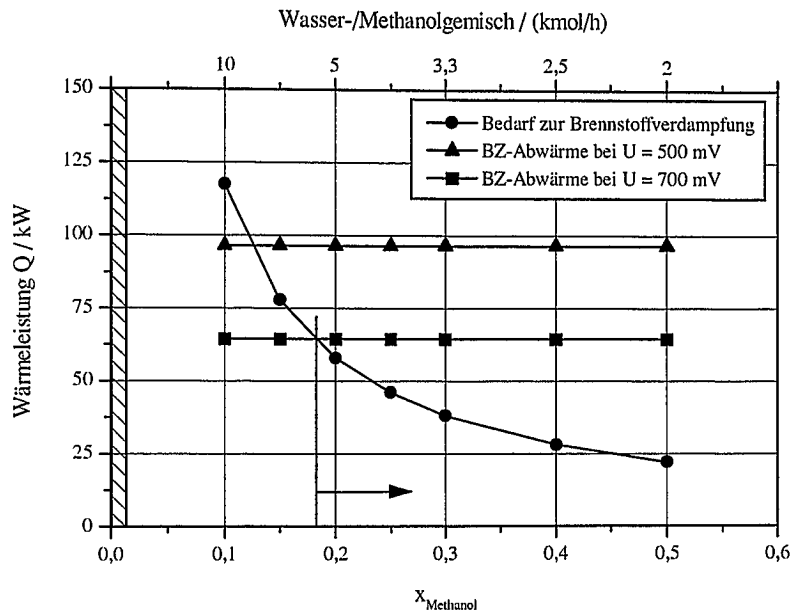


Abbildung 5-9: Einfluss der Methanolkonzentration auf das Wärmemanagement eines DMFC-Systems mit gasförmig betriebener DMFC (*Bezugsgrößen:*
 $\dot{n}_{\text{Methanol,BZ}} = 1 \text{ kmol/h}$, $p_{\text{BZ}} = 1,79 \text{ bar}$, $T_{\text{BZ}} = 130 \text{ °C}$)

5.1.4 Methanolpermeation

In den bisherigen Berechnungen wurde stets vorausgesetzt, dass kein Methanol durch die Membran permeiert. Tatsächlich permeieren große Methanolmengen in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration, der Temperatur und der Stromdichte durch den Elektrolyten. Dies hat in doppelter Hinsicht einen negativen Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad eines DMFC-Systems. Der entsprechende Methanolanteil wird nicht an der Anode elektrochemisch umgesetzt, sondern oxidiert gegebenenfalls an der Kathode. Dadurch kommt es zur Mischpotenzialbildung, und die Zellspannung sinkt. Zusätzlich kann das permeierende Methanol nicht mehr zur Stromerzeugung genutzt werden. Anstelle des Beitrags zur elektrischen Leistung der Brennstoffzelle entsteht zusätzliche Oxidationswärmeleistung.

Die messtechnische Erfassung der Methanolpermeation erfolgt in der Regel durch Bestimmung des Kohlendioxidgehalts im Kathodenabgas. Dem CO_2 -Sensor ist eine katalytische Nachverbrennung vorgeschaltet, um eine vollständige Oxidation des permeierenden Methanols zu gewährleisten [Doh99]. Die Massenverluste an Methanol werden häufig nach Gleichung 5-1 in einen Stromverlust i_p umgerechnet (häufig auch als parasitäre Stromdichte bezeichnet) und dann als Funktion der Stromdichte der Brennstoffzelle dargestellt (für $i > 0$):

$$\frac{i_p}{i} = 6 \cdot \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH,perm}}}{\dot{n}_{\text{H}^+}} \quad (5-1)$$

Im ersten Schritt der Sensitivitätsanalyse wird der Systemwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Methanolpermeation untersucht, ohne den Einfluss des Brennstoffdurchgangs auf die

erreichbare Zellspannung zu berücksichtigen. Abbildung 5-10 zeigt den spannungsunabhängigen Verlauf der Wirkungsgradeinbußen. Bei einer Methanolpermeation von 0,05 kmol Methanol pro kmol Proton sinkt beispielsweise der Systemwirkungsgrad um 0,02 %-Punkte pro 1 mV, d. h. bei einer Zellspannung von 500 mV um 10 %-Punkte.

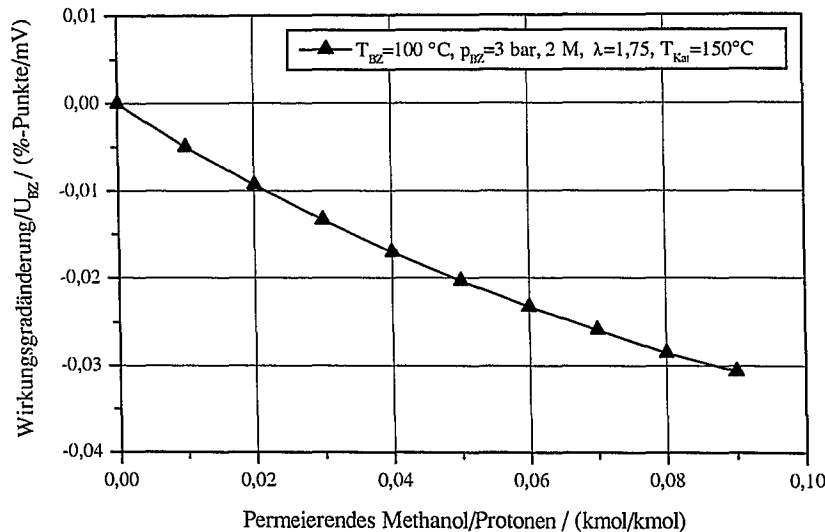


Abbildung 5-10: Wirkungsgradeinbußen durch Methanolpermeation (*Stackbetriebsbedingungen*: $T_{BZ} = 100\text{ °C}$, $p_{BZ} = 3\text{ bar}$, 2 M , $\lambda = 1,75$, $T_{Kat} = 150\text{ °C}$)

In zahlreichen Arbeiten wurden die Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Methanolkonzentration, der Temperatur und der Stromdichte untersucht. Experimente haben gezeigt, dass bei hohen Stromdichten und kleinen Methanolkonzentrationen die Methanolpermeation durch den Verbrauch an der Anode reduziert und die Zellspannung angehoben werden kann [Nar95, Doh99]. Das Absinken der Methanoldurchlässigkeit bei hohen Stromdichten lässt sich mit dem höheren Methanolumsatz an der Anode erklären. Eine mögliche Reduzierung der Permeation durch die Membran würde hingegen höhere Methanolkonzentrationen erlauben und dadurch eine verbesserte Oxidationskinetik bewirken. Könnte die Permeation verhindert werden, würde sich das Kathodenpotenzial nach [Nar95] beispielsweise um bis zu 70 mV verbessern.

Abbildung 5-11 zeigt ein typisches Beispiel für Permeationsraten in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration. Bei 1 oder 2 molaren Methanollösungen sinkt die Methanolpermeation mit steigender Stromdichte [Ren95b]. Es werden zwei Transportmechanismen deutlich. Im stromlosen Zustand erkennt man den Methanolanteil, der aufgrund des Konzentrationsgefälles zwischen Anoden- und Kathodenraum durch den Elektrolyten permeiert. Er entspricht nach Ren et al. bei einem 1 molaren Methanolgemisch einer parasitären Stromdichte i_p von 40 mA/cm^2 . Bei höheren Stromdichten wird der Einfluss des elektroosmotischen Zuges deutlich (siehe auch Tabelle 4-1). Tabelle 5-6 zeigt einen Überblick über weitere Daten aus der Literatur.

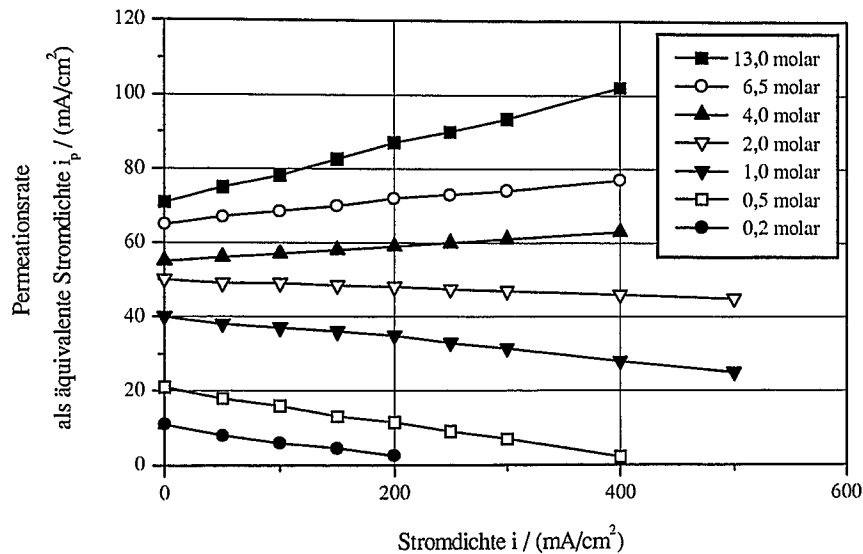


Abbildung 5-11: Beispiel für die Konzentrationsabhängigkeit der Methanolpermeation als Funktion der Stromdichte [Ren95b] (Zellenbetriebstemperatur $T_{BZ} = 90\text{ °C}$)

Stromdichte i / (mA/cm ²)	i_p / (mA/cm ²) 0,5M/1M/2M 90°C [Ren95b]	i_p / (mA/cm ²) 0,5M/1M/1,5M 60 °C [Val98]	i_p / (mA/cm ²) 0,5M/1M/2M 110°C [Doh99]
100	16/37/49	35/107/137,5	46,6/90/216,6
200	11,5/35/48	11,8/75,5/107,5	20/63,3/200
300	-/31,5/47	6/56/93,7	13/46,6/193,3
400	-/28/46	-/40/77,5	-/30/196,6
500	-/25/45	-/28/73	-

Tabelle 5-6: Typische Methanolpermeationsraten in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration

Eine andere Form der Darstellung der Permeationsrate als Funktion von der Stromdichte zeigt Abbildung 5-12. Bezieht man die permeierende Methanolmenge auf die den Elektrolyten passierende Protonenmenge, wird deutlich, wie stark die relative Methanolpermeation bei kleinen Stromdichten zunimmt [Val98].

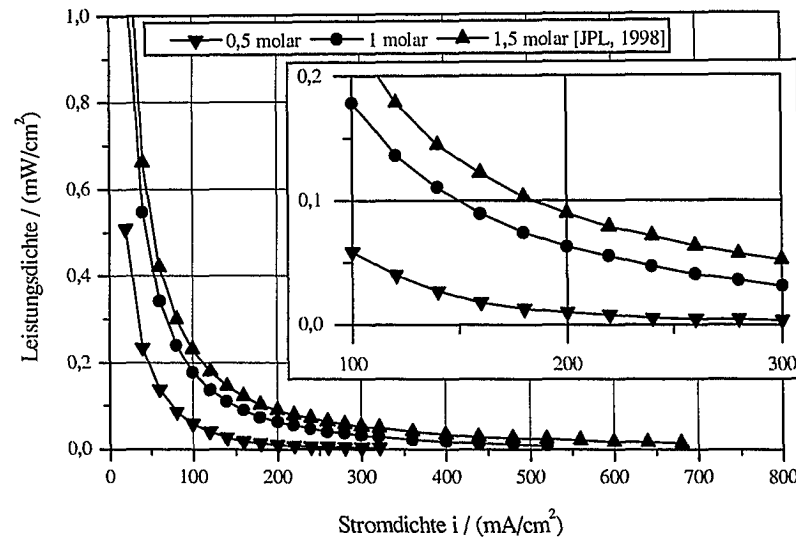


Abbildung 5-12: Abhängigkeit der permeierenden Methanolmenge von der Methanolkonzentration [Val98]

Mit Hilfe der entsprechenden Strom-/Spannungskennlinien von Valdez et al. [Val98] lässt sich nun der Systemwirkungsgrad mit der Methanolpermeation und ihrem Einfluss auf die Zellspannung berücksichtigen. Abbildung 5-13 zeigt, dass durch die Methanolpermeation der Systemwirkungsgrad bei konstanter Methanolkonzentration einen maximalen Wert besitzt und begrenzt ist. Das sehr gute Teillastverhalten der Brennstoffzelle wird also durch die hohe Methanolpermeation bei kleinen Stromdichten aufgehoben. Bei kleineren Methanolkonzentrationen und kleineren Stromdichten können allerdings höhere Systemwirkungsgrade erzielt werden. Interessant wäre demzufolge ein Brennstoffzellenbetrieb mit variabler Brennstoffkonzentration. Zur Maximierung des Systemwirkungsgrades müsste je nach Lastpunkt die entsprechende Konzentration eingestellt werden. Dies erfordert aber einen erheblichen regelungstechnischen Aufwand und lässt sich wahrscheinlich technisch nur schwer realisieren.

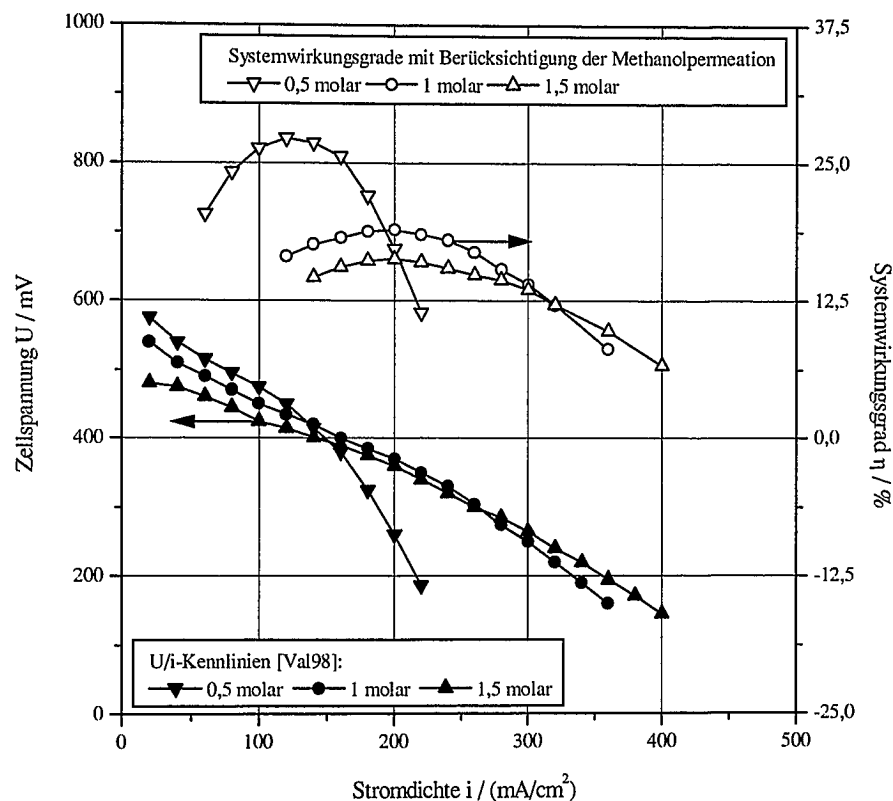


Abbildung 5-13: Einfluss der Methanolkonzentration unter Berücksichtigung der Methanolpermeation [Val98] (Stackbetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{BZ} = 1,5\text{ bar}$, $\lambda = 2,5$, $T_{Kat} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Stromdichte i / (mA/cm ²)	i_p / (mA/cm ²) (2,4 bar) [Val98]		i_p / (mA/cm ²) (1,5 bar) [Doh99]	
	60 °C	90 °C	60 °C	85 °C
100	107	217	68,8	102,5
200	75,5	172	57,5	88,8
300	56	130	-	80
400	40	101	-	-
500	28	85	-	-

Tabelle 5-7: Einfluss der Betriebstemperatur auf die Methanolpermeationsrate (1 M Methanol)

Auch die Temperatur beeinflusst die Methanolpermeation. Mit zunehmender Temperatur steigt die Permeationsrate. Tabelle 5-7 zeigt experimentell ermittelte Literaturdaten. Mit Hilfe der von [Doh99] ermittelten Zusammenhänge zwischen Temperatur, Methanolpermeation und Zellspannung werden Systemsimulationen durchgeführt und der Einfluss dieser Parameter auf den Gesamtwirkungsgrad untersucht. Abbildung 5-14 zeigt die Wirkungsgradverläufe ohne und mit Berücksichtigung des Methanoldurchgangs für eine Zelltemperatur von 60 °C bzw. 85 °C. Die Systemeffizienz sinkt deutlich, wenn die Methanolpermeation berücksichtigt wird.

Beide Wirkungsgradverläufe weisen ein Maximum auf. Der Systemwirkungsgrad ist bei der höheren Betriebstemperatur auf ca. 20 % begrenzt, bei 60 °C lässt sich maximal ein Wirkungsgrad von 15 % erzielen. Da die Permeationsrate mit der Temperatur zunimmt, aber auch die Zellspannungen mit der Temperatur steigen, wird die Wirkungsgraddifferenz zwischen den beiden unterschiedlichen Betriebstemperaturen unter Berücksichtigung der Permeationsraten deutlich niedriger.

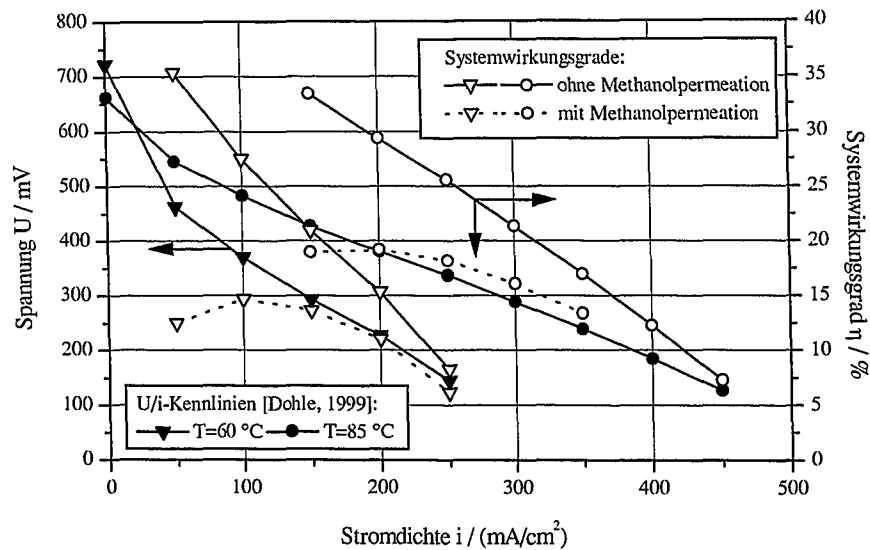


Abbildung 5-14: Berücksichtigung der Methanolpermeation in Abhängigkeit der Stackbetriebsstemperatur (Systembetriebsbedingungen: 1 M Methanol, $\lambda = 2,5$, Luft, $p_{BZ} = 1,5 \text{ bar}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 125 \text{ °C}$)

Bislang wird davon ausgegangen, dass die permeierende Methanolmenge vollständig an der Kathode oxidiert. Dies ist allerdings in der Regel nicht der Fall. Abbildung 5-15 zeigt den Einfluss der Oxidationsrate auf den Systemwirkungsgrad. Das nicht oxidierte Methanol verlässt mit der Kathodenabluft den Kathodenraum. Durch die resultierende höhere Methanolkonzentration im Abgas können die zusätzlich erforderliche Methanolmenge für den katalytischen Brenner und somit die Einbußen für den Gesamtwirkungsgrad reduziert werden. Zudem ist die Oxidationsrate abhängig von der Stromdichte [Doh99]. Dieser Einfluss wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Ausgehend von einem Systemwirkungsgrad von 38,05 % sinken die Systemwirkungsgrade mit zunehmender Permeationsrate. Bei einer Permeation von 0,04 Molekülen Methanol pro Proton liegt der Wirkungsgrad bei einem vollständigen Umsatz des Methanols an der Kathode bei 29,72 %. Wird die permeierte Methanolmenge nur zu 50 % an der Kathode oxidiert, sinkt der Wirkungsgrad nur auf 32,45 %. Für den Fall, dass die Oxidation an der Kathode verhindert werden könnte, sind trotz der hohen Permeationsrate Wirkungsgrade von 35,8 % möglich. Für den Fall, dass kein Methanol durch den Elektrolyten hindurch tritt, ist eine Methanolmenge von 27,3 mol/h erforderlich, um die Zielbetriebstemperatur des Brenners zu erreichen. Für eine Methanolpermeation von 0,04 Methanolmolekülen pro Proton steigt dieser Wert auf 30,3 mol/h bei einer vollständigen Methanoloxidation. Werden an der Kathode nur 50 % umgesetzt, genügen

20,4 mol/h. Diese Methanolmenge lässt sich auf 9,1 mol/h reduzieren, wenn der Methanolumsatz vollständig verhindert werden kann.

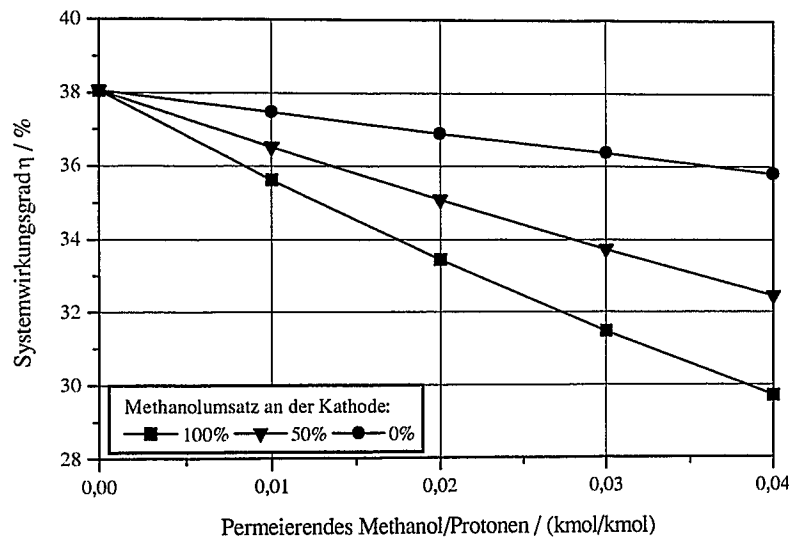


Abbildung 5-15: Variation des Methanolumsatzes an der Kathode (Systembetriebsbedingungen: $U = 500 \text{ mV}$, 1 M Methanol , $\lambda = 2$, Luft, $p_{BZ} = 1,5 \text{ bar}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$)

5.1.5 Materialeigenschaften der Membran-Elektroden-Einheit

Derzeitige DMFC-Entwicklungen basieren auf der PEMFC-Technologie mit einer polymeren Protonenaustauschmembran, auf der beidseitig Katalysatorschichten aufgetragen sind. Diese Membran-Elektroden-Einheit (MEA: *membrane electrode assembly*) bildet das Kernstück eines Brennstoffzellenstacks. Die Materialeigenschaften haben Einfluss auf die erreichbaren Leistungsdichten und somit auf potenzielle Systemwirkungsgrade. Bei der in Kapitel 4 beschriebenen thermodynamische Abbildung des DMFC-Stacks wird die elektrochemische Umsetzung von Methanol nur hinsichtlich ihrer Energie- und Stoffbilanz abgebildet. Materialeigenschaften werden nicht berücksichtigt. Im folgenden Kapitel soll der Einfluss von Materialeigenschaften ansatzweise betrachtet werden, um sie bei einer abschließenden Bewertung des Entwicklungspotenzials der DMFC berücksichtigen zu können.

Die Protonenleitfähigkeit der bislang üblicherweise eingesetzten Polymer-Membranen ist abhängig von dem Äquivalentgewicht, dem Wassergehalt der Membran und der Temperatur. Das Äquivalentgewicht setzt dabei das Gewicht des trockenen Polymers ins Verhältnis zur Protonenmolzahl. Der Wassergehalt der Membran hängt stark vom Betriebszustand der Zelle ab (Stromdichte, Wassertransporteffekte, Gasfeuchte, Temperatur der Membran). Membranuntersuchungen haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur nach einem Arrhenius-Ansatz exponentiell zunimmt [Pei94]. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, beteiligen sich verschiedene Firmen wie z. B. Dupont, DOW Chemical, Chlorine Engineers, Höchst und Asahi an der Membranentwicklung. Die einzige bisher kommerziell erhältliche Nafion-Membran von Dupont wird in verschiedenen Stärken angeboten (Nafion^R-117-

Membran: Äquivalentgewicht: 1100 g/mol, Dicke: 7/1000 inch = 175 μm , Nafion^R-112-Membran: Äquivalentgewicht: 1100 g/mol, Dicke 2/1000 inch = 50 μm).

Eine dünnere Membran führt aufgrund des niedrigeren Elektrolytwiderstands zu höheren Leistungsdichten. Untersuchungen von [Nar95] und [Doh99] zeigen, dass bei Verwendung der Nafion^R-112-Membran die Zellspannungen deutlich höher liegen als bei der Nafion^R-117-Membran. Allerdings ist auch die Methanolpermeation größer [Nar95]. Auch [Ren95] hat Experimente mit verschiedenen Membrandicken durchgeführt.

Tabelle 5-8 zeigt die ermittelten Zellspannungen für eine Nafion^R-117-Membran im Vergleich zu einer Nafion^R-112-Membran bei gleichen Betriebsbedingungen. Die höheren Zellspannungen führen zu besseren Systemwirkungsgraden. Allerdings führt die erhöhte Methanolpermeation bei der dünneren N112-Membran wiederum zu einer schlechteren Energieausbeute, die an dieser Stelle nicht berücksichtigt wurde.

i / (mA/cm ²)	N112 U / mV	N112 Systemwirkungsgrad η / %	N117 U / mV	N117 Systemwirkungsgrad η / %
200	540	39,35	485	34,58
300	510	36,75	440	30,67
400	485	34,58	390	26,33
500	455	31,97	335	21,55
600	420	28,93	265	15,47

Tabelle 5-8: Variation der Membranstärke [Ren95] (Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_A=1,84\text{ bar}$, $p_K=3\text{ bar}$, 1 M Methanol , $\lambda=1,75$, $T_{Kat}=175\text{ }^{\circ}\text{C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Prinzipiell könnten auch Anionen-Austauscher-Membranen aufgrund einer verbesserten Reaktionskinetik für den Einsatz in einer DMFC interessant sein. Nach [Doh99] kommt es an der O₂-Elektrode zu einer verringerten Mischpotenzialbildung. Die Permeation von Methanol könnte verhindert werden. Verfahrenstechnisch führt diese Verfahrensvariante allerdings zu deutlichen Problemen. Das Reaktionswasser verdünnt das Brennstoffgemisch und macht eine Trennung von zwei flüssigen Phasen erforderlich.

Auch die Herstellungsverfahren der Elektroden haben neben der Zusammensetzung des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsdichte und die Methanolpermeationsrate. [Doh99] stellt Untersuchungen vor, bei denen die Anodenstruktur variiert wird. Hydrophile Anodenstrukturen führen zu nahezu doppelt so hohen Leistungswerten wie hydrophobe Strukturen, da sie den Massentransport verbessern. Ebenfalls bei [Doh99] wurde gezeigt, dass eine Kompaktierung der Katalysatorschicht bei gleicher aktiver Oberfläche Diffusionsüberspannungen vermindert.

5.1.6 Wärmemanagementprobleme des Stacks beim Betrieb mit flüssigem Brennstoff

Bei den durchgeführten Berechnungen zeigte sich, dass sich aus der Wärmebilanz des Stacks Einschränkungen für den Betriebsbereich einer flüssigbetriebenen DMFC ergeben. Der Brennstoffzellenwirkungsgrad η_{BZ} einer Brennstoffzelle gibt an, in welchem Verhältnis die chemische Energie des Brennstoffgemisches in elektrische Leistung P_{BZ} und in Zellenabwärmeleistung Q_{ab} umgewandelt wird (Gleichung 4-4).

Die Abwärme macht in der Regel beim Brennstoffzellenbetrieb eine Zellenkühlung erforderlich. Die entstandene Wärme wird aber auch teilweise mit dem Abluftstrom abgeführt. Die Wärmemenge, die aufgenommen werden kann, wird von dem Zustand bestimmt, mit dem die Luft in die Zelle eintritt und diese wieder verlässt. Dies kann zu Problemen beim Wärmemanagement von Stacks führen, die mit einem flüssigen Methanol-/Wassergemisch betrieben werden. Kathodenseitig verdampft nicht nur das Reaktionswasser sondern auch das durch die Membran permeierende Wasser in der überschüssigen Luft und liegt beim Austreten aus der Zelle nur zu geringen Mengen flüssig vor. Wenn die für die Phasenwechsel erforderliche Verdampfungsenthalpie nicht mehr vollständig durch die Zellenabwärme abgedeckt werden kann, muss zusätzlich Wärme zugeführt werden, um die Zelle auf Betriebstemperatur zu halten.

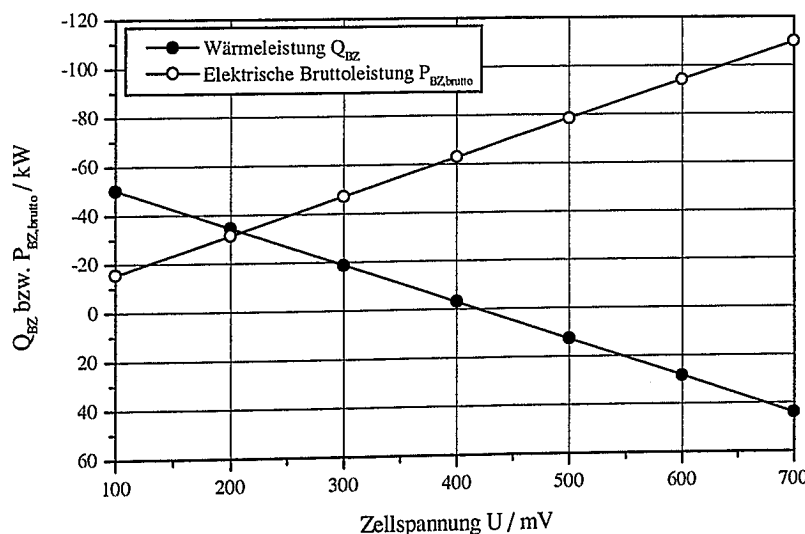


Abbildung 5-16: Zusammenhang der elektrischen Bruttoleistung und der Wärmeleistung einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (*Stackbetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 1,5\text{ bar}$, 1 M Methanol , $\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1\text{ kmol/h}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $\lambda = 2,5$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation*)

Abbildung 5-16 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der elektrischen Bruttoleistung der Zelle und der Abwärmeleistung. Mit zunehmender Zellspannung steigt die Bruttoleistung linear. Gleichzeitig sinkt die Abwärmeleistung der DMFC (Definition: $Q_{BZ} < 0$ entspricht einer Wärmeabgabe, $P < 0$ entspricht einer erzeugten elektrischen Leistung). Für die hier vorgestellte Basisschaltung und die entsprechenden Betriebsparameter muss dem Stack ab der kritischen Zellspannung von 420 mV Wärme zugeführt werden. Um den starken energetischen

Einfluss einer Brennstoffzellebeheizung auf den Gesamtwirkungsgrad zu verdeutlichen, wird eine entsprechende Schaltungsvariante konzipiert. Der Kühlwasserkreislauf wird durch einen Heizkreislauf ersetzt. Ein zusätzlicher Wärmeübertrager nach dem katalytischen Brenner liefert die nötige Wärmeleistung, um die Brennstoffzelle auf Betriebstemperatur zu halten. Um nach dem Katalysator die zur Wärmeübertragung notwendige Temperatur zu erreichen, wird allerdings deutlich mehr zusätzliches Methanol benötigt. Dies führt zu energetischen Nachteilen. Untersucht wurden die Einflussgrößen Betriebsdruck und Betriebstemperatur der Zelle, Luftverhältnis, sowie permeierende Wasser- und Methanolmenge.

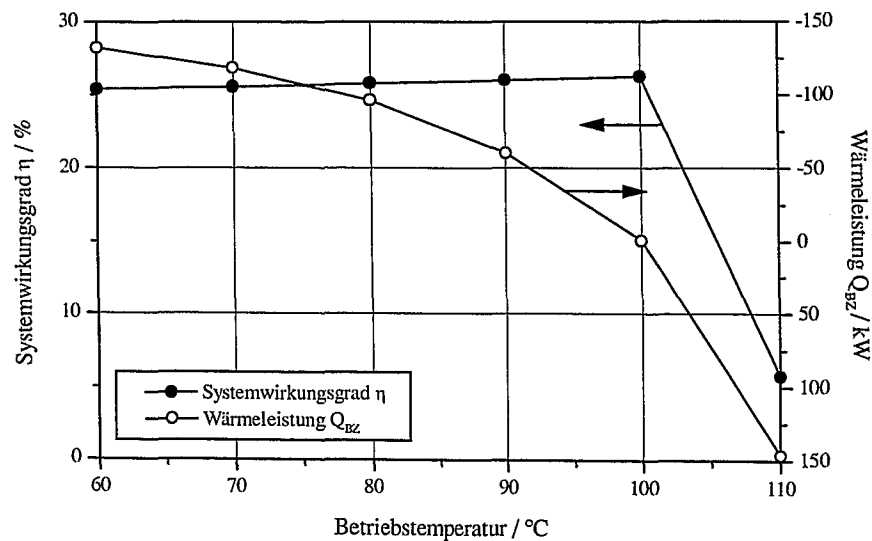


Abbildung 5-17: Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleistung der Brennstoffzelle und den Systemwirkungsgrad bei konstanter Zellspannung (*Stackbetriebsbedingungen*: $U = 400 \text{ mV}$, $p_{BZ} = 2,4 \text{ bar}$, 1 M Methanol , $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, System}} = 1 \text{ kmol/h}$, $H_2O_{\text{perm}}/H^+ = 4$, $\lambda = 2,5$, $T_{\text{Kat}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Der Einfluss einer Temperaturvariation auf den Wärmehaushalt der Brennstoffzelle wird in Abbildung 5-17 verdeutlicht. Bei ansonsten konstant gehaltenen Betriebsparametern hat eine Temperaturerhöhung erhebliche Auswirkungen auf die Zellenabwärmeleistung. Die Wärmeleistung nimmt exponentiell mit steigender Temperatur ab. Die Brennstoffzellenabwärmeleistung beträgt beispielsweise bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ $132,2 \text{ kW}$ und fällt bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einen Wert von $63,4 \text{ kW}$ ab. Bei einer Betriebstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt die Brennstoffzelle kaum noch Abwärme, d. h. mit zunehmender Betriebstemperatur müsste die Zelle beheizt werden, um die Betriebstemperatur konstant halten zu können. Der potenzielle Systemwirkungsgrad sinkt daher bei Temperaturerhöhungen über $100 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich ab und beträgt bei einer Betriebstemperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ nur noch $6 \text{ } \%$.

Die bereits beschriebene Variation des Druckes führte zu dem Ergebnis, den Zellenbetriebsdruck so weit wie möglich zu reduzieren, da die Verdichterleistung einen entscheidenden Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad hat. Nicht berücksichtigt wurden die auftretenden Probleme beim Wärmemanagement bei einer Druckabsenkung. Abbildung 5-18 verdeutlicht

diesen Einfluss des Druckes auf die Abwärme. Mit sinkendem Kathodendruck nimmt die Abwärme des Stacks stark ab. Beim Betriebsdruck handelt es sich um einen bivalenten Parameter. Wirkungsgradsteigerungen können durch Drucksenkung nur so lange erzielt werden, wie die Wärmebilanz des Stacks ausgeglichen ist. Für das vorgestellte Beispiel steigt der Systemwirkungsgrad im betrachteten Druckbereich von 1,5 bis 2,5 bar um fast 7 %-Punkte. Die Abwärmeleistung sinkt um über 80 kW. Weitere Druckabsenkungen sind also bei einer festgelegten Zellspannung von 400 mV nicht möglich.

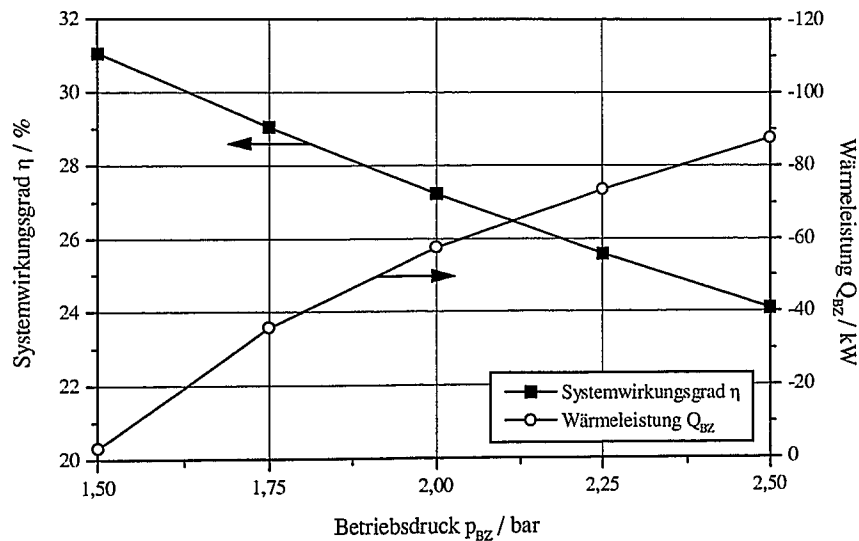


Abbildung 5-18: Einfluss des Betriebsdruckes auf den Systemwirkungsgrad und die Wärmeleistung der Brennstoffzelle (Systembetriebsbedingungen: $U = 400 \text{ mV}$, $T_{BZ} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 M Methanol , $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, System}} = 1 \text{ kmol/h}$, $H_2O_{\text{perm}}/H^+ = 4$, $\lambda = 2,5$, $T_{\text{Kat}} = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Auch das Luftverhältnis hat einen entscheidenden Einfluss auf die Brennstoffzellenabwärme (siehe Abbildung 5-19). Je größer die Luftmengen, desto mehr Wärme kann aus der Zelle ausgetragen werden. In dem vorliegenden Beispiel liegt das Grenzluftverhältnis bei $\lambda = 2,55$. Bei einem Luftverhältnis von 2,5 beträgt die Stackabwärmeleistung noch 2,9 kW bei einem erreichbaren Systemwirkungsgrad von 30,2 %. Da zudem die erforderliche Verdichterleistung den Systemwirkungsgrad stark beeinflusst, unterstreicht dieses Ergebnis die Notwendigkeit, die Brennstoffzelle mit kleinen Luftverhältnissen zu betreiben.

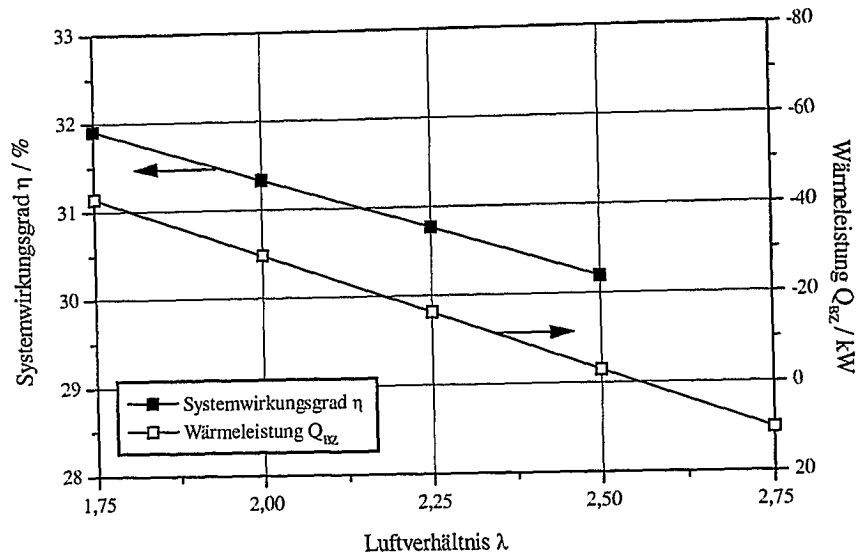


Abbildung 5-19: Einfluss des Luftverhältnisses auf den Systemwirkungsgrad und die Wärmeleistung der Brennstoffzelle (Systembetriebsbedingungen: $U = 400 \text{ mV}$, $T_{BZ} = 85 \text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,5 \text{ bar}$, 1 M Methanol , $\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1 \text{ kmol/h}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 150 \text{ °C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Aus den beschriebenen Einflussgrößen lassen sich für konstante Zellspannungen Kennfelder ermitteln, die sinnvolle Betriebsbereiche für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systeme verdeutlichen, bei denen die Zelle mit flüssigem Brennstoff betrieben wird. Abbildung 5-20 zeigt ein Beispiel für eine Zellspannung von 500 mV. Aus der Forderung eines niedrigen Kathodendrucks, um die erforderliche Verdichterleistung zu reduzieren, ergibt sich als Konsequenz eine niedrige Stackbetriebsstemperatur. Bei einer Temperatur von 110 °C muss bei einem Luftverhältnis von 1,75 der Kathodendruck mindestens 3 bar betragen, damit der Stack überhaupt betrieben werden kann. Betriebstemperaturen von 130 °C sind systemtechnisch nicht sinnvoll, auch wenn sie bessere Leistungswerte für den Stack versprechen. Sie erfordern einen Kathodendruck von ca. 6 bar und der elektrische Eigenbedarf zur Luftverdichtung würde den Systemwirkungsgrad drastisch verringern. Die beschriebene Situation verschlechtert sich mit zunehmenden Zellspannungen und limitiert so für verschiedene Betriebspunkte der Zelle die erlaubten Betriebsparameter.

Die vorgestellten Ergebnisse beziehen sich alle auf einen Wasserdurchgang von 4 Wassermolekülen pro Proton. Zusätzlich entsteht pro Mol Proton ein halbes Mol Wasser durch die Kathodenreaktion. Eine Reduktion der Wassermenge, die im Kathodenraum zur Verdampfung zur Verfügung steht, müsste sich positiv auf die Wärmebilanz des Stacks auswirken. Eine methanolundurchlässige Sperrschicht, die kein oder nur wenig Wasser durchlässt, könnte das Problem lösen.

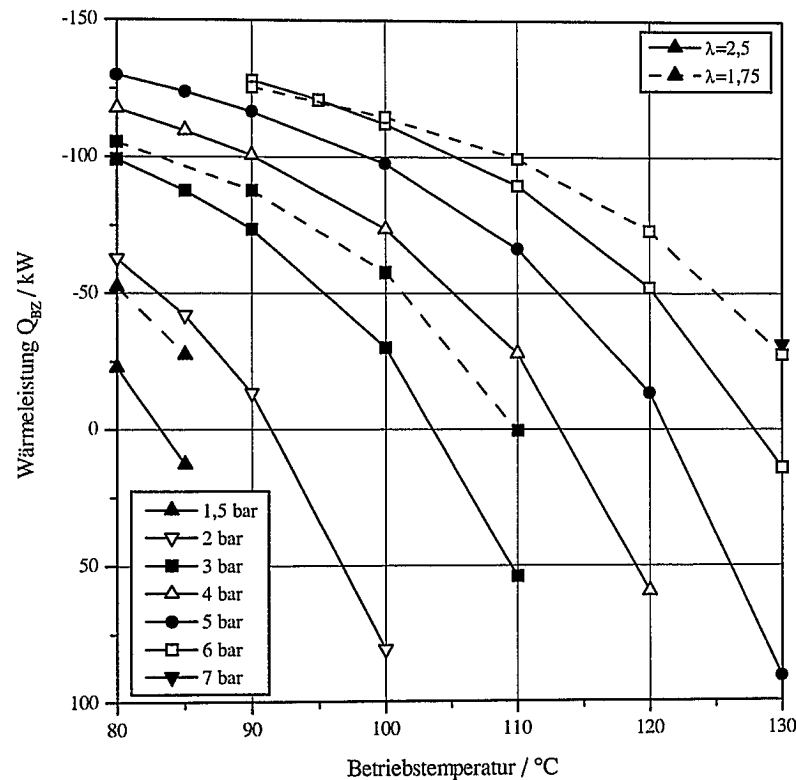


Abbildung 5-20: Betriebskennfeld einer mit flüssigem Brennstoff betriebenen DMFC (*Stackbetriebsbedingungen*: $U = 500 \text{ mV}$, 1 M Methanol , $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, System}} = 1 \text{ kmol/h}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{perm}}/\text{H}^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Abbildung 5-21 zeigt den Einfluss der permeierenden Wassermenge auf die Abwärmeleistung bei zwei unterschiedlichen Betriebspunkten. Nur eine Reduktion der permeierenden Wassermenge deutlich unter ein Molekül pro Proton bringt den erhofften Anstieg der Abwärme. Bei derartigen Betriebszuständen besteht allerdings die Gefahr, dass die Membran austrocknet. Beispielhaft wurde für eine Betriebstemperatur $T_{\text{BZ}} = 130^\circ\text{C}$ die Zelle bilanziert (weitere Betriebsbedingungen: $p_{\text{BZ}} = 4 \text{ bar}$, $U = 450 \text{ mV}$, $\lambda = 2,5$, CH_3OH -Konzentration: 1 M). Für die Grenzfallbetrachtung wurde weder die Permeation von Wasser noch von Methanol zugelassen. Die Ergebnisse können Tabelle 5-9 entnommen werden. Die Wasserbeladung x beschreibt das Verhältnis zwischen der Masse des Wassers m_{W} und der Masse der trockenen Luft m_{L} . Obwohl die Wasserbeladung von 81 g/kg auf 204 g/kg steigt, stellt sich eine relative Feuchte der Abluft von nur etwa 35% ein (Definition siehe Gleichung 4-6). Ein Austrocknen der Membran ist wahrscheinlich.

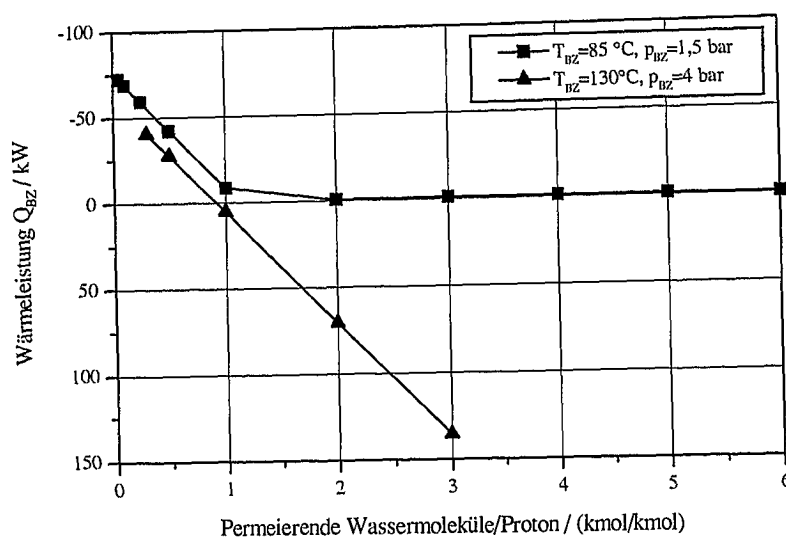


Abbildung 5-21: Einfluss der Wasserpermeation auf die BZ-Wärmeleistung (*Stackbetriebsbedingungen*: $\lambda = 2,5$, $U = 450$ mV)

Der *cross-over* von Methanol durch die Membran wurde in den vorherigen Betrachtungen vernachlässigt, da die Reduzierung der Permeation ein vorrangiges Ziel weiterer Entwicklungen ist. Natürlich hat aber auch die permeierende Methanolmenge einen Einfluss auf den Wärmehaushalt der Zelle. Geht man im Grenzfalle von einer vollständigen Oxidation an der Kathode aus, wird dort die entsprechende Wärmeleistung freigesetzt. Abbildung 5-22 zeigt die Berechnungsergebnisse. Eine Methanolpermeation von 0,01 kmol/kmol Protonen bewirkt bei einer Zunahme der Abwärmeleistung um 2,5 kW allerdings eine Einbuße des Systemwirkungsgrades von rd. 2 %-Punkten.

	Zuluft	Abluft
Temperatur / °C	78,9	130
Druck / bar	4	3,95
Molenstrom / (kmol/h)	20,07	21,54
Massenstrom / (kg/h)	555,9	561,9
CO ₂ / Gewichts-%	0,055	0,0
O ₂ / Gewichts-%	21,41	12,73
H ₂ O / Gewichts-%	7,48	16,92
N ₂ / Gewichts-%	69,86	69,12
Ar / Gewichts-%	1,19	1,18
relative Feuchte ϕ / %	100	35,17
Wasserbeladung x / (g/kg)	81	204

Tabelle 5-9: Änderung der Luftfeuchte unter Berücksichtigung des Temperaturanstiegs und der Verdampfung des Reaktionswassers

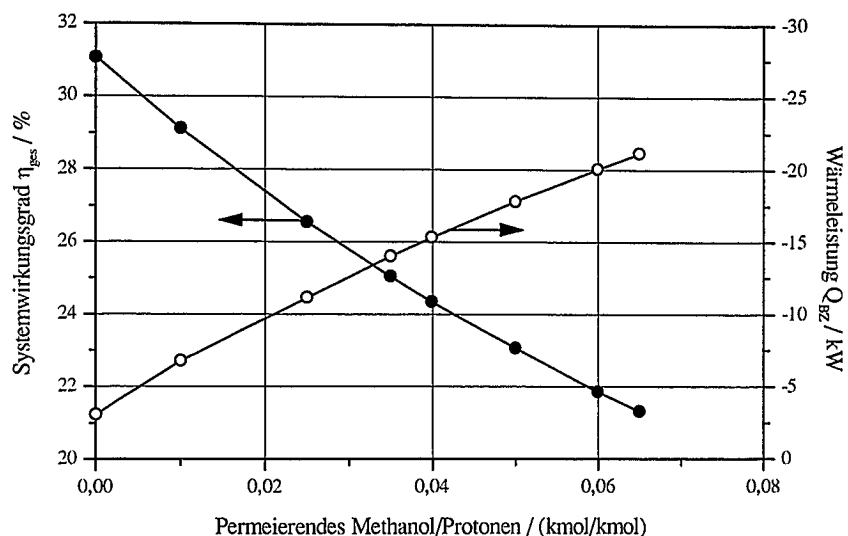


Abbildung 5-22: Einfluss der Methanolpermeation auf den Systemwirkungsgrad und die Wärmeleistung des Brennstoffzellenstacks (*Stackbetriebsbedingungen*: $U = 400 \text{ mV}$, $T_{BZ} = 85 \text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,5 \text{ bar}$, 1 M Methanol , $\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1 \text{ kmol/h}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 125 \text{ °C}$)

Eine verfahrenstechnische Möglichkeit, die Verdampfung des Reaktionswassers bzw. des permeierenden Wassers im Kathodenraum zu begrenzen, besteht in einer stärkeren Vorwärmung und Befeuchtung der Zuluft. Abbildung 5-23 zeigt die starke Zunahme der Zellenabwärme bei Anheben der Luftbefeuchtertemperatur.

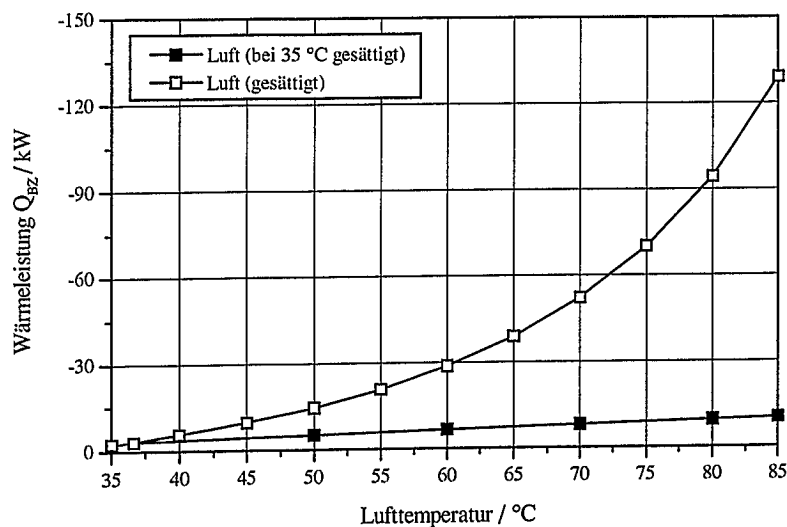


Abbildung 5-23: Abhängigkeit der Brennstoffzellenwärmeleistung von der Temperatur der zugeführten Luft (*Systembetriebsbedingungen*: $U = 400 \text{ mV}$, $T_{BZ} = 85 \text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,5 \text{ bar}$, 1 M Methanol , $\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1 \text{ kmol/h}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $\lambda = 2,5$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Die Luftbefeuchtertemperatur wurde zwischen 35 °C und der BZ-Betriebstemperatur von 85 °C variiert. Es wurde zusätzlich die reine Vorwärmung der bei 35 °C gesättigten Luft betrachtet. Die Erhöhung der Lufteintrittstemperatur ohne zusätzliche Befeuchtung hat nur geringe Auswirkungen auf die Wärmebilanz des Stacks.

Bei [Jör98] wurde allerdings gezeigt, dass die spezifischen Leistungswerte mit steigender Luftbefeuchtertemperatur abnehmen. Diese gegenläufigen Effekte müssen noch untersucht und bewertet werden. Auch systemtechnisch erweist es sich als schwierig, die zur Befeuchtung und Vorwärmung notwendige Wärmemenge auf dem entsprechenden Energieniveau zur Verfügung zu stellen. Hierzu müssen noch Berechnungen durchgeführt und evtl. Schaltungsvarianten (z. B. mit Kathodengaskreislauf) entwickelt werden.

5.1.7 Optimierung der DMFC-Betriebsparameter

Nachdem in den vorherigen Kapiteln mit Hilfe von ausführlichen Sensitivitätsanalysen die Einflüsse der DMFC-Betriebsparameter auf die Systemeffizienz und die Wechselwirkungen zwischen Brennstoffzelle und System untersucht wurden, soll im folgenden Kapitel versucht werden, die optimalen Betriebsparameter zu bestimmen. Da der Schwerpunkt der Verfahrensanalyse auf dem DMFC-Betrieb mit flüssigem Methanol liegt, werden auch die Optimierungsberechnungen nur für die Basisschaltung mit flüssig betriebener DMFC (DMFC/LB) durchgeführt.

Bei den meisten Optimierungsproblemen geht es um die Maximierung bzw. Minimierung einer objektiven Funktion (Gütefunktion) $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ mit mehreren Entscheidungs- oder Optimierungsvariablen $x_1, x_2, \dots, x_n$ und mit einschränkenden Gleichheits- und Ungleichheitsnebenbedingungen. Zu jeder Variablen müssen Grenzen vorgegeben werden. Die grundsätzliche Struktur des iterativen Algorithmus besteht aus der Wahl des Startpunktes und einer anschließenden Bestimmung der Suchrichtung und der skalaren Schrittweite. Zu Beginn jeder Iteration muss die Abstiegsrichtung festgelegt werden. Die Lösung von Optimierungsproblemen kann mit verschiedenen Strategien erfolgen. Für verfahrenstechnische Problemstellungen werden häufig deterministische Ansätze verwendet. Sie gehen im Gegensatz zu Evolutionsstrategien bei der Optimumsuche zielgerichtet vor und basieren auf einem Rekursionsschema der Form $x^{k+1} = x^k + s^k * v^k$, wobei die Wahl der Schrittweite s und der Suchrichtung v wiederum auf unterschiedliche Weise erfolgen kann [Pap91].

Bei komplexen Problemen mit mehreren Entscheidungsvariablen gewinnt die rechnergestützte Lösung derartiger Optimierungsprobleme an Bedeutung. Das Simulationsprogramm PRO/II stellt für Optimierungsaufgaben das Verfahren der Sequenziellen Quadratischen Programmierung (SQP) als *Optimizer-Black-Box* zur Verfügung. Die SQP-Verfahren gehören zu der Gruppe der Quasi-Newton-Verfahren und gelten gegenwärtig als die effektivsten Verfahren für allgemeine Probleme der nichtlinearen Programmierung. Sie können als Verallgemeinerung des Newton-Verfahrens interpretiert werden. Beim SQP-Verfahren werden mehrere Versuche hintereinander durchgeführt. Die Zwischenergebnisse werden bei der Bestimmung neuer Ausgangswerte verwendet. Das Verfahren weist quadratische Konvergenz auf, wenn die

Startwerte genügend nahe an der gesuchten Lösung gewählt werden. Ansonsten kann zu Beginn des Algorithmus divergierendes Verhalten auftreten [Pap91].

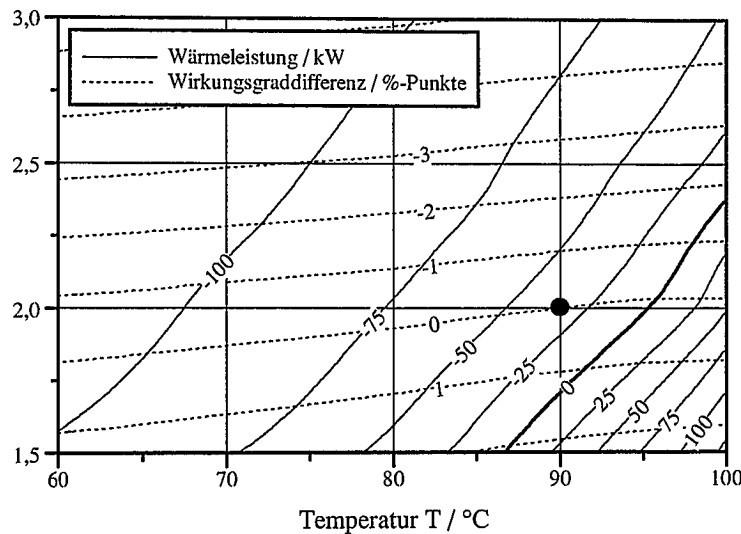


Abbildung 5-24: Betriebskennfeld des DMFC-Stacks bei konstanter Zellspannung

$U = 500 \text{ mV}$ (Stackbetriebsbedingungen: 1 M Methanol ,
 $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH, System}} = 1 \text{ kmol/h}$, $H_2\text{O}_{\text{perm}}/H^+ = 4$, $T_{\text{Kat}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 2$, $BN = 80 \%$,
 ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Der *Optimizer* bildet eine neue äußere Schleife bei der Kreisprozessberechnung. Das Gleichungssystem der Simulationsberechnung wird so oft gelöst, bis das Optimum in den angegebenen Grenzen gefunden wird. Eine naheliegende Gütefunktion zur Optimierung der betrachteten Betriebsparameter ist der Systemwirkungsgrad, den es zu maximieren gilt. Aus der Wärmebilanz des Stacks ergibt sich eine einschränkende Betriebsbedingung. Sie wird als Ungleichheitsnebenbedingung formuliert. Als Parameter werden die Betriebstemperatur und der Druck untersucht. Die Änderung der Zellspannung als Funktion dieser beiden Parameter soll in einem zweiten Schritt ebenfalls berücksichtigt werden. Die dazu vorausgesetzten Annahmen basieren auf den Ergebnissen der Auswertung veröffentlichter Messwerte (siehe Kapitel 5.1.1 und 5.1.2)

Abschließend wird das Optimierungsproblem um die Variable permeierende Methanolmenge ergänzt, und zwar ebenfalls in Abhängigkeit von der Stackbetriebsstemperatur (siehe Kapitel 5.1.4). Bei den durchgeführten Berechnungen hat sich gezeigt, dass für das vorgestellte DMFC-System mit dem definierten Eingabedatensatz kein echtes Optimum existiert. Das berechnete lokale Optimum stößt immer wieder an die vorgegebenen Grenzen der Variablen. Es lassen sich allerdings technisch sinnvolle Arbeitsfenster ermitteln, in denen der Betrieb am günstigsten ist, d. h. wenig Kühlbedarf bei relativ hohen Wirkungsgraden. Die Wirkungsgradänderungen beziehen sich immer auf den Referenzbetriebspunkt ($p_{\text{BZ}} = 2 \text{ bar}$, $T_{\text{BZ}} = 90^{\circ}\text{C}$, $U_{\text{BZ}} = 500 \text{ mV}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation) mit einem Systemwirkungsgrad $\eta = 37,7 \%$ und einer Brennstoffzellenabwärmeleistung von $34,5 \text{ kW}$.

Abbildung 5-24 zeigt die Berechnungsergebnisse unter der Annahme konstanter Zellspannung, d. h. die Spannung ist weder temperatur- noch druckabhängig. Die höchsten Wirkungsgrade lassen sich bei niedrigen Betriebsdrücken erreichen. Die Nebenbedingung, den Kühlbedarf zu senken, führt zu optimalen Betriebsbedingungen von rd. 86 °C und 1,6 bar.

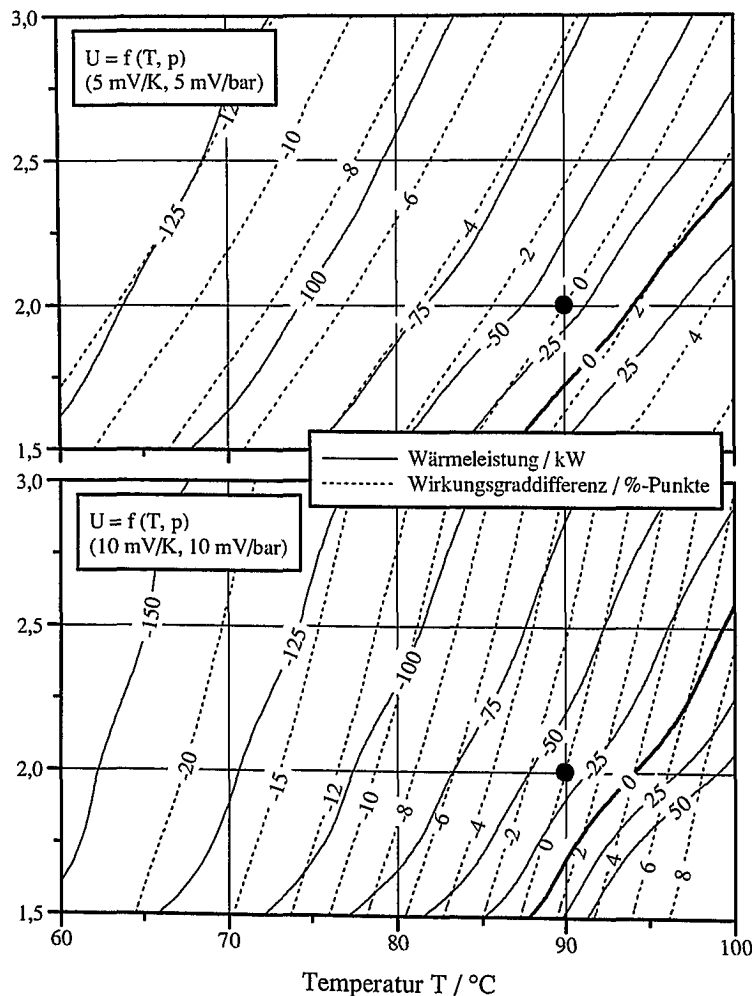


Abbildung 5-25: Betriebskennfeld des DMFC-Stacks bei temperatur- und druckabhängigen Zellspannungen $U = f(T_{BZ}, p_{BZ})$ (5 mV/bar, 5 mV/K bzw. 10 mV/bar, 10 mV/K; bezogen auf den Referenzpunkt $U = 500$ mV bei 90 °C, 2 bar) (Stackbetriebsbedingungen: 1 M Methanol, $\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1$ kmol/h, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 150$ °C, $\lambda = 2$, $BN = 80$ %, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Berücksichtigt man die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Zellspannung, verlagert sich das beschriebene optimale Arbeitsfenster zu höheren Temperaturen und Drücken. Die folgenden Abbildungen verdeutlichen diesen Effekt. Abbildung 5-25 zeigt die Ergebnisse für eine Spannungszunahme von 5 mV bzw. 10 mV bei einer Druckerhöhung von 1 bar und 5 mV bzw. 10 mV bei einem Betriebstemperaturanstieg von 1 K ausgehend von einem Referenzpunkt von 500 mV bei 90 °C und 2 bar. Bei einer größeren Abhängigkeit von der Temperatur und dem

Druck zeigt sich diese Verlagerung noch ausgeprägter (siehe Abbildung 5-26). Derzeit übliche Messwerte für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Zellspannung sind in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 zusammengefasst. Sie liegen in Abhängigkeit von der Stromdichte zwischen 20-40 mV/bar und rd. 5 mV/K, d. h. unter derzeitigen Voraussetzungen (ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation) befindet sich der optimale Betriebsbereich eines DMFC-Systems bei Betriebstemperaturen von ca. 100 °C und Betriebsdrücken von ca. 2,25 bar.

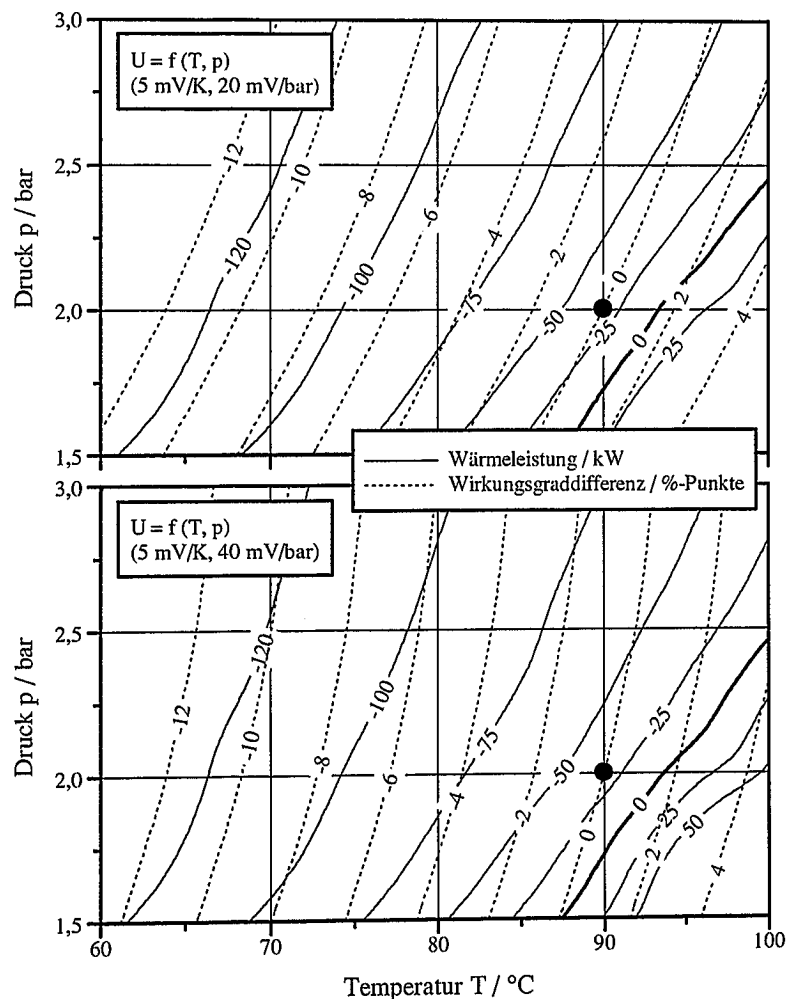


Abbildung 5-26: Betriebskennfeld des DMFC-Stacks bei temperatur- und druckabhängigen Zellspannungen $U = f(T_{BZ}, p_{BZ})$ (20 mV/bar, 5 mV/K bzw. 40 mV/bar, 5 mV/K: bezogen auf den Referenzpunkt $U = 500$ mV bei 90 °C, 2 bar) (Stackbetriebsbedingungen: 1 M Methanol, $\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1$ kmol/h, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 150^\circ\text{C}$, $\lambda = 2$, $BN = 80\%$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Bei den folgenden Betrachtungen wird zusätzlich die Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur berücksichtigt (siehe Kapitel 5.1.4). Es wurde bereits experimentell nachgewiesen, dass mit steigender Betriebstemperatur die permeierende Methanolmenge zunimmt (siehe Tabelle 5-7). Für die Berechnungen wird vereinfachend ein linearer Zusammenhang

zwischen der Methanolpermeation und der Betriebstemperatur vorausgesetzt. Die Berechnungen basieren auf den von Valdez et al. [Val98] ermittelten parasitären Stromdichten für 60 °C und 90 °C und führen zu den folgenden Ergebnissen. Die erreichbaren Systemwirkungsgrade nehmen deutlich ab. Insgesamt verschiebt sich bei konstanten Spannungen der Arbeitsbereich mit den höchsten Wirkungsgraden zu niedrigen Temperaturen und Drücken. Bei diesen Betriebsparametern liegt allerdings ein hoher Kühlbedarf vor. Die Reduzierung des Kühlbedarfs ist leider mit Wirkungsgradeinbußen verknüpft.

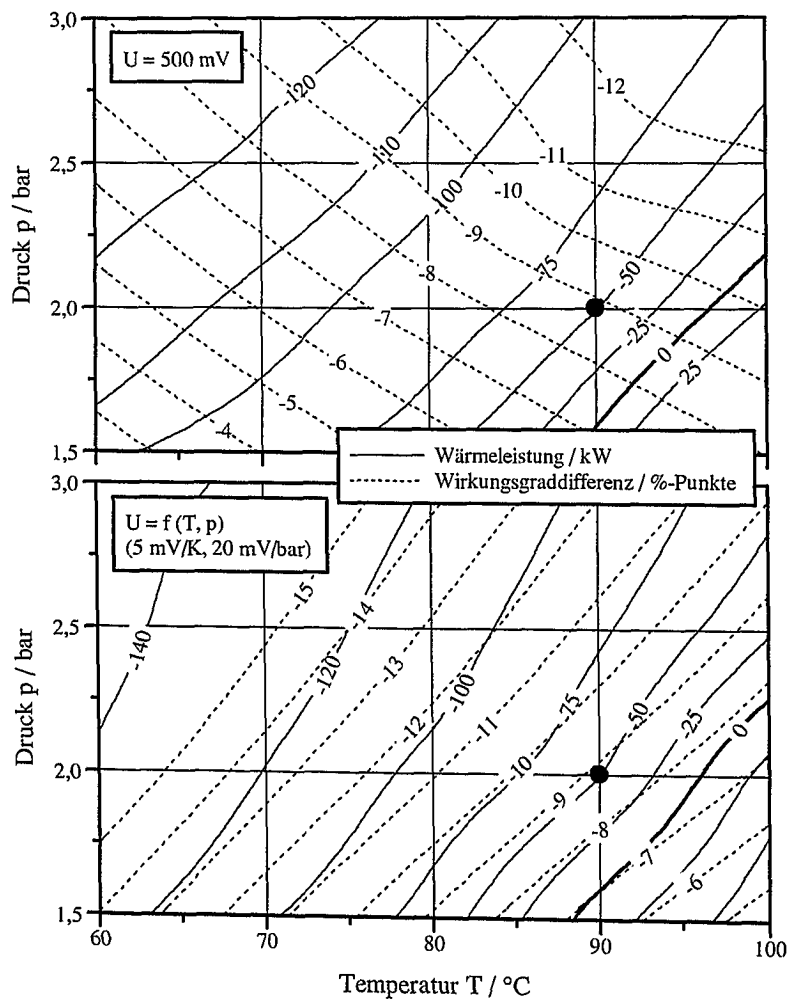


Abbildung 5-27: Betriebskennfeld des DMFC-Stacks unter Berücksichtigung der Methanolpermeation bei konstanter Zellspannung $U = 500 \text{ mV}$ und bei temperatur- und druckabhängigen Zellspannungen $U = f(T_{BZ}, p_{BZ})$ (20 mV/bar, 5 mV/K: bezogen auf den Referenzpunkt $U = 500 \text{ mV}$ bei 90 °C, 2 bar) (Stackbetriebsbedingungen: 1 M Methanol, $BN = 80 \%$, $\dot{n}_{CH_3OH, System} = 1 \text{ kmol/h}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 150^\circ\text{C}$, $\lambda = 2$, mit Berücksichtigung der Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur)

Die nachfolgende zusätzliche Berücksichtigung der Spannungszunahme mit steigender Stacktemperatur und steigendem Druck (in diesem Fall beispielhaft eine Spannungszunahme

von 20 mV bei einer Druckerhöhung von 1 bar bzw. 5 mV bei einem Betriebstemperaturanstieg von 1K ausgehend von einem Referenzpunkt von 500 mV bei 90 °C und 2 bar) bei gleichzeitiger Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Temperatur führt zu einer neuen Eingrenzung optimaler Betriebsparameter. Niedrige Drücke führen bei Temperaturen über 85 °C zu den höchsten Systemwirkungsgraden bei gleichzeitig geringer erforderlicher Kühlleistung (siehe Abbildung 5-27).

5.2 Einfluss der Betriebstemperaturen von Peripheriekomponenten

Nachdem nun die Systemparameter mit Einfluss auf die Leistung der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ausführlich untersucht wurden, sollen im folgenden Kapitel die Parameter des Systems untersucht werden, die keinen Einfluss auf die Brennstoffzellenleistung haben, aber dennoch entscheidend den Systemwirkungsgrad beeinflussen.

5.2.1 Betriebstemperatur des katalytischen Brenners

Der katalytische Brenner hat im DMFC-System zwei Funktionen. Zum einen sorgt er für die Nachverbrennung der im Abgas enthaltenen Methanolreste zu einem schadstoffarmen Abgas. Zum anderen dient er dem System als Wärmequelle. Während der Kaltstartphase hilft er, das System möglichst schnell auf Betriebstemperatur zu bringen. Aber auch im stationären Betrieb ist für das Gesamtsystem eine Wärmequelle notwendig.

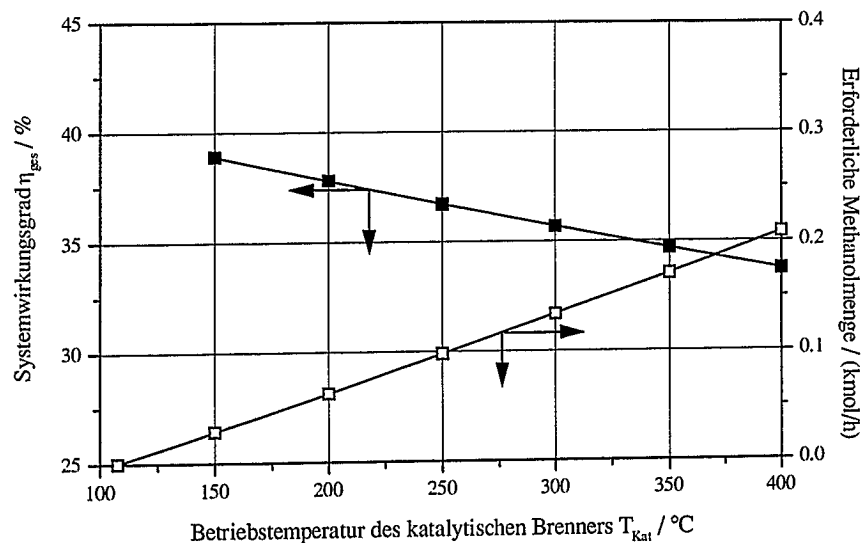


Abbildung 5-28: Einfluss der Betriebstemperatur des katalytischen Brenners auf den Systemwirkungsgrad (Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 1,75 \text{ bar}$, 1 M Methanol , $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $\lambda = 2$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Die Betriebstemperatur des Katalytikonverters kann jedoch prinzipiell deutlich niedriger liegen als bei IMFC-Systemen. Dort wird Wärme zur Methanol-Dampfreformierung auf einem

Temperaturniveau von 250-300 °C benötigt. Betriebstemperaturen des Katalytikonverters von 400 °C sind für derartige Systeme sinnvoll. Bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystemen hingegen sind Entwicklungsanstrengungen zur Temperaturreduzierung notwendig. Eine Untersuchung verschiedener Katalysatoren hinsichtlich ihres effektiven Umsetzungsverhaltens von Methanol hat gezeigt, dass die Methanoloxidation prinzipiell auch bei niedrigen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen möglich ist. Platin auf Zeolith oder der Mischkatalysator $[\text{Sr}_{0,4}\text{La}_{0,6}][\text{Co}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}]\text{O}_3$ zeigen nach Hermann [Her98] die günstigsten Umsetzungseigenschaften. Bei Konzentrationsbereichen von 0,09-0,29 mol/m³ bzw. 0,09-0,19 mol/m³ ist eine Methanolumsetzung bei Temperaturbereichen von 150-250 °C bzw. 75-125 °C möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. die erforderlichen Verweilzeiten des Abgases sind abhängig von der Temperatur und der Konzentration.

In den meisten Betriebspunkten reichen die Methanolrückstände des Anoden- und Kathodenabgases nicht aus, um die Arbeitstemperatur zu erreichen. Der Brenner braucht Methanol aus dem Treibstofftank als Zusatzbrennstoff. Dies hat einen direkten Einfluss auf den Systemwirkungsgrad. Abbildung 5-28 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Mit zunehmender Betriebstemperatur des katalytischen Brenners sinkt der Systemwirkungsgrad linear, während der zusätzlich erforderliche Methanolbedarf auf rd. 0,1 kmol/h Zusatzmethanol ansteigt.

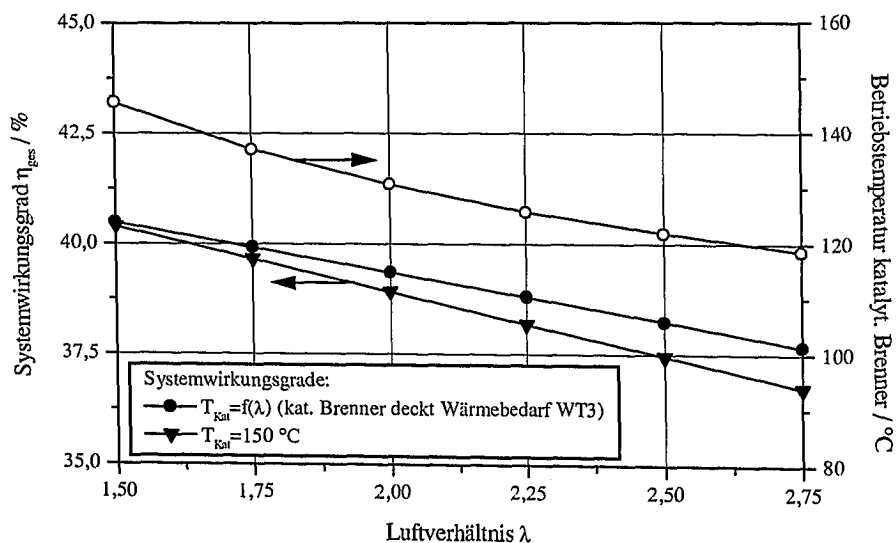


Abbildung 5-29: Erforderliche Arbeitstemperaturen des katalytischen Brenners und erreichbare Systemwirkungsgrade in Abhängigkeit vom Luftverhältnis (Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 1,75 \text{ bar}$, $U = 500 \text{ mV}$, Luft, 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Die Absenkung der Betriebstemperatur ist allerdings nur begrenzt möglich, da der Wärmebedarf im Wärmeübertrager WT3 zur Erwärmung des Brennstoffgemisches gedeckt werden muss (bei einer vorgegebenen Grädigkeit des Wärmeübertragers von 5 K). Abbildung 5-29 zeigt die notwendigen Betriebstemperaturen in Abhängigkeit vom Luftverhältnis. Im betrachteten λ -

Bereich von 1,5 bis 2,75 liegen die entsprechenden Mindesttemperaturen zwischen 145,6 °C und 118,6 °C. Im Maximalfall kann also durch Absenken der Arbeitstemperatur des Katalyt-konverters eine Wirkungsgradsteigerung von rd. 0,7 %-Punkten bei $\lambda = 2,75$ erzielt werden. Bei einem Luftverhältnis von 3 ist die Wärmebilanz des Stacks nicht mehr ausgeglichen (siehe Kapitel 5.1.6).

5.2.2 Temperaturen der Kondensatabscheider

Im folgenden Kapitel soll die Bedeutung der beiden Kondensatabscheider für das Brennstoffzellen-System durch Variation ihrer Betriebstemperaturen untersucht werden. Ein Anheben der Abscheidetemperaturen könnte zu kleineren und damit kostengünstigeren Apparaten führen.

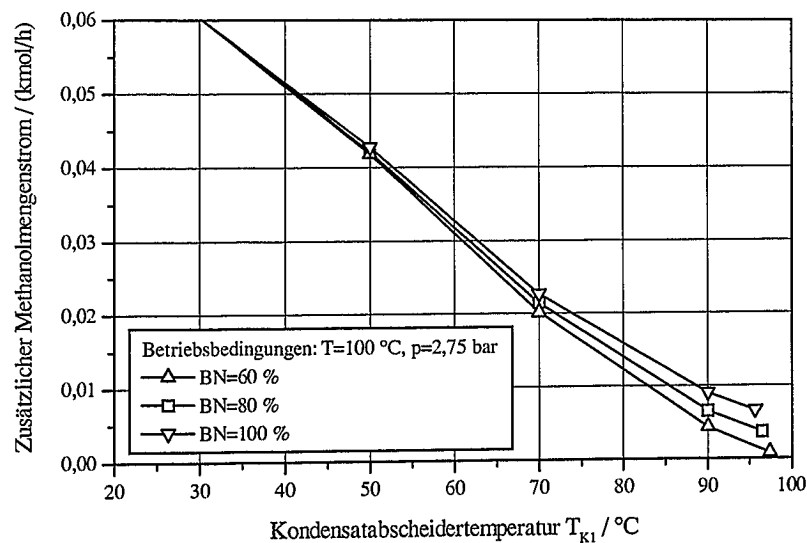


Abbildung 5-30: Wechselwirkungen zwischen Brennstoffnutzungsgrad, Kondensatabscheider-temperatur und zusätzlich erforderlicher Methanolversorgung des katalytischen Brenners (Stackbetriebsbedingungen: $U = 500 \text{ mV}$, 1 M Methanol , $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, $T_{Kat} = 200^\circ\text{C}$, $\lambda = 2$, ohne Berücksichtigung der Methanol-permeation)

Der anodenseitige Kondensatabscheider K1 trennt die nicht in der Brennstoffzelle genutzte Brennstoffmenge vom Anodenabgas ab und führt diese wieder der Brennstoffzelle zu. Mit steigender Temperatur des Kondensatabscheiders nimmt zwar der Methanolanteil im Abgas, das dem katalytischen Brenner zugeführt wird, zu, dies wird allerdings durch eine Reduktion der zusätzlich dem Brenner zugeführten Methanolmenge ausgeglichen. Abbildung 5-30 zeigt den Einfluss der Temperaturvariation auf die zusätzlich dem katalytischen Brenner zugeführte Methanolmenge unter Berücksichtigung verschiedener Brennstoffnutzungsgrade. Mit zunehmender Temperatur kann die Zusatzmethanolmenge deutlich reduziert werden und geht sogar fast auf null zurück. Die Abhängigkeit vom Brennstoffnutzungsgrad wird mit steigender Betriebstemperatur größer. Auf den Systemwirkungsgrad hat die Temperaturänderung allerdings nur einen geringen positiven Einfluss. Im betrachteten Temperaturbereich steigt er

von 34,8 % auf 34,92 %. Insgesamt zeigen die Berechnungsergebnisse, dass auf den Kondensatabscheider K1 ohne wesentliche Wirkungsgradeinbußen verzichtet werden kann.

Im Vergleich zu Kondensatabscheider K1 muss im kathodenseitigen Kondensatabscheider K2 eine deutlich höhere Kühlleistung übertragen werden, so dass eine größere Wärmeübertragungsfläche erforderlich ist ($Q_{K1} = 16 \text{ kW}$, $Q_{K2} = 56 \text{ kW}$, bei den folgenden Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85 \text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,75 \text{ bar}$, $\lambda = 2$, $BN = 80\%$, $T_{Kat} = 200 \text{ °C}$, $U = 500 \text{ mV}$). Das Anheben der Betriebstemperatur hat allerdings einen negativen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad. Abbildung 5-31 zeigt, dass mit steigender Temperatur der Systemwirkungsgrad leicht abnimmt. Beim Anheben der Temperatur von 30 °C auf 70 °C sinkt der Wirkungsgrad um 0,25 %-Punkte. Da bei höheren Abscheidetemperaturen eine größere Abgasmenge im katalytischen Brenner auf dessen Betriebstemperatur gebracht werden muss, steigt die zusätzlich erforderliche Methanolmenge.

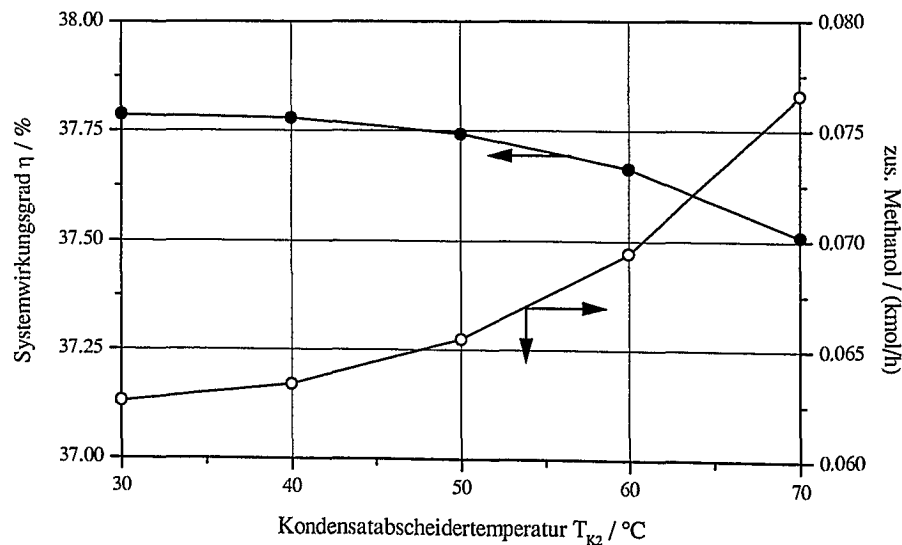


Abbildung 5-31: Variation der Betriebstemperatur des Kondensatabscheiders K2 (Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85 \text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,75 \text{ bar}$, $\lambda = 2$, $BN = 80\%$, $T_{Kat} = 200 \text{ °C}$, $U = 500 \text{ mV}$)

Eine einschränkende Bedingung für das Anheben der Temperatur des Kondensatabscheiders K2 liefert weiterhin das Wassermanagement des Systems. Die Temperatur muss so eingestellt werden, dass genug Wasser abgeschieden und dem System wieder zugeführt werden kann. Abbildung 5-32 verdeutlicht die Bedeutung des Kondensatabscheiders K2 für das System. In dem betrachteten Beispiel sollte die Abscheidetemperatur nicht über 60 °C liegen.

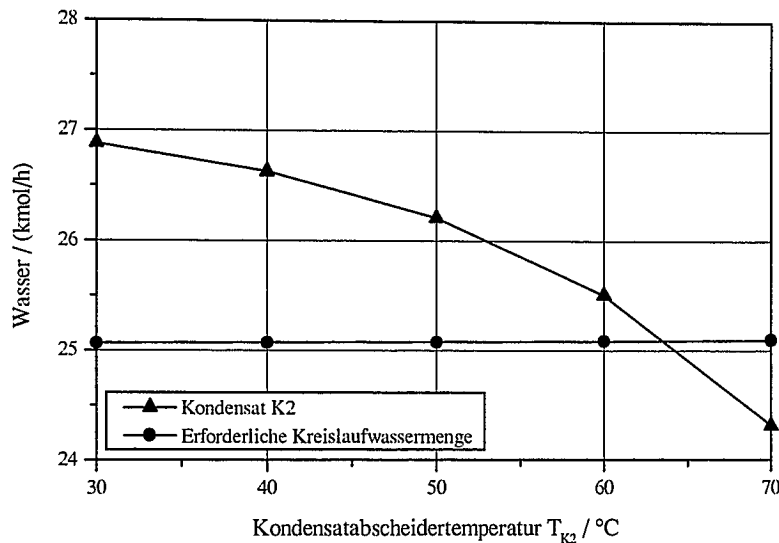


Abbildung 5-32: Einfluss der Kondensatabscheidertemperatur T_{K2} auf das Wassermanagement des Systems (Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85$ °C, $p_{BZ} = 1,75$ bar, $\lambda = 2$, $BN = 80\%$, $T_{Kat} = 200$ °C, $U = 500$ mV)

5.3 Modifikationen der Basisschaltungen

Neben den Systemparametern, die in den Kapiteln 5.1 und 5.2 ausführlich betrachtet wurden, können auch Systemmodifikationen den energetischen Wirkungsgrad eines Systems beeinflussen. Bei den in Kapitel 4.2 und 4.3 vorgestellten Basisschaltungen handelt es sich nicht um optimierte DMFC-Systeme. Der hauptsächlich an Testständen angelegte Systemaufbau genügt den Anforderungen an das Wärme-, Wasser- und Brennstoffmanagement der Systeme. Die Möglichkeiten der energetischen Optimierung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems sind allerdings begrenzt, da die meisten Einflussgrößen systembedingt festgelegt sind. Die elektrische Bruttoleistung wird durch die Leistungswerte des Stacks bestimmt. Möglichst hohe Zellspannungen führen zu hohen Systemwirkungsgraden. Für die Höhe des Eigenenergiebedarf ist der Luftverdichter und somit das gewählte Luftverhältnis und der Kathodendruck maßgeblich verantwortlich, d. h. niedrige Luftverhältnisse und Kathodendrucke sind anzustreben. Die Betriebstemperatur des katalytischen Brenners bestimmt die zusätzlich erforderliche Menge an Methanol und beeinflusst so direkt den Systemwirkungsgrad. Demzufolge sind niedrige Arbeitstemperaturen des katalytischen Brenners von Vorteil. An diesen Punkten muss also der Versuch einer energetischen Optimierung ansetzen. In dem folgenden Kapitel werden Systemmodifikationen der Basisschaltung vorgestellt. Hierbei werden nur Veränderungen für den DMFC-Betrieb mit flüssigem Methanol-/Wassergemisch berücksichtigt, wobei sich die Modifikationen aber weitgehend auch auf den Betrieb mit gasförmigem Brennstoffgemisch übertragen lassen. Die Systemvarianten werden nur energetisch betrachtet. Ziel des Kapitels ist es, durch Veränderungen der Basisschaltung die energetische Ausbeute zu steigern oder aber die Anzahl der Systemkomponenten zu reduzieren und den Einfluss derartiger Systemvereinfachungen auf die Energieeffizienz zu analysieren.

Für die folgenden Untersuchungen wird eine Referenzschaltung mit flüssig betriebener DMFC vorgestellt (DMFC/LR, siehe Abbildung 5-33). Im Unterschied zur Basisschaltung (Abbildung 4-2) wird hier durch eine zusätzliche kathodenseitige Phasentrennung im Kondensatabscheider K3 eine einphasige Strömung im Wärmeübertrager WT2 erreicht. Zusätzlich kann auf den Wärmeübertrager WT1 verzichtet werden, indem das im Kathodenraum anfallende flüssige Wasser direkt dem frischen Brennstoffgemisch zugeführt wird. Die veränderte Schaltung bringt im Vergleich zur Basisschaltung DMFC/LB keine Wirkungsgradvorteile. Alle weiteren Modifikationen basieren auf dieser Referenzschaltung.

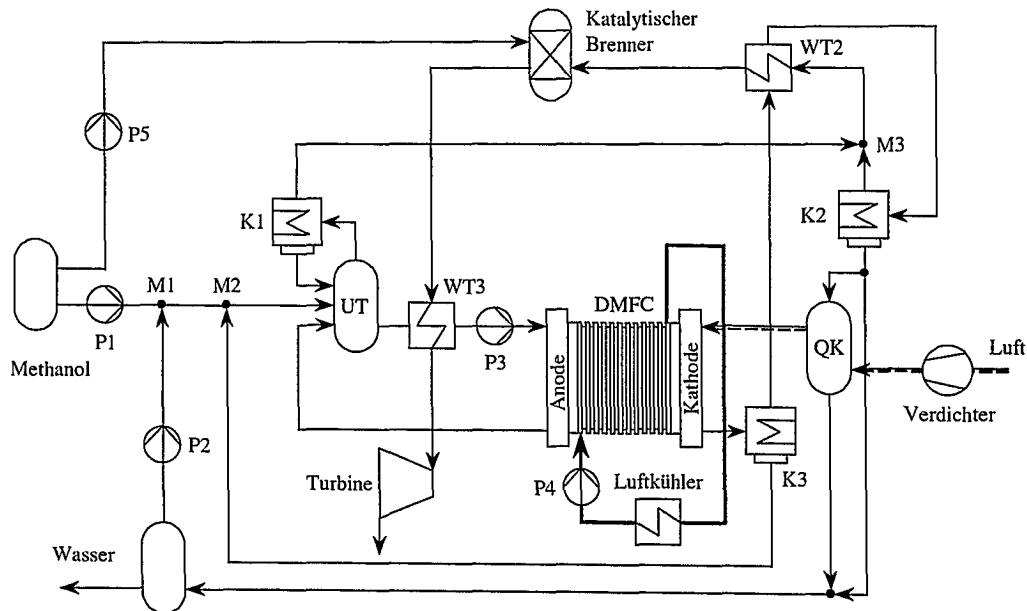


Abbildung 5-33: Referenzschaltung (DMFC/LR)

Abgeleitet aus den Ergebnissen der Optimierung der Betriebsparameter (Kapitel 5.1.7) werden jeweils zwei unterschiedliche Betriebstemperaturen des Stacks bei zwei unterschiedlichen Druckniveaus betrachtet (Betriebszustand A: $T_{BZ} = 85\text{ °C}$, $p_{BZ} = 1,75\text{ bar}$; Betriebszustand B: $T_{BZ} = 100\text{ °C}$, $p_{BZ} = 2,75\text{ bar}$) bei ansonsten gleichen Systembetriebsbedingungen ($\lambda = 2$, 1 M Methanol). Abbildung 5-34 zeigt die erreichbaren Systemwirkungsgrade in Abhängigkeit von der Zellspannung. Bei einer Zellspannung von 500 mV werden Wirkungsgrade von 39,1% (A, $T_{Kat} = 150\text{ °C}$) bzw. 35,4 % (B, $T_{Kat} = 165\text{ °C}$) erreicht (im Vergleich dazu die Ergebnisse der Basisschaltung bei gleichen Systembetriebsbedingungen: $\eta = 38,9\%$ (A), $\eta = 35,6\%$ (B)). Bei einer Arbeitstemperatur des katalytischen Brenners von 400 °C sinken die Wirkungsgrade deutlich. Für den Betriebsfall A erreicht der Wirkungsgrad nur noch 33,9 %, für den Betriebsfall B 31,8 %.

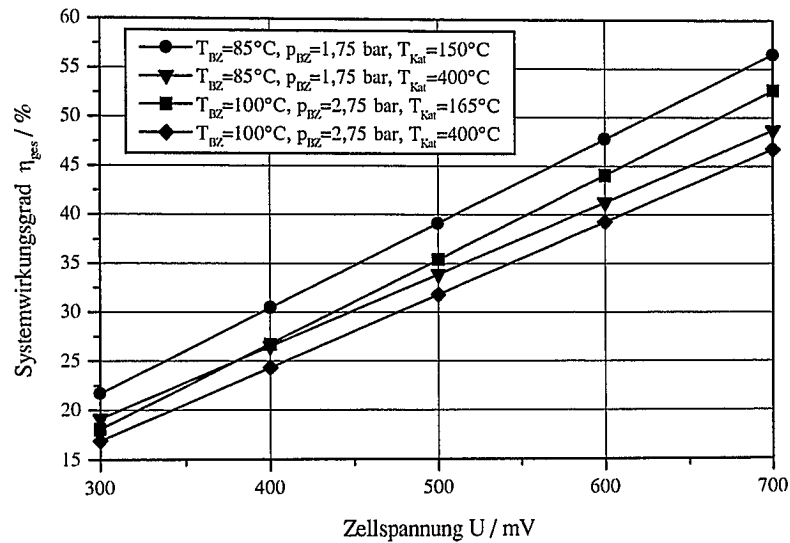


Abbildung 5-34: Systemwirkungsgrade für die Referenzschaltung DMFC/LR (Systembetriebsbedingungen: $\lambda = 2$, 1 M Methanol, $BN = 80\%$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, keine Methanolpermeation)

5.3.1 Zusätzliche Abgaswärmenutzung

In Kapitel 5.2.1 wird der starke Einfluss der Betriebstemperatur des katalytischen Brenners auf den Systemwirkungsgrad beschrieben. Abbildung 5-35 zeigt eine Modifikation der Referenzschaltung, bei der höhere Betriebstemperaturen des Katalytikonverters nicht zu Wirkungsgradeinbußen führen (DMFC/LM1). Ein zusätzlicher Wärmeaustauscher WT4 zur Rückgewinnung der Abgaswärme führt zu einer Reduzierung der Zusatzmethanolmenge und somit zu einer Steigerung der Systemeffizienz. Erwärmt man beispielsweise im Wärmeübertrager WT4 den Abgasstrom auf eine Temperatur von 350°C , so lässt sich für den DMFC-Betriebsfall A ($T_{BZ} = 85^{\circ}\text{C}$, $p_{BZ} = 1,75 \text{ bar}$) mit einer Methanolmenge von $13,3 \text{ mol/h}$ eine Arbeitstemperatur des katalytischen Brenners von 400°C erreichen. Bei einer Zellspannung von 500 mV lässt sich so trotz der hohen Betriebstemperatur ein Systemwirkungsgrad von $39,4\%$ erzielen (siehe Abbildung 5-36).

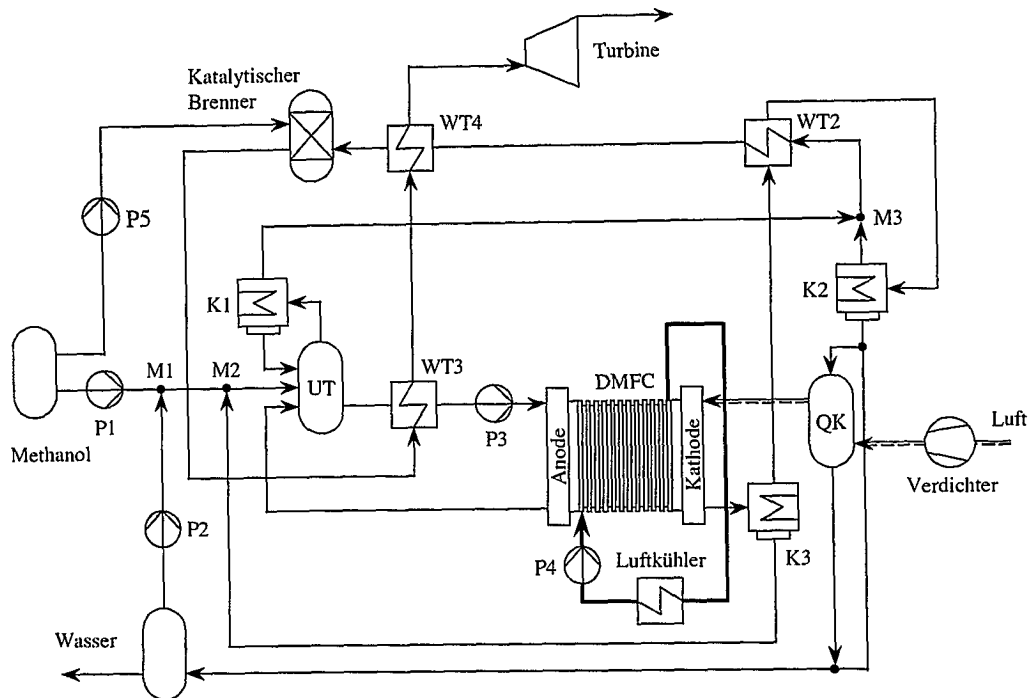


Abbildung 5-35: Schaltung mit zusätzlicher Abgaswärmenutzung vor dem katalytischen Brenner (DMFC/LM1)

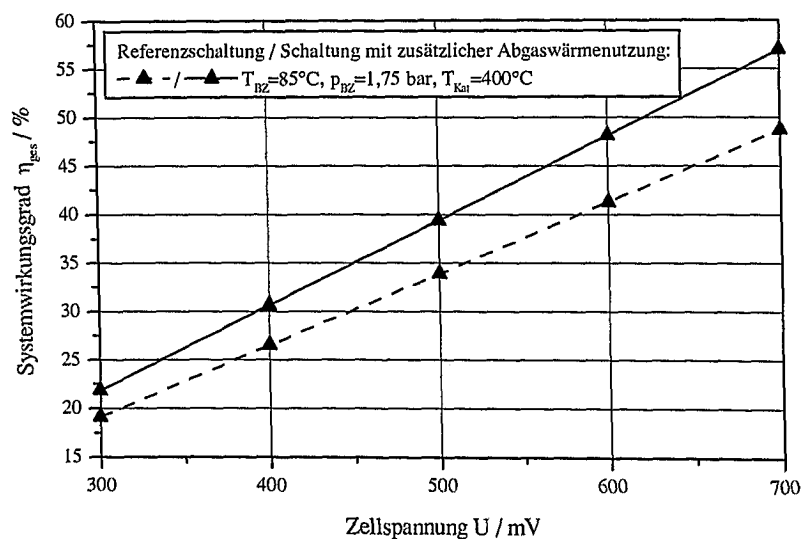


Abbildung 5-36: Einfluss der zusätzlichen Abgaswärmenutzung auf den Systemwirkungsgrad (Systembetriebsbedingungen: $\lambda=2$, 1 M Methanol, $BN=80\%$, $H_2O_{perm}/H^+=4$, keine Methanolpermeation)

Im Vergleich dazu liegt der Wirkungsgrad der Referenzschaltung bei einer gleichen Arbeitstemperatur des katalytischen Brenners mit 33,9 % deutlich niedriger. In dem betrachteten Beispiel wird im WT4 eine Wärmeleistung von 32,3 kW übertragen. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion der zusätzlich erforderlichen Methanolmenge. Abbildung 5-37 zeigt den

Einfluss der übertragenen Wärmeleistung auf den Systemwirkungsgrad und die zusätzlich erforderliche Brennstoffmenge.

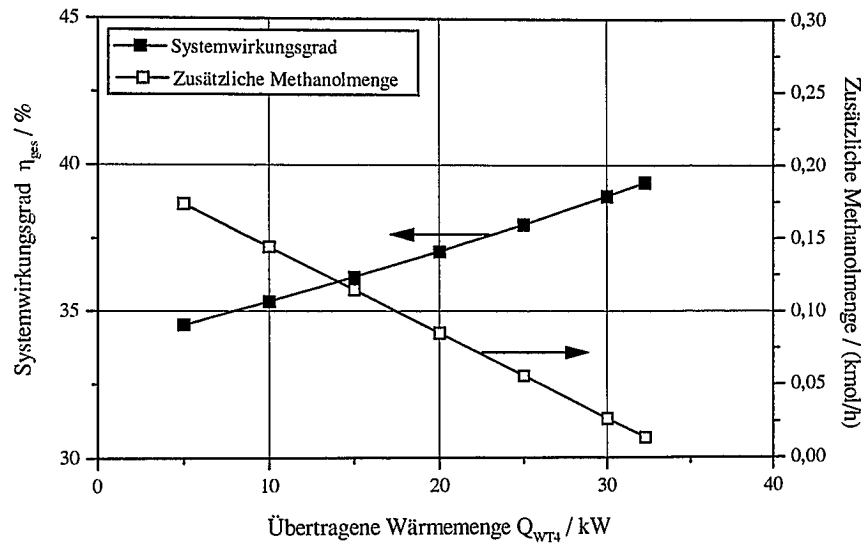


Abbildung 5-37: Einfluss der übertragenen Wärmeleistung auf den Systemwirkungsgrad (DMFC/LM1, Systembetriebsbedingungen: $\lambda = 2$, 1 M Methanol, $BN = 80 \%$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, keine Methanolpermeation, $T_{Kat} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$)

5.3.2 Kathodengaskreislauf

Bereits bei der Sensitivitätsanalyse wurde deutlich, dass die Haupteinflussgröße für den Systemwirkungsgrad neben der erreichbaren Zellspannung der elektrische Eigenenergiebedarf des Verdichters darstellt. Das Luftverhältnis und der kathodenseitige Betriebsdruck sind die entscheidenden Betriebsparameter. Mit Hilfe der folgenden Schaltungsmodifikation wird untersucht, ob eine Nutzung der Druckenergie des Abgases durch eine Kreislaufführung des Kathodenabgases möglich und technisch sinnvoll ist. Da beim Betrieb einer DMFC mit flüssigem Brennstoff die Betriebsdrücke in der Regel höher und dadurch die Verbesserungspotenziale des Systemwirkungsgrades durch einen Kathodengaskreislauf höher sind, wird die Schaltungsmodifikation des Kathodenabgaskreislaufes nur für diese Betriebsvariante betrachtet. Selbstverständlich lässt sich diese Maßnahme auch auf den Betrieb mit gasförmigem Brennstoffgemisch übertragen.

Abbildung 5-38 zeigt die veränderte Schaltung (DMFC/LM2). Ein Teil des im Kondensatabscheider abgeschiedenen Kathodenabgasstromes wird wieder der Frischluft zugeführt. Der andere Teil geht wie bei der Referenzschaltung beschrieben in den Wärmeübertrager WT2. Mit Hilfe eines Gebläses wird der angenommene Druckverlust im Brennstoffzellen-Stack von 50 mbar ausgeglichen. Der adiabate Gebläsewirkungsgrad beträgt 60 %.

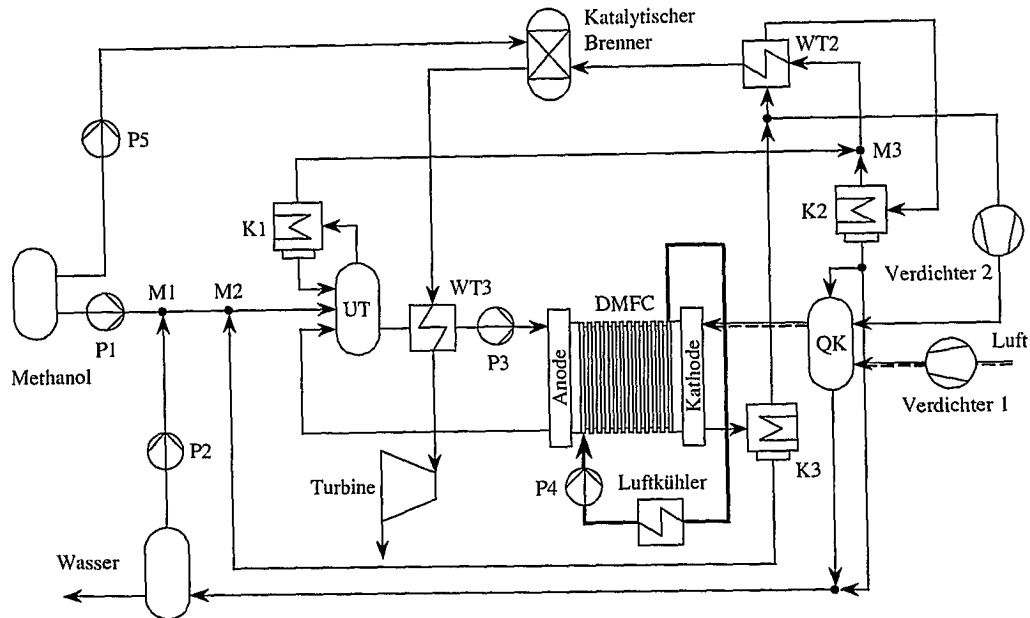


Abbildung 5-38: Schaltungsvariante mit Kathodengaskreislauf (DMFC/LM2)

Die Ergebnisse für die beiden unterschiedlichen Betriebsfälle sind in Abbildung 5-39 dargestellt. Bei einem Kreislaufgasstrom von 10 kmol/h, d. h. etwa 40 % des Kathodenabgases werden wieder der DMFC zugeführt, erhält man deutliche Wirkungsgradsteigerungen, die umso größer sind, je höher der Kathodenbetriebsdruck ist.

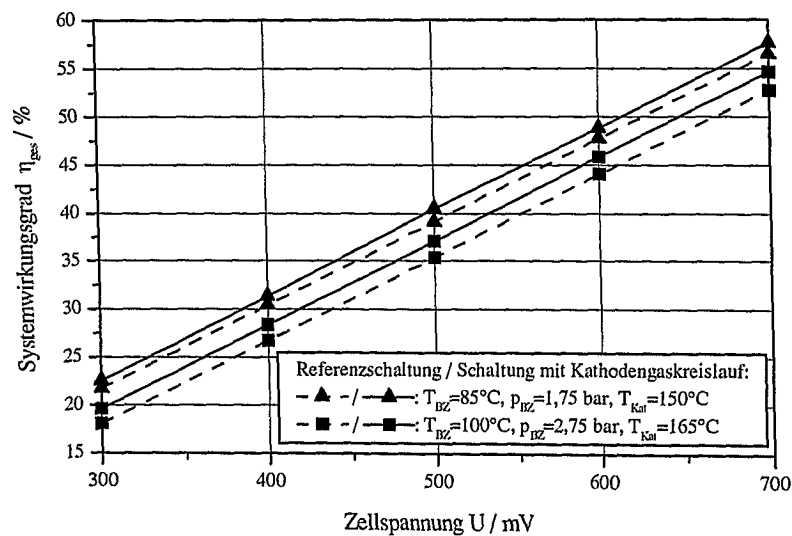


Abbildung 5-39: Einfluss der Kreislaufführung des Kathodenabgases auf den Systemwirkungsgrad (DMFC/LM2, Systembetriebsbedingungen: $\lambda = 2$, 1 M Methanol, $BN = 80\%$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, keine Methanolpermeation, Kreislaufgasanteil: 10 kmol/h (ca. 40 %))

Auch bei größeren Luftverhältnissen wirkt sich diese Schaltungsmodifikation stärker auf den Systemwirkungsgrad aus. Für den Betriebsfall A wird beispielsweise bei einer Zellspannung von 500 mV ein Systemwirkungsgrad von 40,09 % erzielt, bei B ein Wirkungsgrad von 37,11 %, d. h. eine Wirkungsgradsteigerung von 1 bzw. 1,7 %-Punkten. Dafür werden in beiden Fällen rd. 250 kg/h Luft zurückgeführt. Die unterschiedlichen Betriebszustände führen zu einem Kreislaufgasvolumenstrom von 48 l/s bzw. 32 l/s. Bei einer angenommenen Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s führt dies zu Gaskanälen mit einem Radius von etwa 12,6 bzw. 10 cm.

Abbildung 5-40 verdeutlicht die Verbesserungsmöglichkeiten des Systemwirkungsgrades in Abhängigkeit vom Kreislaufgasanteil für die beiden betrachteten Druckniveaus. Bei den durchgeführten Simulationsrechnungen wurde allerdings der Einfluss der Verringerung der Sauerstoffkonzentration in der der Brennstoffzelle zugeführten Kathodenluft auf die Leistungswerte der DMFC nicht berücksichtigt.

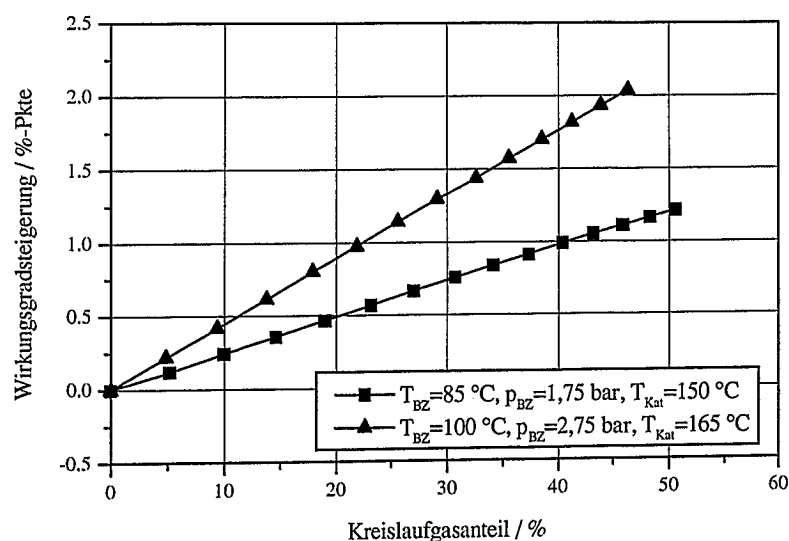


Abbildung 5-40: Einfluss des Kreislaufgasanteils auf den Systemwirkungsgrad (DMFC/LM2, Systembetriebsbedingungen: $U = 500 \text{ mV}$, $\lambda = 2$, 1 M Methanol, $BN = 80 \%$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, keine Methanolpermeation)

Die Kreislaufführung des Kathodenabgases hat zudem einen positiven Nebeneffekt auf die Wärmebilanz des Stacks (siehe Kapitel 5.1.6). Die Luft geht insgesamt wärmer und mit einem höheren Wasseranteil in den Brennstoffzellen-Stack. Abbildung 5-41 zeigt den Einfluss der im Kreis geführten Gasmenge auf die Lufttemperatur am Kathodeneintritt. Der Umwälzkreislauf kann grundsätzlich ständig oder intermittierend in Abhängigkeit von Betriebszustand der Brennstoffzelle zugeschaltet werden. Dadurch kann die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle durch den Betrieb des Umwälzkreislaufs optimiert werden.

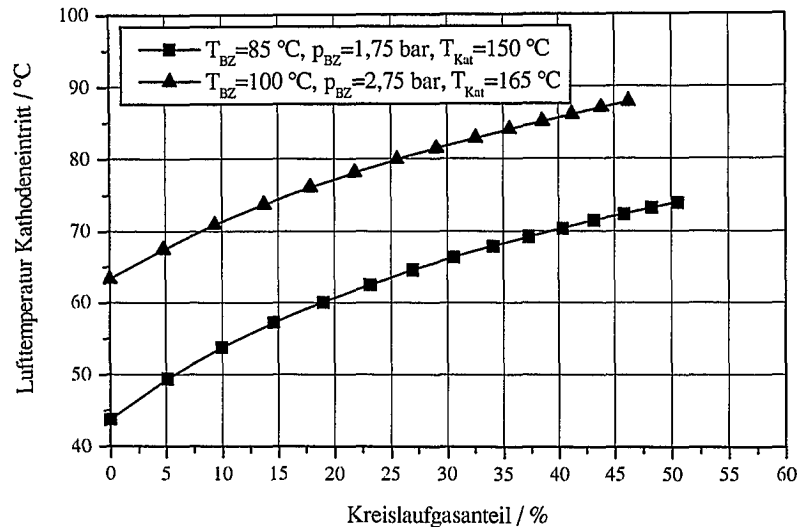


Abbildung 5-41: Einfluss der Kreislaufgasmenge auf die Lufteintrittstemperatur (DMFC/LM2, Systembetriebsbedingungen: $U = 500 \text{ mV}$, $\lambda = 2$, 1 M Methanol , $BN = 80 \%$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, keine Methanolpermeation)

5.3.3 Reduzierung der Systemwärmeübertrager

Für die technische Realisierung eines Brennstoffzellen-Systems wird die Minimierung der Systemkomponenten und somit eine Vereinfachung des Systems angestrebt, die in der Regel auch zu einer Reduktion der Kosten und des Systemgewichtes und -volumens führt. Der Wärmeübertrager WT2 der Referenzschaltung erleichtert das Erreichen der notwendigen Betriebstemperatur des katalytischen Brenners. Es soll nun untersucht werden, welchen Einfluss die Wärmerückgewinnung auf den energetischen Wirkungsgrad hat. Abbildung 5-42 zeigt eine Schaltungsvariante (DMFC/LM3) bei der im Vergleich zur Referenzschaltung der Wärmeübertrager WT2 entfällt. Die erreichbaren Systemwirkungsgrade in Abhängigkeit von der Zellspannung sind (wieder für die beiden Betriebsfälle A und B) in Abbildung 5-43 dargestellt. Ohne den Wärmeaustausch im Wärmeübertrager WT2 sinkt der Systemwirkungsgrad deutlich. Für die Betriebsfälle A und B werden bei einer Zellspannung von 500 mV Systemwirkungsgrade von $37,96 \%$ bzw. $34,05 \%$ erreicht.

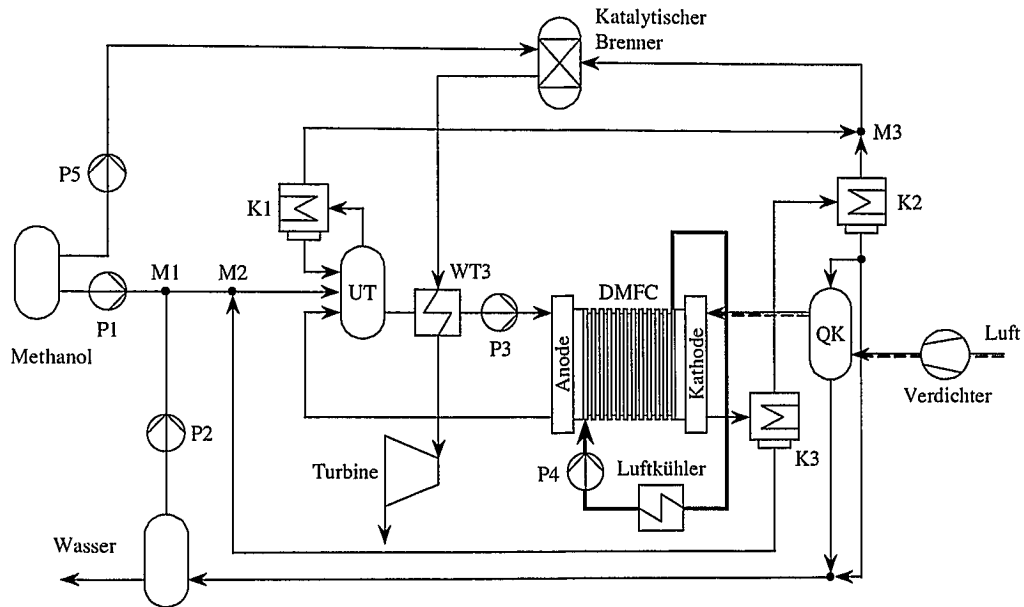


Abbildung 5-42: Schaltung ohne Wärmeübertrager WT2 (DMFC/LM3)

Die Variation der Betriebstemperaturen der Kondensatabscheider in Kapitel 5.2.2 hat gezeigt, dass auf den Kondensatabscheider K1 verzichtet und die Betriebstemperatur des Abscheiders K2 angehoben werden kann. Diese Maßnahmen erscheinen gerade in Kombination mit der Schaltungsvariante ohne WT2 sinnvoll, da der Abgasstrom mit höheren Temperaturen die Kondensatoren verlässt und dem katalytischen Brenner zugeführt wird. Bei einer Kondensatabscheider Temperatur $T_{K2} = 50^\circ\text{C}$ lassen sich die Systemwirkungsgrade für die beiden Betriebsfälle auf 38,55 % bzw. 34,82 % anheben (DMFC/LM3b).

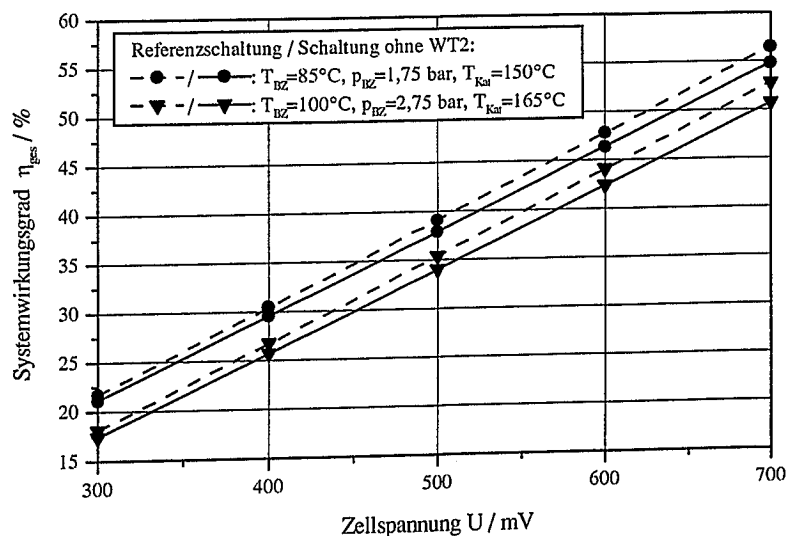


Abbildung 5-43: Vergleich der Systemwirkungsgrade der Schaltung DMFC/LM3 mit denen der Referenzschaltung DMFC/LR (Systembetriebsbedingungen: $\lambda = 2$, 1 M Methanol , $BN = 80\%$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, keine Methanolpermeation)

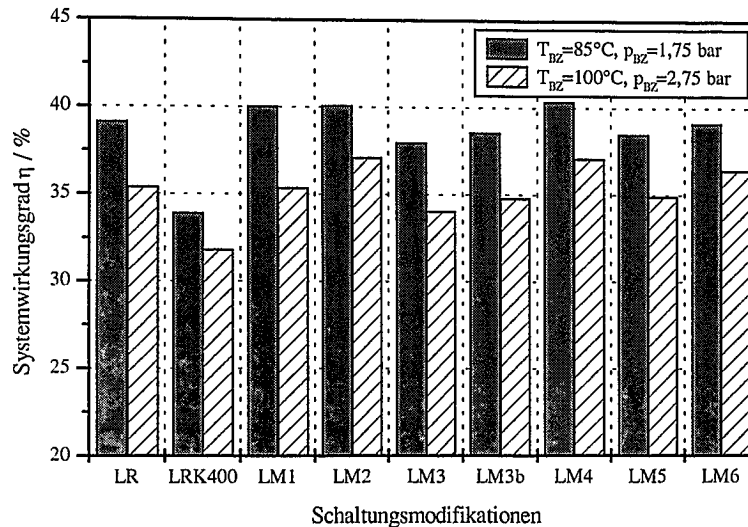
5.3.4 Kombination und Vergleich der Verfahrensvarianten

Neben einer getrennten Bewertung soll auch untersucht werden, ob und wie sich die Varianten durch Überlagerung gegenseitig beeinflussen. Tabelle 5-10 gibt eine Übersicht über die bisher betrachteten Schaltungen und die Kombinationen. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in Abbildung 5-44 dargestellt.

Bezeichnung	Beschreibung
DMFC/LR	Referenzschaltung
DMFC/LR400	Referenzschaltung mit $T_{Kat} = 400\text{ °C}$
DMFC/LM1	Zusätzliche Abgaswärmenutzung (in WT4)
DMFC/LM2	Kathodengaskreislauf (Kreislaufgasanteil 40 %)
DMFC/LM3	Reduzierung der Systemwärmeübertrager (ohne WT2)
DMFC/LM3b	Reduzierung der Systemwärmeübertrager (ohne WT2, ohne K1, mit angehobener Kondensatabscheidertemperatur T_{K2})
DMFC/LM4	DMFC/LM1 + DMFC/LM2 (zusätzliche Abgaswärmenutzung in WT4 + Kathodengaskreislauf (Kreislaufgasanteil 40 %))
DMFC/LM5	DMFC/LM1 + DMFC/LM3b (zusätzliche Abgaswärmenutzung in WT4 + Reduzierung der Systemwärmeübertrager (ohne WT2, ohne K1, mit angehobener Kondensatabscheidertemperatur T_{K2}))
DMFC/LM6	DMFC/LM1 + DMFC/LM2 + DMFC/LM3b (zusätzliche Abgaswärmenutzung in WT4 + Kathodengaskreislauf (Kreislaufgasanteil 40 %) + Reduzierung der Systemwärmeübertrager (ohne WT2, ohne K1, mit angehobener Kondensatabscheidertemperatur T_{K2}))

Tabelle 5-10: Übersicht der Schaltungsvarianten

Die höchsten Wirkungsgrade lassen sich für beide Betriebsfälle mit der Schaltung LM4 erzielen. Die Wirkungsgradverbesserungen durch die Modifikationen LM1 und LM2 lassen sich nahezu addieren. Allerdings ist bei dieser Schaltung auch der größte apparatetechnische Aufwand erforderlich. Die Wirkungsgraddifferenzen zwischen den beiden betrachteten Betriebsfällen unterscheiden sich in Abhängigkeit von den Systemmodifikationen. Bei höheren Brennstoffzellenbetriebsdrücken wirken sich Maßnahmen zur Rückgewinnung der Druckenergie stärker aus. Bei niedrigeren Brennstoffzellenbetriebstemperaturen beeinflussen Modifikationen zur Verbesserung des Wärmemanagements den Wirkungsgrad stärker.

Abbildung 5-44: Energetischer Vergleich der Schaltungsvarianten ($U = 500 \text{ mV}$)

5.4 Energetischer Vergleich von DMFC- mit IMFC-Systemen

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben gibt es zwei Möglichkeiten, Methanol als Energieträger in PEM-Brennstoffzellen einzusetzen. Die technische Entwicklung der sogenannten Indirekt-Methanol-Brennstoffzellen-Systeme (IMFC-Systeme), bei denen Wasserstoff aus Methanol durch Reformierung gewonnen wird, ist allerdings dem Entwicklungsstand von DMFC-Systemen weit voraus. Aus dem folgenden energetischen Vergleich lassen sich wichtige Kriterien für die zukünftige Weiterentwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen ableiten. Es kann so die Fragestellung beantwortet werden, welche Qualität DMFC-Kennlinien erreichen müssen, damit zukünftige DMFC-Systeme mit IMFC-Systemen konkurrieren können.

Bei IMFC-Systemen stellt ein katalytischer Heizer die für die Reformierung benötigte Reaktionswärme zur Verfügung. Zusätzlich ist eine Nachreinigungseinheit für das wasserstoffreiche Reformergas notwendig. Die PEM-Brennstoffzelle wird durch Kohlenmonoxid auf der Brennstoffseite vergiftet. CO bindet sich an die Katalysatormaterialien und reduziert dadurch deren Aktivität. Mittlerweile sind deutliche Fortschritte bei der Anodenentwicklung erzielt worden ($< 250 \text{ ppm CO}$ [Sch96]), dennoch muss eine Gasreinigung z. B. durch selektive CO-Oxidation oder eine Pd/Ag-Membran durchgeführt werden. Das gereinigte wasserstoffreiche Gas wird anschließend der Brennstoffzelle zugeführt. Bei dem von Menzer et al. [Men98] berechneten IMFC-System wird ein Wasser-/Methanolgemisch (Wasser : Methanol = 1,3) bei ca. 190°C verdampft und auf die für die Reformierung notwendige Temperatur von 250°C überhitzt. Die anschließende Wasserstoffabtrennung erfolgt mit Hilfe eines Membranfilters bei einer Temperatur von 300°C . Die angenommene Brennstoffnutzung in der Brennstoffzelle liegt bei 100 %. Von der insgesamt zugeführten Methanolmenge werden 7,45 % im katalytischen Brenner verbrannt, um die erforderliche Prozesswärme zur Verfügung zu stellen. Die Druckenergie des Abgases wird ebenfalls in einer Entspannungsturbine genutzt. Bei einem Anodendruck von 1,7 bar, einem Kathodendruck von 2 bar und einem Luftverhältnis von 2,5 erreicht das IMFC-System bei einer Zellspannung von 400 mV einen Systemwirkungsgrad von

etwa 22 % [Men98]. Abbildung 5-45 zeigt die Wirkungsgradabhängigkeit des betrachteten IMFC-Systems von der Zellspannung.

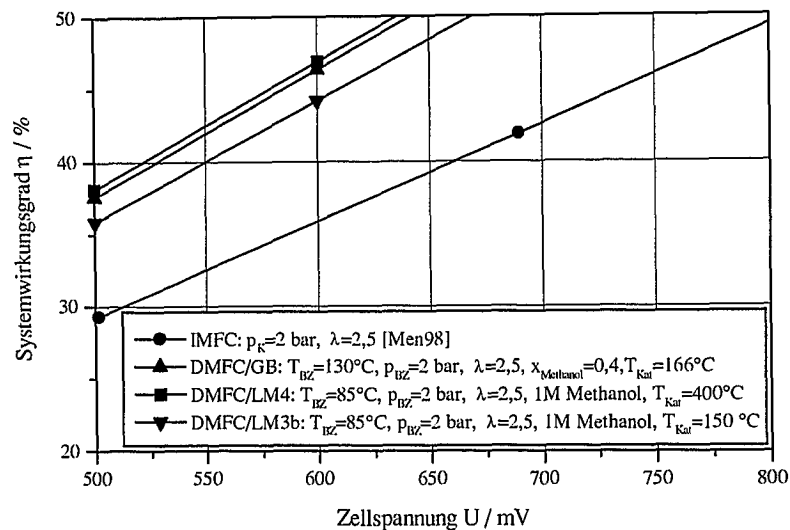


Abbildung 5-45: Vergleich der Systemwirkungsgrade verschiedener Brennstoffzellen-Systeme in Abhängigkeit von der Zellspannung (*DMFC-Systeme: ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation*)

Zum Vergleich sind ebenfalls in Abbildung 5-45 die berechneten Wirkungsgrade für DMFC-Systeme enthalten. Es wurde sowohl die Basisschaltung für den gasförmigen DMFC-Betrieb (DMFC/GB, siehe Kapitel 4.3), als auch die Schaltungen DMFC/LM3b (siehe Kapitel 5.3.3) und DMFC/LM4 (siehe Kapitel 5.3.2, mit einem Kreislaufgasanteil von 40 %) für den DMFC-Betrieb mit flüssigem Brennstoff betrachtet. Um ebenfalls einen Gesamtwirkungsgrad von 40 % zu erzielen, darf die Zellspannung der DMFC je nach Schaltungsmodifikation rd. 110 - 140 mV niedriger liegen. Bei höheren Systemwirkungsgraden wird die erlaubte Differenz noch größer. Bei gleichen Spannungswerten der Brennstoffzellen würden also die vorgestellten DMFC-Systeme deutlich höhere Gesamtwirkungsgrade erzielen. Diese Ergebnisse setzen allerdings voraus, dass die Methanolpermeation durch den Elektrolyten verhindert werden kann.

Eine andere Form der Darstellung zeigt Abbildung 5-46. Ausgehend von einer experimentell ermittelten H_2 -PEM-Strom-/Spannungskennlinie [Bar97], die durchaus dem Stand der Technik entspricht, wurde der Systemwirkungsgrad für das von Menzer et al. vorgestellte IMFC-System in Abhängigkeit von der Stromdichte berechnet [Men98]. Auch hier wurden die Leistungswerte, die von Barbir bei Einzelzellenversuchen ermittelt wurden, auf die erforderliche Leistungsgröße eines Stacks hochskaliert. Da durch den vorgestellten Vergleich der beiden Systeme Tendenzen aufgezeigt werden sollen, wurde vereinfachend vernachlässigt, dass die Leistungswerte bei einem Betriebsdruck von 3 bar ermittelt wurden, während bei der Berechnung des Systemwirkungsgrades ein Zellenbetriebsdruck von 2 bar vorausgesetzt wurde. Aus der Forderung, das gleiche Wirkungsgradniveau erreichen zu wollen, lassen sich direkt Rückschlüsse auf erforderliche Strom-/Spannungswerte einer DMFC-Kennlinie ziehen.

Die Ergebnisse basieren auf der Schaltung mit dem höchsten energetischen Wirkungsgrad (DMFC/LM4, siehe Kapitel 5.3.4). Bei einer Stromdichte von 975 mA/cm^2 lässt sich beispielsweise für das betrachtete IMFC-System mit einer Zellspannung von 705 mV ein Wirkungsgrad von 43% erzielen. Das DMFC-System LM4 erzielt diesen Wirkungsgrad theoretisch bereits bei einer Zellspannung von 555 mV . Der Vergleich einer realen Kennlinie von [Nar95] mit der unter äußerst optimistischen Annahmen ermittelten Kennlinie zeigt, dass noch erhebliche Entwicklungsanstrengungen erforderlich sind.

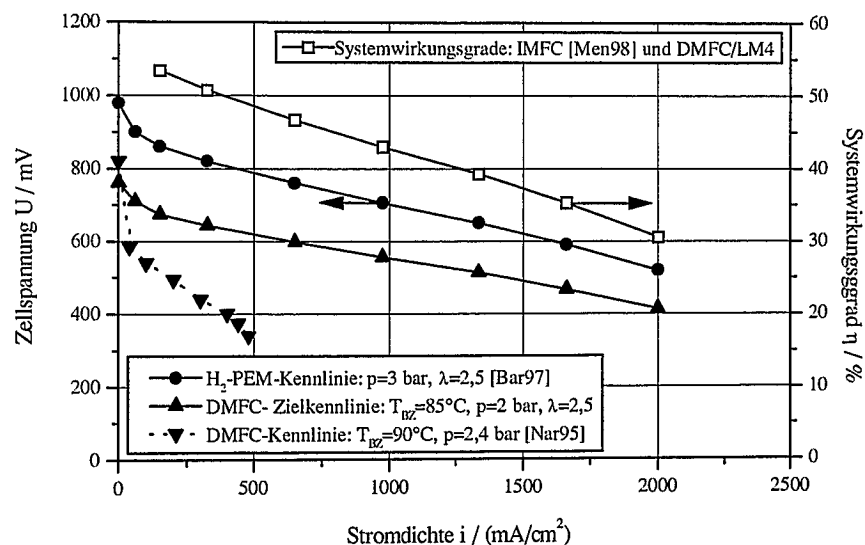


Abbildung 5-46: Berechnete Systemwirkungsgrade der verschiedenen Brennstoffzellensysteme auf der Basis idealer und realer Kennlinien

Insgesamt muss allerdings noch berücksichtigt werden, dass aufgrund der niedrigeren Leistungsdichten der DMFC die aktive Reaktionsfläche größer sein muss, um dieselbe elektrische Leistung zu erreichen. Dies hat direkte Auswirkungen auf das Leistungsgewicht des Stacks. Bei einer angenommenen elektrischen Bruttoleistung des Stacks von 80 kW (hier ist vorausgesetzt, dass der elektrische Eigenbedarf beider Systeme gleich groß ist) ist bei der mit Wasserstoff betriebenen PEMFC eine Membranfläche von $11,6 \text{ m}^2$ erforderlich ($U = 705 \text{ mV}$, $i = 975 \text{ mA/cm}^2$), während die DMFC eine Fläche von $14,8 \text{ m}^2$ benötigt. Analog zur Abschätzung nach [Jör98] lässt sich aus einem Schätzwert für die spezifische Stackdichte von $3,2 \text{ g/cm}^3$ (angenommene Stackzusammensetzung Graphit : Stahl = $5 : 1$), einem Zellenabstand von 4 mm und der notwendigen Reaktionsfläche das Stackgewicht ermitteln. Für die DMFC berechnet sich ein Stackgewicht von ca. $2,4 \text{ kg/kW}_{el}$. Die Fläche des mit Wasserstoff betriebenen PEMFC-Stacks kann um rd. 25% reduziert werden, das entspricht einer Gewichtseinsparung von $0,6 \text{ kg/kW}$. Bei DMFC-Systemen kann jedoch auf mehrere Systemkomponenten, wie z. B. den Reformier, verzichtet werden. Dies führt wiederum zu einer Reduktion des Leistungsgewichts des gesamten Antriebssystems. Nach [Meu97] beträgt das spezifische Gewicht für die Komponenten der Wasserstofferzeugung $2,5 \text{ kg/kWH}_2$. Um mit konventionellen Antriebssystemen konkurrieren zu können, werden $0,5 \text{ kg/kWH}_2$ bzw. 1 kg/kW_{el} angestrebt. Das DMFC-Antriebssystem besitzt diesen Abschätzungen zur Folge gegenüber IMFC-

Systemen einen theoretischen Vorteil hinsichtlich des Antriebsgewichts, der allerdings bei zukünftig zu erwartenden Fortschritten der Stackentwicklung kleiner wird.

5.5 Zusammenfassung und energetische Bewertung

Im Rahmen des vorliegenden Kapitels wurden mit Hilfe von ausführlichen Variantenrechnungen Wirkungsgradpotenziale von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systemen ermittelt und quantifiziert. Die Ergebnisse der detaillierten Sensitivitätsanalyse der DMFC-Betriebsparameter mit Einfluss auf die Leistungswerte des Stacks (anhand der in Kapitel 4.2 und 4.3 vorgestellten Basisschaltungen) lassen sich dabei wie folgt zusammenfassen:

- Der Wirkungsgrad eines DMFC-Systems ist linear abhängig von der erreichbaren Zellspannung und liegt in Abhängigkeit der Systemparameter bei einer Zellspannung von 500 mV und ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation bei 34-41 %.
- Manche Systemparameter haben neben ihrem Einfluss auf die Zellspannung einen zusätzlichen direkten Einfluss auf den elektrischen Wirkungsgrad, indem sie z. B. den elektrischen Eigenbedarf erhöhen oder zu einem zusätzlichen Methanolverbrauch führen. Die Trennung dieser beiden Einflüsse auf den Wirkungsgrad ist ein wichtiges Hilfsmittel der Verfahrensanalyse und zeigt die Bedeutung der Parameter für weitere Entwicklungsmaßnahmen.
- Die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstacks und die Methanolkonzentration des Brennstoffgemisches haben direkt nur einen geringen Einfluss auf den Wirkungsgrad des Systems, d. h. Wirkungsgradanstiege werden nur durch Spannungsanstiege in Abhängigkeit der untersuchten Parameter erzielt. Bei den betrachteten Beispielen führt eine Spannungszunahme von rd. 6 mV pro ein Grad Temperaturerhöhung zu einer Wirkungsgradzunahme von ca. 0,6 %-Punkten. Die Verringerung der Konzentration führt nur bei kleinen Stromdichten zu höheren Spannungen und somit zu höheren Wirkungsgraden. Daraus ließe sich eine optimale Betriebsführung in Abhängigkeit von der Konzentration ableiten, die allerdings technisch nur schwer zu realisieren ist.
- Der Betriebsdruck und das Luftverhältnis haben sowohl einen direkten als auch indirekten Einfluss auf die Energieeffizienz der Systeme, und das in entgegengesetzten Richtungen. Nahezu linear zu einer Erhöhung der beiden Parameter sinkt bei einer konstanten Zellspannung durch den starken Anstieg des elektrischen Eigenbedarfs der Systemwirkungsgrad. Die bislang experimentell ermittelten parameterabhängigen Spannungszunahmen reichen nicht aus, um den negativen Einfluss auszugleichen. In Abhängigkeit vom Luftverhältnis müsste ein Spannungsanstieg von rd. 50 mV pro 1 bar Druckerhöhung erzielt werden. Der negative Einfluss der Erhöhung des Luftverhältnisses von 2 auf 3 ließe sich bei dem untersuchten Beispiel durch eine Spannungszunahme von ebenfalls rd. 50 mV ausgleichen. Hierbei wurde bei allen betrachteten Systemen die Möglichkeit der Rückgewinnung der Druckenergie in einem Expander bereits berücksichtigt.
- Die Methanolpermeation ist abhängig von der Stromdichte, der Temperatur und der Methanolkonzentration. Die Permeationsraten steigen bezogen auf die Stromdichte bei kleinen Stromdichten relativ stark an. Dadurch wird der Vorteil des guten Teillastverhaltens von Brennstoffzellen aufgehoben. Das erreichbare Wirkungsgradmaximum liegt unter Berücksichtigung des Methanoldurchgangs beim derzeitigen Entwicklungsstand bei ca. 20-

25 %. Bei einer Permeationsrate von 0,04 Methanolmolekülen pro Proton sinkt der Wirkungsgrad beispielsweise um 8 %-Punkte. Dieser Wirkungsgradverlust könnte teilweise dadurch ausgeglichen werden, dass die Methanolveroxydation an der Kathode durch einen selektiven Katalysator verhindert werden kann. Vorrangiges DMFC-Entwicklungsziel muss allerdings die Reduzierung des Methanoldurchtritts durch den Elektrolyten bei gleichwertigen Strom-/Spannungskennlinien sein.

- Beim DMFC-Betrieb mit flüssigem Brennstoff führt die kathodenseitige Verdampfung der permeierten Wassermenge zu Wärmemanagementproblemen im Stack. Daraus ergeben sich neue Randbedingungen für eine optimale Betriebsführung, und es können Arbeitsfenster für den DMFC-Betrieb in Abhängigkeit der Parameter Druck, Temperatur und Permeationsrate ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, dass die Zellspannung konstant bleibt, liegt der optimale Betriebspunkt bei einer Temperatur von ca. 85 °C und einem Druck von 1,75 bar. Beim derzeitigen Entwicklungsstand der Spannungsabhängigkeit von diesen beiden Einflussgrößen (5 mV/K, 20-40 mV/bar) lassen sich die höchsten Wirkungsgrade bei einer Temperatur von ca. 100 °C und einem Betriebsdruck von 2,75 bar erzielen. Berücksichtigt man zusätzlich die Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur, verschiebt sich das Arbeitsfenster wieder zu den niedrigeren Temperaturen und Drücken.
- Beim DMFC-Betrieb mit gasförmigem Brennstoff ergeben sich neue Probleme. Um eine Verdampfung des Brennstoffgemisches mit Hilfe der Brennstoffzellenabwärme gewährleisten zu können, muss in Abhängigkeit von der Zellspannung die Methanolkonzentration mindestens 20 % betragen. Eine Permeation des Brennstoffgemisches in dem entsprechenden Konzentrationsverhältnis führt zu sehr hohen Wirkungsgradverlusten. Bislang eingesetzte Polymer-Membranen sind daher als Elektrolyt für den Einsatz von Methanol-/Wasserdampf ungeeignet. Stackbetriebstemperaturen über 130 °C sind systemtechnisch prinzipiell möglich.

Die Variation der Betriebstemperaturen der Komponenten katalytischer Brenner und Kondensatabscheider bei der mit flüssigem Brennstoffgemisch betriebenen Basisschaltung führt u. a. zu folgenden Ergebnissen:

- Die Betriebstemperatur des katalytischen Brenners hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad, da zum Erreichen der Temperatur zusätzliches Methanol eingesetzt werden muss. In dem betrachteten Beispiel sinkt der Wirkungsgrad um 5 %-Punkte bei einer Erhöhung der Brennerbetriebstemperatur um 100 °C. Prinzipiell sind daher niedrige Betriebstemperaturen anzustreben. Allerdings dient der katalytische Brenner auch als Wärmequelle des Systems, so dass ein Absenken der Betriebstemperatur auf etwa 120-150 °C begrenzt ist.
- Der anodenseitige Kondensatabscheider K1 kann entfallen, die Betriebstemperatur des kathodenseitigen Kondensatabscheiders K2 sollte ca. 50 °C betragen, um die Anforderungen des Wassermanagements zu erfüllen.

Mit Hilfe der energetischen Untersuchung möglicher Schaltungsmodifikationen konnten die folgenden Punkte gezeigt werden:

- Ein zusätzlicher Wärmeaustauscher im Abgas ermöglicht höhere Betriebstemperaturen des katalytischen Brenners ohne Gesamtwirkungsgradeinbußen.

- Die Schaltungsmodifikation mit einem Kathodengaskreislauf nutzt die vorhandene Druckenergie im Abgas und führt so zu einer Wirkungsgradsteigerung.

Der abschließende Vergleich der betrachteten DMFC-Systeme mit IMFC-Systemen verdeutlicht, dass der direkte Einsatz von Methanol in einer Brennstoffzelle unter den getroffenen Annahmen systemtechnisch deutliche Vorteile verspricht. Es lassen sich ähnliche Systemwirkungsgrade erzielen, wenn sich bei gleichen Stromdichten rd. 75 % der Zellspannung von wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen realisieren lassen und die Methanolpermeation verhindert werden kann. Trotz einer größeren Zellfläche lassen sich leichte Gewichtsvorteile für das DMFC-Antriebssystem abschätzen.

6 Exergetische Untersuchung der Systeme

Neben dem energetischen Wirkungsgrad η kann auch der exergetische Wirkungsgrad ζ zur Beurteilung von Energieumwandlungsprozessen herangezogen werden. Exergie ist Energie, die sich unter Mitwirkung einer vorgegebenen Umgebung in jede andere Energieform umwandeln lässt [Bae90]. Unter der Voraussetzung, dass die kinetische und potenzielle Energie vernachlässigt wird, berechnet sich für einen stationären Stoffstrom durch ein offenes System der Exergiegehalt nach Gleichung 6-1 (mit s : Entropie des in das offene System eintretenden Stoffstroms, h_u und s_u : Enthalpie bzw. Entropie des aus dem offenen System mit Umgebungszustand austretenden Stoffstroms, T_u : Umgebungstemperatur).

$$e = h - h_u - T_u (s - s_u) \quad (6-1)$$

Bei allen irreversiblen Prozessen verwandelt sich Exergie in Anergie, nur bei reversiblen Prozessen bleibt die Exergie konstant. Da die Umwandlung von Anergie in Exergie nicht möglich ist, bezeichnet man den bei einem Prozess in Anergie umgewandelten Teil der Exergie als Exergieverlust. Der Exergieverlust kennzeichnet in quantitativer Weise den thermodynamischen Verlust in Folge von Irreversibilitäten. Eine Exergieverlustanalyse verdeutlicht demzufolge den Beitrag jedes Prozessschrittes zu der Differenz zwischen Aufwand und Nutzen. Prozesseinheiten mit einem großen Beitrag bieten das größte Potenzial zur Verbesserung des Gesamtprozesses. Eine Exergieverlustanalyse ermöglicht also eine quantitative Bewertung der thermodynamischen Güte der Energieumwandlung in jedem Anlagenteil.

Ein ebenfalls wichtiges Kriterium zur Systembewertung ist die Wirtschaftlichkeit. Prozessverbesserungen beeinflussen meistens auch die Kosten des Gesamtsystems. Um die Wechselwirkungen zwischen zusätzlichen Investitionskosten und den dadurch erzielten Verbesserungen, die wieder zur Verminderung der Energiekosten führen, zu analysieren, wird eine Verbindung zwischen ökonomischer und exergetischer Betrachtung hergestellt.

6.1 Grundlagen der Exergieverlustanalyse

Der exergetische Wirkungsgrad wird wie der energetische Wirkungsgrad aus dem Verhältnis zwischen Nutzen $\Sigma \dot{E}_{\text{Nutzen}}$ und Aufwand $\Sigma \dot{E}_{\text{Aufwand}}$ gebildet, wobei als Aufwand der Exergiestrom der eingesetzten Brennstoffe ($\dot{E}_{\text{Brennstoff}}$) und als Nutzen die elektrische Nettoleistung des Prozesses (P_{netto}) betrachtet wird:

$$\zeta = \frac{\Sigma \dot{E}_{\text{Nutzen}}}{\Sigma \dot{E}_{\text{Aufwand}}} = \frac{P_{\text{netto}}}{\dot{E}_{\text{Brennstoff}} + \dot{E}_{\text{Luft}} + \dot{E}_{\text{Wasser}}} \quad (6-1)$$

Die dem Prozess zugeführten Exergien der Luft $\dot{E}_{\text{Luft}}$ und des Wassers $\dot{E}_{\text{Wasser}}$ sind im Vergleich zur Brennstoffexergie sehr gering und werden vernachlässigt. Die molare Exergie $\dot{E}_{\text{Brennstoff}}$ für Methanol beträgt nach dem Umgebungsmodell von Baehr 716,5 kJ/mol [Bae90]. Als Umgebungszustand wird für die folgenden Untersuchungen die Temperatur von 20 °C und ein Druck von 1,013 bar verwendet. Ausgangspunkt der exergetischen Prozessbewertung ist die Exergie-

bilanz. Bezeichnet man mit $\dot{E}_{v,i}$ die Irreversibilitäten der einzelnen Teilsysteme als innere Verluste und mit $\dot{E}_{v,k}$ die an die Umgebung abgegebenen Exergieströme als äußere Verluste, so ergibt sich:

$$\sum \dot{E}_{\text{Nutzen}} = \sum \dot{E}_{\text{Aufwand}} - \sum \dot{E}_{v,i} - \sum \dot{E}_{v,k} \quad (6-2)$$

Ausgehend von der eingesetzten Exergie nimmt der Exergienutzen beim Durchlaufen der verschiedenen Anlagenkomponenten ständig ab, wobei in der Regel die Summe der äußeren Verluste im Vergleich zu der Summe der inneren Verluste sehr klein ist.

Bezieht man die Exergieverluste $\dot{E}_{v,i}$ einer Komponente i auf die eingesetzte Brennstoffexergie, erhält man die exergetischen Wirkungsgradeinbußen der Komponente:

$$\Delta \zeta_{v,i} = \frac{\dot{E}_{v,i}}{\dot{E}_{\text{Brennstoff}}} \quad (6-3)$$

Der Exergieverluststrom ist dabei definiert als Produkt der Umgebungstemperatur T_u und der Entropieproduktion durch irreversible Prozesse $\dot{\Delta S}_{\text{prod}}$:

$$\dot{E}_{v,i} = T_u \cdot \dot{S}_{\text{prod}} \quad (6-4)$$

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich für jeden Prozess eine Entropiebilanz aufstellen [Bae90]. Eine Entropieänderung $\Delta \dot{S}$ setzt sich aus dem über die Systemgrenzen ausgetauschten Entropietransportstrom $\dot{S}_{\text{aust}}$ und dem Entropieproduktionsstrom $\dot{S}_{\text{prod}}$ zusammen:

$$\Delta \dot{S} = \dot{S}_{\text{aust}} + \dot{S}_{\text{prod}} \quad (6-5)$$

Entropie kann nur mit Wärme über die Grenze eines geschlossenen Systems transportiert werden [Bae90]. Unter der Annahme eines adiabaten Kontrollraums gilt für den Exergieverluststrom $\dot{E}_v$:

$$\dot{E}_v = T_u \left(\sum_{\text{Aus}} \dot{m}_A \cdot s_A - \sum_{\text{Ein}} \dot{m}_E \cdot s_E \right) \quad (6-6)$$

Diese Gleichung erfasst alle auftretenden Irreversibilitäten, wie sie z. B. innerhalb der Bilanzgrenze durch den Wärmeübergang bei endlichen Temperaturdifferenzen oder durch Reibung in den Fluiden verursacht werden [Bae90].

Für einen Wärmeübertrager lassen sich unter Vernachlässigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung und der Druckverluste im Wärmeaustauscher die Exergieverluste aus der übertragenen Wärmeleistung und den thermodynamischen Mitteltemperaturen der wärmeübertragenden Fluide berechnen [Heß97]. Die Energieentwertung ist somit nach Gleichung 6-7 proportional zur Differenz der thermodynamischen Mitteltemperaturen und umgekehrt proportional zum Temperaturniveau im Wärmeübertrager.

$$\dot{E}_v = T_u \cdot Q \left(\frac{T_{mA} - T_{mB}}{T_{mA} \cdot T_{mB}} \right) \quad (6-7)$$

6.2 Berechnung der Exergieverluste

Mit Hilfe des verwendeten Simulationsprogramms PRO/II können Entropieströme und somit Exergieverluste direkt berechnet werden. Abbildung 6-1 zeigt die Ergebnisse für die Systemkomponenten der Basisschaltung mit flüssig betriebener DMFC (DMFC/LB, Abbildung 4-2) für drei verschiedene Betriebsfälle (Fall A: $T_{BZ} = 85^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 1,75$ bar, Fall B: $T_{BZ} = 100^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 2,75$ bar, Fall C: $T_{BZ} = 85^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 2,75$ bar). Bei der Berechnung wurden die angenommenen Druckverluste für die Wärmeaustauscher und den Brennstoffzellen-Stack berücksichtigt (siehe Tabelle 4-5). Die Exergieströme, die mit dem Abgasstrom an die Umgebung abgegeben werden, wurden nicht betrachtet. Angegeben sind die Wirkungsgradeinbußen $\Delta\zeta$ für die einzelnen Systemkomponenten der Basisschaltung. Der exergetische Systemwirkungsgrad ist für Fall A mit 33,7 % am größten, obwohl die Exergieverluste bzw. die exergetische Wirkungsgradeinbuße der Brennstoffzelle für diesen Betriebsfall mit fast 46 % auch am höchsten sind. Bei den anderen Systemkomponenten werden hingegen hauptsächlich aufgrund des niedrigeren Betriebsdruckes geringe exergetische Vorteile deutlich, die aufsummiert zu dem höheren exergetischen Wirkungsgrad führen.

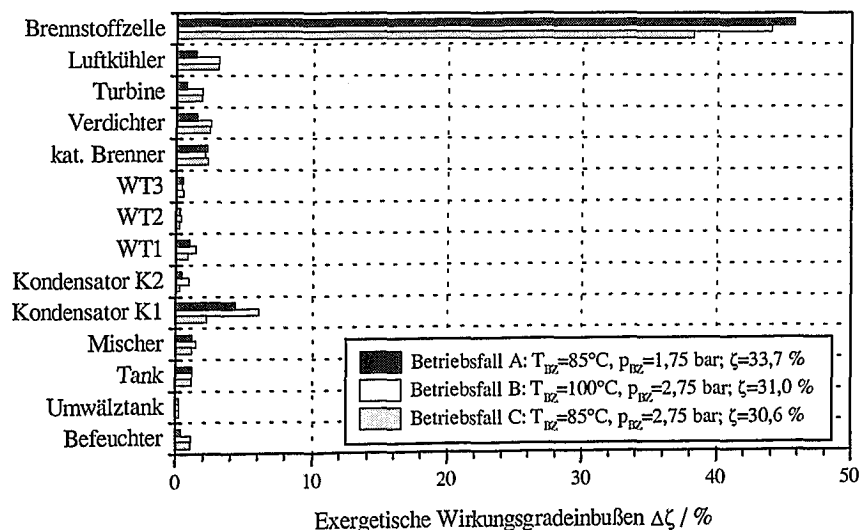


Abbildung 6-1: Exergetischer Vergleich verschiedener Betriebszustände (DMFC/LB, Systembetriebsbedingungen: $U = 500$ mV, $\lambda = 2$, 1M Methanol, $T_{Kat} = 200^\circ\text{C}$))

Insgesamt verursacht die Brennstoffzelle bei allen Betriebsfällen die höchsten Exergieverluste. Diese sind linear von der Zellspannung abhängig (s. Abbildung 6-2). Eine Spannungserhöhung um 100 mV bewirkt bei dem betrachteten Beispiel eine Reduktion der exergetischen Wirkungsgradeinbuße von rd. 6 %-Punkten. Insgesamt verbessert sich allerdings der exergetische Systemwirkungsgrad um rd. 8 %-Punkte, d. h. aufgrund der besseren Ausnutzung der

Brennstoffexergie in der Brennstoffzelle werden auch die Exergieverluste des Systems reduziert.

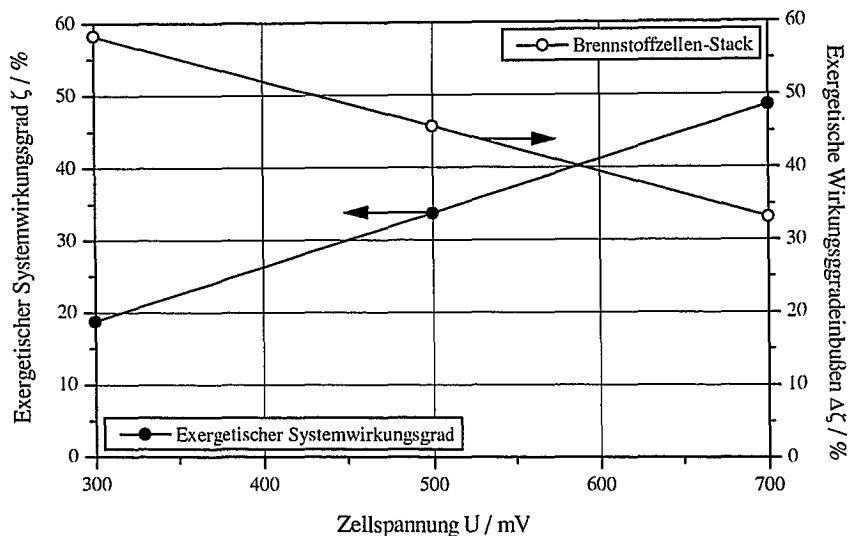


Abbildung 6-2: Exergiebilanz des Brennstoffzellen-Stacks in Abhängigkeit von der Zellspannung (DMFC/LB, Systembetriebsbedingungen: $T_{BZ} = 85^\circ\text{C}$, $p_{BZ} = 1,75\text{ bar}$, 1 M Methanol , $\lambda = 2$, $T_{Kat} = 200^\circ\text{C}$, $H_2O_{perm}/H^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Tabelle 11-9 im Anhang zeigt die Ergebnisse eines Vergleichs der unterschiedlichen Betriebsvarianten. Dabei wurden die Basisschaltung für den gasförmigen Betrieb und die Referenzschaltung für den Betrieb mit flüssigem Brennstoffgemisch exergetisch bilanziert. Der exergetische Wirkungsgrad ist bei der gasförmig betriebenen DMFC mit 34,86 % rd. 1 %-Punkt höher als bei Flüssigbetrieb. Vergleicht man die exergetischen Wirkungsgradeinbußen $\Delta\zeta$, zeigen sich die deutlichsten Unterschiede zwischen den beiden Betriebsarten bei den beiden Kondensatabscheidern K1 und K2. Beim gasförmig betriebenen System verursacht die Abkühlung des Anodenabgases zur Abtrennung der nicht in der Zelle genutzten Methanolmenge Exergieverluste von 6,43 kW, das entspricht einer Wirkungsgradeinbuße von 3,1 %. Beim Flüssigbetrieb reduziert sich die Einbuße durch den Kondensatabscheider K1 auf 0,4 %, dafür steigen aber die Verluste im Kondensatabscheider K2, da dort eine deutlich höhere Wassermenge aus dem Kathodenabgas abgetrennt werden muss.

6.3 Verknüpfung der exergetischen Analyse mit ökonomischen Aspekten

Im folgenden Kapitel soll die durchgeführte exergetische Untersuchung mit einer Kostenbetrachtung verknüpft werden. Es bestehen häufig Wechselwirkungen zwischen Prozessverbesserungen, die zur Energieeinsparung führen, und Investitionskosten. Bei der Minimierung von Exergieverlusten muss stets sinnvoll zwischen Energiekosten, die durch den zusätzlichen Einsatz von Primärenergie bei großen Exergieverlusten entstehen, und Investitionskosten abgewägt werden. So wächst z. B. bei Wärmeübertragern der Exergieverlust mit größer werdender Temperaturdifferenz

zwischen den Stoffströmen. Allerdings bedeuten größere Temperaturdifferenzen kleinere Wärmeübertragungsflächen, und der verringerte Bauaufwand senkt wiederum die Investitionskosten [Bae90]. Am Beispiel des Wärmeaustauschers WT4 der Schaltung DMFC/LM1 sollen die bestehenden Abhängigkeiten näher erläutert werden.

Abbildung 6-3 zeigt den Zusammenhang zwischen der übertragenen Wärmeleistung und dem Exergieverluststrom. Der absolute Exergieverluststrom besitzt einen Maximalwert von ca. 3 kW bei einer übertragenen Wärmeleistung von 15 kW. Bezieht man den Exergieverluststrom auf die übertragene Wärmeleistung, nimmt dieser Quotient mit zunehmendem Wärmeaustausch ab.

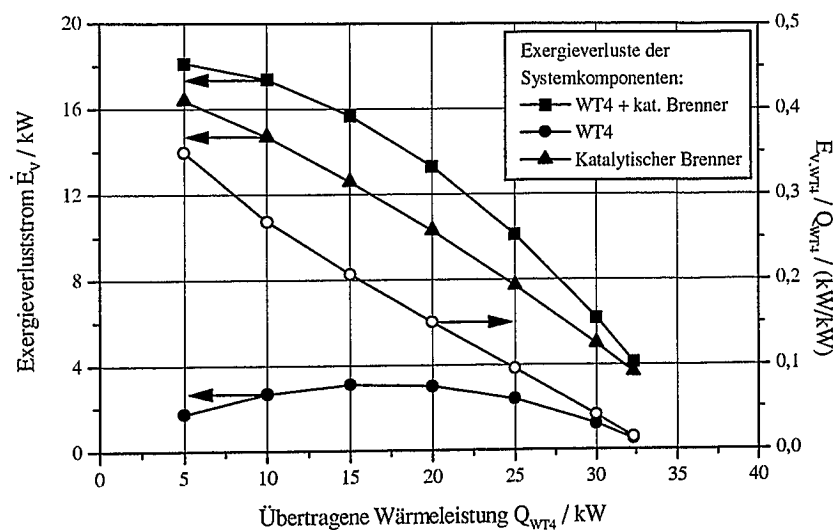


Abbildung 6-3: Abhängigkeit der Exergieverluste des Wärmeaustauschers WT4 und des katalytischen Brenners von der im Wärmeaustauscher WT4 übertragenen Wärmeleistung (DMFC/LM1)

Es ist allerdings nicht sinnvoll, die Systemkomponenten einzeln zu betrachten. Die Untersuchung des ganzen Systems hilft, Exergieverluste richtig bewerten zu können. Der zusätzliche Wärmeübertrager WT4 hilft beispielsweise durch Wärmerückgewinnung des heißen Abgases, Brennstoffexergie einzusparen. Der Exergieverluststrom des katalytischen Brenners ist daher ebenfalls direkt abhängig von der übertragenen Wärmeleistung (siehe Abbildung 6-3). Durch Addition der absoluten Exergieverlustströme der beiden Apparate wird deutlich, dass die höchsten Exergieverlustströme für beide Komponenten bei kleinen übertragenen Wärmeleistungen auftreten. Werden beispielsweise nur 5 kW Wärmeleistung übertragen, steigen die Exergieverlustströme der beiden Komponenten auf 18,2 kW an. Bei einem Wärmeaustausch von 32,3 kW sinken die absoluten Exergieverlustströme auf 4,1 kW.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Exergieverlustanalyse nicht zur Optimierung eines einzelnen Apparates oder eines Systems dienen, sondern sie soll als Hilfsmittel zur Bewertung der bereits in Kapitel 5.3 vorgestellten Schaltungsmodifikationen eingesetzt werden. Hierbei werden nur die Varianten betrachtet, die sich im Aufbau des Wärmeübertragungssystems

unterscheiden. Basierend auf einem Auslegungsfall mit einer elektrischen Nettoleistung von 80 kW werden die Schaltungsmodifikationen LM1, LM3, LM3b und LM5 exergetisch analysiert und mit der Referenzschaltung LR verglichen. Tabelle 11-10 im Anhang fasst die Ergebnisse zusammen.

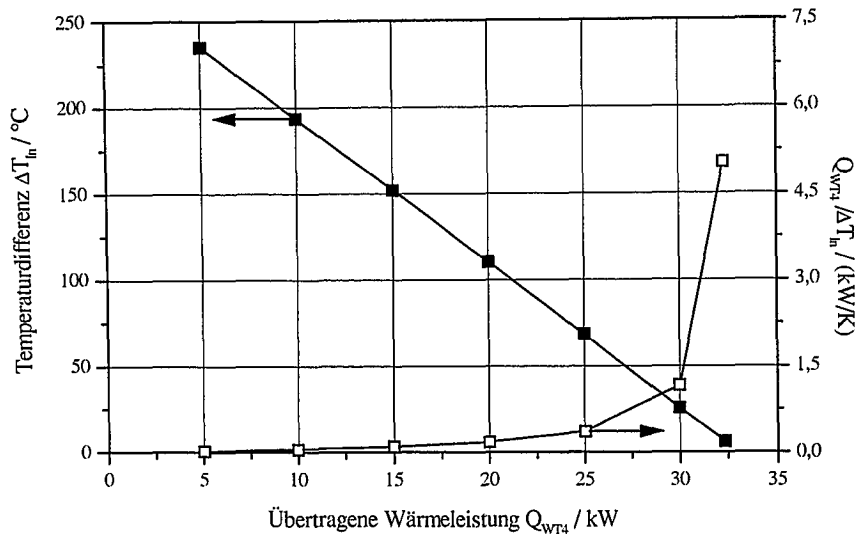


Abbildung 6-4: Einfluss der übertragenen Wärmeleistung auf die logarithmische Temperaturdifferenz und den daraus resultierenden Flächenbedarf

Abbildung 6-4 zeigt neben der logarithmischen Temperaturdifferenz ΔT_{ln} ebenfalls den Quotienten $Q/\Delta T_{ln}$. Die logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_{ln} eines Wärmeübertragers sinkt nach Gleichung 11-26 mit zunehmendem Wärmeaustausch. Der Quotient $Q/\Delta T_{ln}$ verhält sich dagegen proportional zur notwendigen Wärmeaustauschfläche, d. h. die Fläche des Wärmeübertragers WT4 steigt exponentiell mit der in ihm übertragenen Wärmeleistung.

Durch die Systemmodifikationen ändern sich teilweise auch die logarithmischen Temperaturdifferenzen, die einen entscheidenden Einfluss auf die Wärmeübertragung haben (siehe Tabelle 11-11). Die Schaltungsveränderung LM1 bewirkt beispielsweise einen höheren exergetischen Systemwirkungsgrad, dafür wird allerdings nicht nur der zusätzliche Wärmeübertrager WT4 benötigt, sondern auch eine größere Wärmeaustauschfläche der beiden Kondensatoren und des Wärmeübertragers WT2. Bei der Variante LM3 geht mehr Exergie verloren. Der Wärmeübertrager WT2 entfällt ganz, aber der Kondensatabscheider K2 muss deutlich mehr Wärme pro Temperaturdifferenz übertragen. Dies ändert sich, wenn die Kondensatabscheidertemperatur angehoben wird (LM3b).

Um die bestehenden Zusammenhänge besser bewerten zu können, wird nun die Exergieverlustanalyse mit wirtschaftlichen Aspekten verknüpft. Den Systemexergieverlusten oder –einsparungen können direkt zusätzliche oder vermiedene Brennstoffkosten zugeordnet werden. Dazu benötigt man Angaben über die spezifischen Brennstoffkosten für Methanol. Zudem wird davon ausgegangen, dass die Investitionskosten eines Plattenwärmeübertragers proportional zur Wärmeaustauschfläche sind. Die spezifischen Kosten pro Fläche sind für jeden Wärmeaus-

tauschertyp gleich, d. h. die Aggregatzustände oder Phasenwechsel der Medien werden hierbei nicht berücksichtigt. Bei den verwendeten Wärmeübertragungskoeffizienten k_i wird zwischen Kondensatabscheidern (k_{Kond} : K1, K2), Wärmeaustauschern, bei denen beide Medien gasförmig sind ($k_{\text{G/G}}$: WT2, WT4), und Wärmeaustauschern, bei denen ein Medium gasförmig und das andere flüssig ist ($k_{\text{G/L}}$: WT3), unterschieden. Für die Exergie-/Kostenbilanz gilt folgende Gleichung:

$$\Delta \dot{E}_{\text{Brennstoff}} \cdot b \cdot \frac{M_{\text{Methanol}}}{\rho \cdot E_{\text{Methanol}}} \cdot Bh = C \sum_i \Delta A_i = C \sum_i \Delta \left(\frac{Q}{\Delta T_{\ln}} \right)_i \cdot \frac{1}{k_i} \quad (6-8)$$

Mit:	$\Delta \dot{E}_{\text{Brennstoff}}$	Brennstoffexergie-Einsparung [kW]
	E_{Methanol}	Molare Brennstoffexergie [716,5 kJ/mol]
	b	spezifische Brennstoffkosten [DM/l]
	M_{Methanol}	Molmasse von Methanol [kg/kmol]
	ρ	Dichte von Methanol [kg/l]
	C	flächenspezifische Investitionskosten eines Wärmeübertragers [DM/m ²]
	A_i	Fläche des Wärmeübertragers i [m ²]
	Bh	Betriebsstunden [h]
	Q	übertragene Wärmeleistung [kW]
	$\Delta T_{\ln}$	logarithmische Temperaturdifferenz [K]
	k_i	Wärmedurchgangskoeffizient des Wärmeübertragers i [W/(m ² K)]

Nach Informationen der Methanex Corporation, Vancouver liegt der Methanolpreis derzeit bei ca. 93 \$/t, d. h. 0,15 DM/l. Bei einem Benzinpreis von ca. 1,70 DM/l (inklusive Mineralölsteuer und Mehrwertsteuer) bei einem Energieinhalt von 9,06 kWh/l kann bei der Einführung von Methanol als Treibstoff von einem ähnlichen Preisniveau ausgegangen werden. Für die Berechnungen wird ein Methanolpreis von 0,80 DM/l angenommen. Eventuelle Maßnahmen zur Förderung des neuen Energieträgers werden nicht berücksichtigt. Zwischen den angenommenen Brennstoffkosten für Methanol und den spezifischen Wärmeaustauscherkosten besteht ein direkter linearer Zusammenhang. Bei höheren Brennstoffkosten dürfen auch die Kosten pro Quadratmeter Wärmeübertragerfläche steigen. Es wird weiterhin vorausgesetzt, dass die durchschnittliche Gesamtbetriebsdauer eines Pkw 5.800 Stunden beträgt.

Die Gleichung 6-8 lässt sich nun nach den spezifischen Kosten der Wärmeaustauschflächen C auflösen. Die Werte für C sind Grenzkosten, ab welchem Preis für die Wärmeaustauscherfläche sich die Exergieeinsparungen lohnen. Je nachdem ob nun zusätzliche Investitionskosten anfallen oder vermieden werden können, bildet C die obere oder untere Grenze für Wärmeaustauschflächenkosten. Als Vergleichswert wird stets die Referenzschaltung LR verwendet. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind für verschiedene Wärmedurchgangskoeffizienten in Abbildung 6-5 dargestellt (Variante A: $k_{\text{Kond}} = 50 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{\text{G/L}} = 225 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{\text{G/G}} = 160 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, Variante B: $k_{\text{Kond}} = 200 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{\text{G/L}} = 225 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{\text{G/G}} = 160 \text{ W/(m}^2\text{K)}$). In der Abbildung wurde die Differenz der Wärmeübertragungsfläche über der Einsparung an Brennstoffexergie aufgetragen. Die Geraden konstanter spezifischer Wärmeübertragerkosten sind ebenfalls eingezeichnet. Die Schaltungen LM1 und LM5 führen zur Einsparung von Brennstoffexergie, während die Schaltungen LM3 und LM3b zu höheren Systemexergieverlusten und somit zu höheren Betriebskosten führen.

Die Schaltungsmodifikationen beeinflussen aber auch die Kosten eines Systems. So führt die Reduktion von Systemkomponenten in der Regel zu sinkenden Investitionskosten. Es besteht Zielkongruenz, wenn die Investitionskosten und der Wirkungsgrad gleichermaßen durch Schaltungsmodifikationen beeinflusst werden. Häufig besteht allerdings auch Zieldivergenz, d. h. die Modifikation verbessert den Wirkungsgrad, erhöht aber die Kosten oder umgekehrt.

Schaltungen die Brennstoffexergie einsparen und zusätzlich kleinere Wärmeübertragungsflächen erfordern (wie z. B. die Schaltungsmodifikation DMFC/LM5) sind unabhängig von den spezifischen Kosten der Wärmeaustauschfläche, d. h. sie lohnen sich immer (siehe Abbildung 6-5, rechter unterer Quadrant). Bei Schaltungsvarianten mit einem niedrigeren exergetischen Wirkungsgrad und größeren Wärmeübertragungsflächen spielen die Kosten auch keine Rolle, da sie prinzipiell keine sinnvollen Alternativen sind (linker oberer Quadrant). Bei der Schaltungsvariante LM3 beträgt beispielsweise unter Voraussetzung der definierten Wärmedurchgangskoeffizienten nach Variante A die zusätzlich erforderliche Fläche $2,5 \text{ m}^2$ bei einem höheren Bedarf an Brennstoffexergie von $6,9 \text{ kW}$. Dies führt zu negativen spezifische Kosten von rd. -2600 DM/m^2 , d. h. diese Modifikation bringt weder exergetisch noch hinsichtlich der Investitionskosten einen Vorteil.

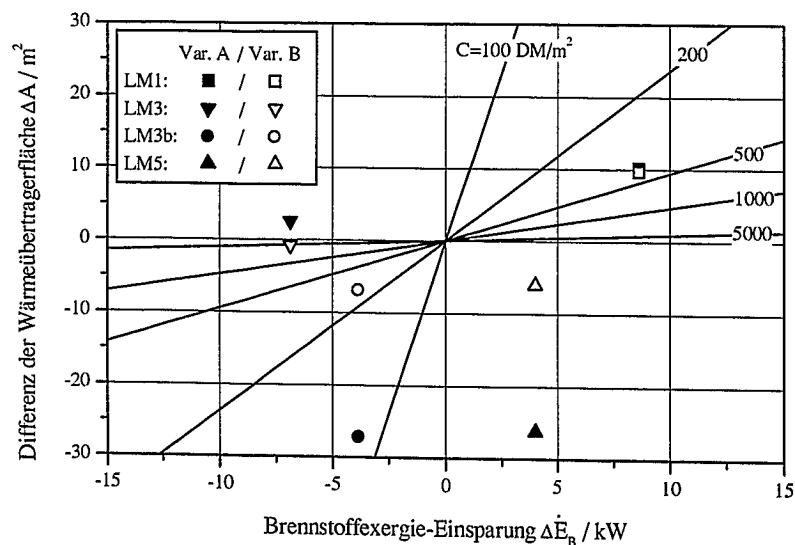


Abbildung 6-5: Spezifische Wärmeübertragerkosten für die Systemmodifikationen in Abhängigkeit von der Änderung der erforderlichen Wärmeübertragerfläche und den Brennstoffexergie-Einsparungen (Var. A: $k_{Kond} = 50 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{GIL} = 225 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{GIG} = 160 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, Var. B: $k_{Kond} = 200 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{GIL} = 225 \text{ W/(m}^2\text{K)}$, $k_{GIG} = 160 \text{ W/(m}^2\text{K)}$)

Die Änderungen bei der Modifikation LM3B führen zwar zu zusätzlichen Brennstoffkosten, aber auch zu einer Reduktion der notwendigen Wärmeaustauschfläche. Ab Investitionskosten $> 135 \text{ DM/m}^2$ erweist sich diese Schaltungsvariante bei den vorausgesetzten Wärmedurchgangskoeffizienten der Variante A bereits als sinnvoll.

Unter den getroffenen Annahmen (Variante A) führt die Exergieersparung bei der Schaltung LM1 zu einem höheren Wärmeübertragungsflächenbedarf von insgesamt $10,2 \text{ m}^2$. Davon beträgt die Fläche des zusätzlichen Wärmeaustauschers WT4 $9,6 \text{ m}^2$. Ein Quadratmeter darf nun maximal nur rd. 800 DM kosten, damit sich die Einsparungen an Brennstoff von ca. 8140 DM lohnen.

Die Systeme reagieren am empfindlichsten auf Änderungen der Wärmedurchgangskoeffizienten der Kondensatabscheider, da hier die möglichen Flächenreduktionen durch veränderte Prozessführung am größten sind. Daher wird zusätzlich untersucht, wie sich eine Verbesserung des Wärmeübertragungsverhaltens der Kondensatabscheider auf die erlaubten spezifischen Investitionskosten auswirkt. Der Einfluss des veränderten k-Wertes (Variante B: $k_{\text{Kond}} = 200 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$) auf die Schaltung LM1 ist am geringsten. Die erlaubten Investitionskosten steigen leicht an. Bei der Schaltung LM3 kann nun auch der Flächenbedarf der Systemwärmeübertrager reduziert werden mit dem Ergebnis, dass sich diese Modifikation ab einem Flächenpreis von rd. $7500 \text{ DM}/\text{m}^2$ lohnt. Für die Schaltung LM3b müssen die Investitionskosten nun mindestens $530 \text{ DM}/\text{m}^2$ betragen, während sich die Schaltung LM5 immer noch unabhängig erweist von den spezifischen Kosten der Systemwärmeübertrager.

6.4 Zusammenfassung und exergetische Bewertung

Die Exergieverlustanalyse eignet sich sowohl zur Bewertung von Systemkomponenten als auch von ganzen Systemen. Der exergetische Vergleich verschiedener Betriebszustände anhand der Basisschaltung für den DMFC-Betrieb mit flüssigem Brennstoff hat beispielsweise gezeigt, dass niedrigere Betriebsdrücke zu höheren exergetischen Gesamtwirkungsgraden führen. Besonders interessant an den Ergebnissen der Exergieverlustanalyse ist die Möglichkeit der direkten Zuordnung der Verluste zu den jeweiligen Komponenten des Systems. So wurde deutlich, dass die Exergieverluste des Brennstoffzellenstacks bei niedrigeren Drücken höher sind. Die exergetischen Wirkungsgradeinbußen der Brennstoffzelle hängen linear von der Zellspannung ab. Ein Spannungsanstieg von 100 mV reduziert die Verluste in dem betrachteten Beispiel insgesamt um 8 %-Punkte. Prinzipiell sind die Exergieverluste der unterschiedlichen Betriebsweisen mit flüssigem und gasförmigem Brennstoffgemisch miteinander vergleichbar. Die deutlichsten Unterschiede existieren bei den beiden Systemkondensatabscheidern.

Zusätzlich wurde die Exergieverlustanalyse mit einer ökonomischen Untersuchung kombiniert. Dadurch entstand ein zusätzliches Bewertungskriterium für die in Kapitel 5.3 vorgestellten Systemvarianten. Mit den beiden Schaltungsmodifikationen LM1 (mit dem zusätzlichen Wärmeübertrager im Abgas) und LM5 (ebenfalls mit dem zusätzlichen Wärmeübertrager im Abgas, aber ohne den Wärmeaustauscher WT2 und den anodenseitigen Kondensatabscheider und zusätzlich angehobener Betriebstemperatur des Kondensatabscheiders im Kathodenabgas) kann im Vergleich zur Referenzschaltung Brennstoffexergie eingespart werden. Das DMFC-System LM1 besitzt den höchsten exergetischen Systemwirkungsgrad. Berücksichtigt man die Änderungen der Investitionskosten und verknüpft man zusätzlich die Exergiegewinne mit vermiedenen Brennstoffkosten, zeigt sich, dass sich die Schaltungsmodifikation LM1 erst dann

auch wirtschaftlich lohnt, wenn die spezifischen Kosten für Wärmeübertragungsflächen unter 800 DM/m² liegen. Der exergetische Wirkungsgradgewinn der Schaltung LM5 ist zwar niedriger, dafür ist die Modifikation unabhängig vom Preis der Wärmeübertragungsfläche. Die Schaltung LM5 ist somit eine Variante, die sich im Vergleich zur Referenzschaltung sowohl hinsichtlich der Exergieausnutzung als auch der Kosten lohnt.

7 Untersuchung des dynamischen Betriebsverhaltens

Die Betrachtung des stationären Betriebsverhaltens eines Brennstoffzellen-Systems mit einem verfahrenstechnischen Simulationsprogramm ist ein geeignetes Hilfsmittel zur Verfahrensauslegung und -optimierung. Ein weiteres Kriterium zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems im mobilen Einsatz sind dynamische Aspekte. In Ergänzung zur vorgestellten Verfahrensanalyse werden daher mit Hilfe des regelungstechnisch orientierten Simulationsprogramms MATLAB/SIMULINK Antriebssimulationen durchgeführt, um das dynamische Betriebsverhalten der DMFC-Systeme zu untersuchen. Basierend auf einem im Forschungszentrum Jülich bereits vorhandenen Rechenmodell zur Simulation des dynamischen Betriebes von BZ-Fahrzeugen [Düs97, Höh99] werden für die beiden prinzipiell möglichen Betriebsweisen einer DMFC (flüssig/gasförmig) die Basisschaltung für den Gasbetrieb (DMFC/GB) und die Referenzschaltung für den Flüssigbetrieb (DMFC/LR) modelliert, wie sie auch in Kapitel 4.3 und 5.3 beschrieben werden. Aufbauend auf den Ergebnissen der stationären Prozessanalyse sollen mit Hilfe der Untersuchung des instationären Betriebs Wirkungsgrade für die Gesamtantriebssysteme abgeschätzt werden. Zudem soll untersucht werden, ob ein Energiespeicher für die DMFC-Systeme erforderlich ist und sich eventuell aus der Wahl des Aggregatzustandes des Brennstoffgemisches Vorteile hinsichtlich des Lastfolgeverhaltens ableiten lassen können.

7.1 Grundlagen der Simulation

Die dynamische Simulation bietet die Möglichkeit, das Teillastverhalten für die im System relevanten Parameter zu untersuchen und so die besonderen Bedingungen beim Einsatz im Pkw zu berücksichtigen. Die Schwerpunkte der dynamischen Systemuntersuchung liegen auf der Modellierung der Brennstoffzelle, des Wärmeübertragersystems und des Verdichters. Bei den Berechnungen werden die Fahrzeugdaten des VW Golf City Stromer III zugrunde gelegt. Der Detaillierungsgrad der thermodynamischen Grundlagen bei der Simulation des dynamischen Betriebes ist deutlich niedriger als bei der bereits vorgestellten Verfahrensanalyse. Häufig werden Ergebnisse der stationären Analyse mit der Untersuchung des dynamischen Verhaltens verknüpft, indem beispielsweise zur Ermittlung der Stoffdaten mit dem Simulationsprogramm PRO/II berechnete Kennfelder und Tabellen hinterlegt werden. Auf der Grundlage von zwei Wirkungsgradkennlinien aus der Literatur, zwei fiktiven Kennlinien und jeweils zwei verschiedenen Fahrzeugauslegungsfällen werden insgesamt acht verschiedene Fahrzeuge simuliert. Anhand von Vollastsimulationen erfolgt die Fahrzeugauslegung unter Berücksichtigung der Anforderung an das Beschleunigungsverhalten. In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Teilaspekte der Simulationsdurchführung aufgeführt. In allen Berechnungsfällen wird die Methanolpermeation vernachlässigt.

7.1.1 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Mit Hilfe der dynamischen Simulation kann die Abhängigkeit der Zellspannung von der Stromdichte und somit das gute Teillastverhalten der Brennstoffzellen berücksichtigt werden. In den durchgeführten Simulationsrechnungen werden die η_{BZ} -Auslastungskennlinien (siehe

Abbildung 7-1) verwendet. Um den Brennstoffzellenwirkungsgrad η_{BZ} nach Gleichung 2-9 zu ermitteln, wird die Zellspannung durch die thermoneutrale Spannung geteilt (siehe Tabelle 2-3). Zur Stackdimensionierung wird die Nennleistung bei der maximalen Leistungsdichte ausgelegt (Auslastung 100 %) (siehe Abbildung 2-1). Für den DMFC-Betrieb mit flüssigem Methanol wird die Labor-Kennlinie von Dohle [Doh99] verwendet, für den gasförmigen Betrieb die von Mund et al. [Mun95]. Um zukünftige Entwicklungspotenziale aufzeigen zu können, werden zusätzlich für beide Betriebsfälle fiktive Kennlinien mit verbesserten Leistungswerten eingesetzt. Hierbei wird angenommen, dass eine Leerlaufspannung von maximal 800 mV erreichbar ist. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass bei höheren Stromdichten die Spannungen im Vergleich zum derzeitigen DMFC-Entwicklungsstand noch ein deutliches Entwicklungspotenzial aufweisen. Der flüssig betriebenen DMFC wird dabei im Vergleich zur gasförmig betriebene DMFC ein höheres Verbesserungspotenzial zugeschrieben. Das Wärmespeicherverhalten des DMFC-Stacks wird nicht modelliert. Es wird vereinfachend vorausgesetzt, dass sich der Stack ständig auf Betriebstemperatur befindet.

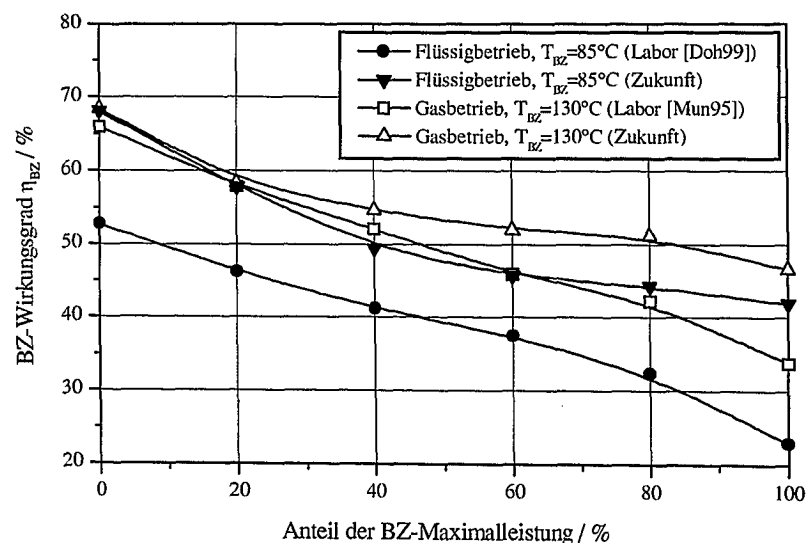


Abbildung 7-1: Brennstoffzellenwirkungsgrad als Funktion der Stack-Bruttoleistung

7.1.2 Wärmeübertrager

Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Modellierung des dynamischen Verhaltens der Wärmeübertrager. Es werden Plattenwärmeaustauscher verwendet, die nach dem Gegenstromprinzip arbeiten. Die Vorteile von Plattenwärmeaustauschern liegen in der kompakten Bauweise, den geringen Druckverlusten und der Vibrationsunempfindlichkeit [Bre97]. Das Wärmeübertragungsverhalten in einem Wärmeaustauscher hängt von zahlreichen Parametern, u. a. auch von konstruktiven Merkmalen des Apparates, ab und wird in der Regel experimentell bestimmt. Mit Hilfe eines Nusselt-Gesetzes können die bestehenden Zusammenhänge beschrieben werden:

$$Nu = C \cdot Re^M \cdot Pr^{0,4} \quad (7-1)$$

Nach Okada [Oka72] werden für einen Plattenwärmeaustauscher mit einem hydraulischen Durchmesser von 5,7 mm die Konstanten $C = 0,42$ und $M = 0,62$ verwendet. So kann der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Medien auf die Wärmeübertragung berücksichtigt werden (siehe Anhang, Kapitel 11.3). Als maximale Strömungsgeschwindigkeit für Gase werden 10 m/s und für Flüssigkeiten 1 m/s festgelegt. Die entsprechenden Wärmedurchgangskoeffizienten sind in Tabelle 11-15 aufgeführt. Analog zur Modellierung des Stacks werden die Wärmespeicherkapazität und das Aufheizverhalten der Wärmeübertrager bei der vorliegenden Untersuchung nicht berücksichtigt. Vereinfachend wird davon ausgegangen, dass in den Apparaten Kondensatabscheider und Umwälztank Zeitverzögerungen eintreten. Diese werden mit Hilfe von idealen Rührkesselkaskaden zweiter Ordnung simuliert. Die entsprechenden Verweilzeiten lassen sich aus einem geschätzten Apparatvolumen und dem Volumenstrom der durchströmenden Medien herleiten [Flö99]. Die Wärmeübertragung in Kondensatabscheidern ist nach [Dub87] unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

7.1.3 Verdichter

Der elektrische Eigenverbrauch der Systeme wird hauptsächlich durch die Verdichtung der Luft auf der Kathodenseite bestimmt. In den Untersuchungen des stationären Betriebs wurde von einem lastunabhängigen Wirkungsgrad des Luftverdichters ausgegangen. Um das Teillastverhalten zu berücksichtigen, wird bei der Simulation des dynamischen Betriebsverhaltens ein Verdichterkennfeld hinterlegt. Abbildung 7-2 zeigt die Abhängigkeit des Verdichterwirkungsgrades vom Druckverhältnis und der volumetrischen Auslastung für einen Schraubenverdichter [Ben84].

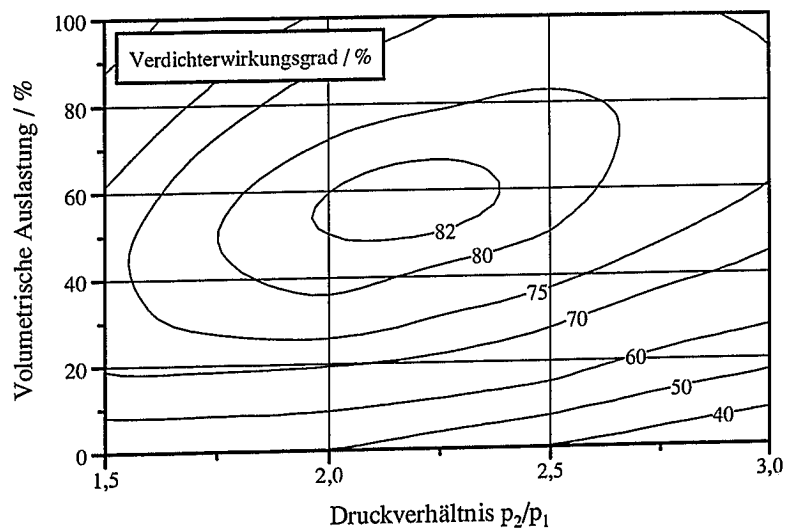


Abbildung 7-2: Wirkungsgradkennfeld eines Schraubenverdichters [Ben84]

Für die ersten Berechnungen wird vereinfachend angenommen, dass der zu komprimierende Luftmengenstrom sich proportional zur Brennstoffzellenleistung verhält, d. h. die Wirkungsgradabhängigkeit des Methanolumsatzes in dem Stack wird nicht berücksichtigt. Weiterhin wird von einem konstanten Luftverhältnis $\lambda = 2$ ausgegangen. Eine Expansionsturbine zur Nutzung der Abgasdruckenergie wird nicht modelliert.

7.2 Ergebnisse

Um gegenüber konventionellen Antriebssystemen auf Basis eines Verbrennungsmotors bestehen zu können, muss ein DMFC-Antriebssystem alle positiven Eigenschaften des konventionellen Antriebs aufweisen und darüber hinaus Vorteile im Hinblick auf Emissionen und Energieverbrauch bieten können. Um verschiedene Antriebssysteme miteinander vergleichbar zu machen, werden definierte Fahrprofile verwendet. Bei der vergleichenden Bewertung von Antriebssystemen hat die Wahl des Fahrzyklus einen entscheidenden Einfluss. In Abhängigkeit von der Wirkungsgradcharakteristik können sich die Ergebnisse zugunsten eines Antriebssystems verschieben. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf den Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) (siehe Abbildung 7-3). Er setzt sich aus einem Stadt- und einem Überland-Zyklus zusammen und berücksichtigt Fahrzeugbeschleunigungen, Verzögerungen und Stillstände.

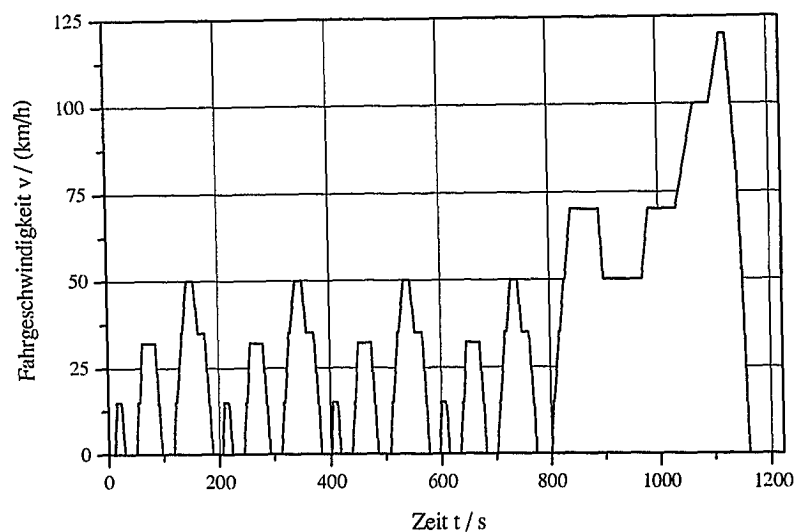


Abbildung 7-3: Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ)

Fahrzeugparameter	
Querschnittsfläche / m ²	2
Luftwiderstandsbeiwert c_w	0,32
Rollwiderstandsbeiwert f_R	0,0095
Basisgewicht des Fahrzeuges ¹⁾	800 kg
Gewicht des Fahrers	75 kg
Gesamtreichweite pro Tankfüllung	500 km
Höchstgeschwindigkeit	170 km/h
Beschleunigung von 0 auf 100 km/h	15 s

Tabelle 7-1: Festgelegte Fahrzeugparameter und Anforderungsprofil des Referenzfahrzeugs (¹⁾ ohne Antrieb, Tank und Fahrer)

Der NEFZ nutzt die Leistungsfähigkeit eines Fahrzeuges nicht aus. Daher wurde mit Hilfe von Volllastsimulationen der Leistungsbedarf ermittelt. Das Fahrzeug wird dabei aus dem Stand in 15 Sekunden auf eine Geschwindigkeit von 100 km/h und danach bis zur maximal erreichbaren Geschwindigkeit beschleunigt. Durch mehrere Iterationsschritte lassen sich mit Hilfe des spezifischen Antriebsgewichts die Leistungsklasse des Antriebs und somit das gesamte Fahrzeuggewicht bestimmen. Die hier verwendeten spezifischen Antriebsgewichte sind Schätzwerte. Die Berechnungen wurden für zwei Auslegungsfälle durchgeführt, die sich in den Antriebsgewichten M_{Antrieb} und der erforderlichen Stack-Bruttoleistung P_{brutto} unterscheiden (Fall A: $M_{\text{Antrieb}} = 10 \text{ kg/kW}_{\text{el}}$, $P_{\text{brutto}} = 85 \text{ kW}$, Fall B: $M_{\text{Antrieb}} = 7 \text{ kg/kW}_{\text{el}}$, $P_{\text{brutto}} = 75 \text{ kW}$). Weitere Fahrzeugparameter sind in Tabelle 7-1 aufgeführt.

Tabelle 7-2 und Tabelle 7-3 enthalten die Ergebnisse der Simulation des instationären Betriebes über die Zykluszeit. Der Energiebedarf der Systeme liegt bei allen Antriebsvarianten unter einem äquivalenten Benzinverbrauch von 5 l/100 km. In Abhängigkeit von der Fahrzeugkonfiguration und der Auslegung der DMFC variiert der Energiebedarf und der mittlere Antriebswirkungsgrad des Pkw. Am niedrigsten ist der äquivalente Benzinverbrauch beim Einsatz der fiktiven Zukunftskennlinien. Es lassen sich Pkw-Gesamtwirkungsgrade (vom Tank bis zum Rad) von 31 % bzw. 32 % erzielen.

DMFC/LR	Fall A Labor	Fall B Labor	Fall A Zukunft	Fall B Zukunft
Antriebsgewicht M_{Antrieb} / (kg/kW)	10	7	10	7
Stack-Bruttoleistung P_{brutto} / kW	85	75	85	75
Bruttoenergiebedarf E_{brutto} / (MJ/100 km)	160,7	143,9	135,3	122,1
Äquiv. Benzinverbrauch / (l/100 km)	4,93	4,41	4,15	3,74
Gesamtwirkungsgrad η_{Pkw} / %	26,2	26,4	30,9	31,0
$W_{\text{ist}} - W_{\text{soll}}$ / kJ	-94,8	-93,2	-186,9	-174,4

Tabelle 7-2: Ergebnisse der Simulation für das dynamische Betriebsverhalten eines flüssigbetriebenen DMFC-Systems (*Systembetriebsbedingungen:*
 $T_{\text{BZ}} = 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{BZ}} = 1,75 \text{ bar}$, $\lambda = 2$, $T_{\text{Kat}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 M Methanol, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Neben der Berechnung der Systemeffizienz soll auch das dynamische Verhalten der Systeme betrachtet werden. Die Simulation des Antriebsstrangs (Elektromotor, Getriebe, etc.) liefert in Abhängigkeit vom Fahrzyklus als Ergebnis die Leistung, die die Brennstoffzelle zur Verfügung stellen muss. Mit Hilfe des Zellenwirkungsgrades wird danach bestimmt, wie viel Methanol in der DMFC umgesetzt werden muss, um diese Leistung zu erzielen. Die entsprechende Brennstoffgemischmenge passiert die Systemkomponenten vom Tank bis zum Stack. Daraus resultieren zeitliche Verzögerungen, d. h. die Leistung P_{soll} , die das Fahrzeug benötigt, entspricht nicht zu jedem Zeitpunkt der Leistung P_{ist} , die die Brennstoffzelle zur Verfügung stellen kann. Abbildung 7-4 verdeutlicht diese Leistungsdifferenzen als Funktion der Zeit. Die maximalen Differenzen $P_{\text{ist}} - P_{\text{soll}}$ liegen für alle Antriebssysteme zwischen $\pm 20\text{-}25 \text{ kW}$. Diese Leistungsspitzen könnten mit einem Energiespeicher ausgeglichen werden. Aber auch Ände-

rungen der Betriebsführung könnten an dieser Stelle hilfreich sein. Bei den vorgestellten Berechnungen wird beispielsweise von einem konstanten Brennstoffnutzungsgrad von 80 % ausgegangen. Da nicht die ganze zugeführte Methanolmenge in der Zelle umgesetzt wird, erfüllt der Brennstoffgemischkreislauf indirekt eine Speicherfunktion. Durch Variation des Brennstoffnutzungsgrades könnten prinzipiell Lastspitzen ausgeglichen werden. Das Integral der Leistungsverläufe über der Zeit liefert die erforderlichen Energiemengen. Die Differenz der durch Integration ermittelten Arbeitsbeträge $W_{\text{ist}} - W_{\text{soll}}$ beschreibt die Gesamtenergiebilanz der Systeme (siehe Tabelle 7-2 und Tabelle 7-3).

DMFC/GB	Fall A Labor	Fall B Labor	Fall A Zukunft	Fall B Zukunft
Antriebsgewicht $M_{\text{Antrieb}} / (\text{kg/kW})$	10	7	10	7
Stackbruttoleistung $P_{\text{brutto}} / \text{kW}$	85	75	85	75
Bruttoenergiebedarf $E_{\text{brutto}} / (\text{MJ}/100 \text{ km})$	138,9	128,4	131,1	122,3
Äquiv. Benzinverbrauch $/ (\text{l}/100 \text{ km})$	4,26	3,94	4,02	3,75
Gesamtwirkungsgrad $\eta_{\text{pkw}} / \%$	30,2	30,2	32,0	31,8
$W_{\text{ist}} - W_{\text{soll}} / \text{kJ}$	-129,4	16,4	-43,5	46,4

Tabelle 7-3: Ergebnisse der dynamischen Simulation für den DMFC-Gasbetrieb (*Systembetriebsbedingungen: $T_{\text{BZ}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{BZ}} = 1,75 \text{ bar}$, $\lambda = 2$, $T_{\text{Kat}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{\text{Methanol}} = 0,2$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation*)

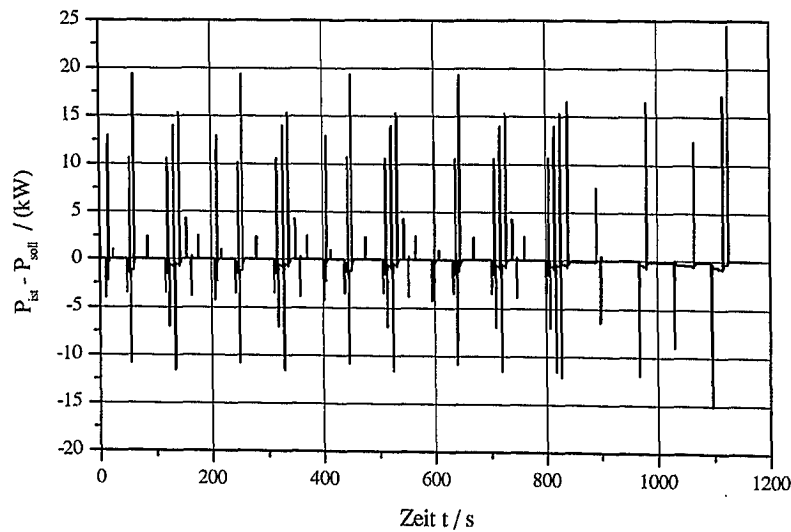


Abbildung 7-4: Leistungsdifferenz über den Neuen Europäischen Fahrzyklus für den DMFC-Gasbetrieb (*Fall B/Zukunft, Systembetriebsbedingungen: $T_{\text{BZ}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{BZ}} = 1,75 \text{ bar}$, $\lambda = 2$, $T_{\text{Kat}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{\text{Methanol}} = 0,2$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation*)

Bei positiven Werten wird über den Fahrzyklus insgesamt mehr elektrische Energie erzeugt, als benötigt wird. Vernachlässigt man Energieverluste bei der Be- und Entladung des Speichers, erreicht also nur das gasförmig betriebene System bei Verwendung der fortschrittlichen Antriebsparameter (Fall B) eine positive Energiebilanz. Beim Entwicklungsstand des beschriebenen Modells, das Aspekte der Gasdynamik und der Wärmespeicherfähigkeit des Stacks und der Apparate nicht berücksichtigt, sind keine Aussagen über eventuelle Vorteile einer Betriebsführungsvariante (flüssig/gasförmig) möglich. Auch die Fragestellung, ob die Systeme einen Energiespeicher benötigen, kann nicht abschließend beantwortet werden. Zahlreiche Betriebsparameter, wie z. B. die Stack-Auslegung und die Betriebsführung, beeinflussen das dynamische Verhalten. Es ist die Aufgabe des Energiemanagements, eine optimale Betriebsführung zu gewährleisten.

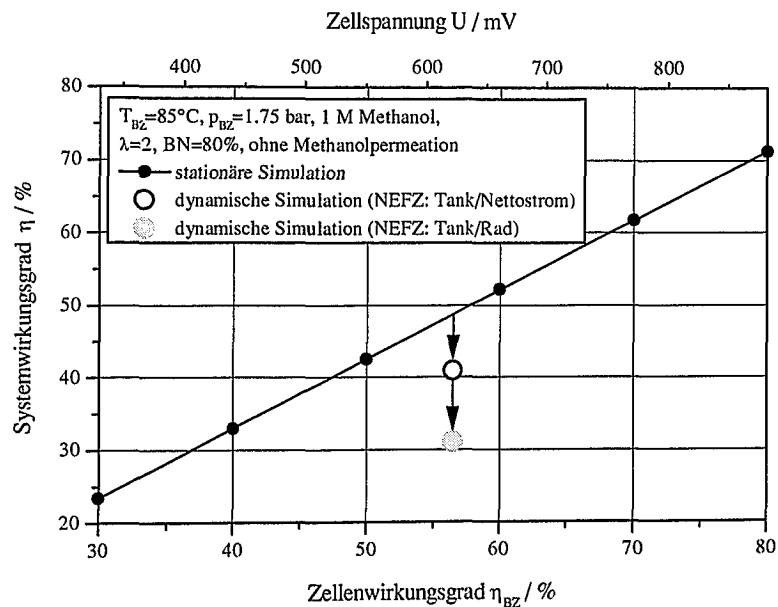


Abbildung 7-5: Vergleich der Ergebnisse der statischen mit der dynamischen Berechnung für den Flüssigbetrieb eines DMFC-Systems

Abbildung 7-5 vergleicht die Simulationsergebnisse des stationären Betriebes mit denen des dynamischen Betriebes, die auf Basis der fiktiven Strom-/Spannungskennlinie berechnet wurden (siehe Abbildung 7-1). Bei einem über den Fahrzyklus gemittelten Zellenwirkungsgrad von 57 % sinkt der bei der Simulation des stationären Verhaltens ermittelte Systemwirkungsgrad von rd. 49 % auf etwa 41 % (Tank/Nettostromerzeugung). Zieht man die Bilanzgrenze um das ganze Fahrzeugantriebssystem (Tank/Rad), sinkt der Systemwirkungsgrad auf 31 %, da nun zusätzlich u. a. der Getriebewirkungsgrad und die Charakteristik des Elektromotors die Gesamtenergiebilanz beeinflussen.

Von Höhle et al. wird auch ein IMFC-System dynamisch betrachtet [Höh99]. Es lassen sich vergleichbare Werte erzielen. Bei einem mittleren Zellenwirkungsgrad von 69 % beträgt der Systemwirkungsgrad der Nettostromerzeugung bei der ausschließlichen Betrachtung des stationären Betriebes 53 %. Bei der Simulation des dynamischen Betriebes und der beschrie-

nen Antriebsauslegung sinkt er auf 45 %. Berücksichtigt man zusätzlich den ganzen Antriebsstrang (Tank/Rad), sinkt der Wirkungsgrad des Fahrzeugs weiter auf 32 %.

7.3 Zusammenfassung

Für die Referenzschaltung für den Flüssigbetrieb einer DMFC und die Basisschaltung für die gasförmig betriebene DMFC wurden in Ergänzung zu der Betrachtung des stationären Betriebsverhaltens mit Hilfe der vorgestellten Verfahrensanalyse Simulationsrechnungen durchgeführt, die das dynamische, lastabhängige Verhalten der Systemkomponenten teilweise berücksichtigen. Für insgesamt acht verschiedene Auslegungsfälle wurde auf Basis des Neuen Europäischen Fahrzyklus der Antriebswirkungsgrad ermittelt. Diese liegen je nach Fahrzeugkonfiguration zwischen 26 und 32 %. Zusätzlich zeigen die Berechnungsergebnisse, dass ein Energiespeicher erforderlich ist. Verluste, die durch die Energiespeicherung verursacht werden und somit zu schlechteren Energieausbeuten führen, wurden bei den Wirkungsgradangaben nicht berücksichtigt. Der Vergleich mit den Ergebnissen für den stationären Betrieb zeigt deutlich eine Verschlechterung des Systemwirkungsgrades bei der Berücksichtigung des instationären Betriebsverhaltens.

Eine abschließende Aussage über dynamische Vorteile aufgrund unterschiedlicher Aggregatzustände des zugeführten Brennstoffs ist nicht möglich, da Aspekte der Gasdynamik und der Wärmespeicherfähigkeit des Stacks und der Apparate bei dem vorliegenden Untersuchungsansatz nicht berücksichtigt wurden. Die vorgestellte Simulation beschreibt aufgrund der getroffenen Vereinfachungen die Realität noch nicht ausreichend genau. Zukünftige Arbeiten müssen sich intensiv mit dem Energiemanagement von DMFC-Systemen beschäftigen. Großer Entwicklungsbedarf liegt bei der Optimierung von Betriebsführungs- und Regelungsaspekten des Brennstoffzellenfahrzeugs. Bei der Auslegung der Fahrzeugmodelle sollte zukünftig als Zielgröße auch ein Antriebsgewicht von 5 kg/kW betrachtet werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von Brennstoffzellen als alternative Antriebskonzepte in Fahrzeugen wird derzeit intensiv diskutiert. Von verschiedenen Automobilherstellern wurden Pkw-Systemdemonstrationen vorgestellt, bei denen Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt wird. Dieser wird entweder in einem Speicher mitgeführt oder an Bord des Pkw aus Methanol erzeugt. Die direkte elektrochemische Umsetzung von Methanol in einer Brennstoffzelle verspricht im Vergleich zu diesen Konzepten neben einem einfacheren Systemaufbau auch theoretische Wirkungsgradvorteile. Deren Quantifizierung in Abhängigkeit verschiedener Systemparameter sowie die Bewertung des Potenzials des Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems (DMFC) als zukünftiges alternatives Antriebskonzept war das Ziel der vorliegenden Arbeit. Gegenwärtig existieren zwar umfangreiche Aktivitäten, um Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zu entwickeln, der Schwerpunkt ist hierbei aber auf die Brennstoffzelle selbst und die Optimierung der ablaufenden elektrochemischen Prozesse gerichtet.

Eine realitätsnahe Beurteilung des Potenzials von DMFC-Systemen erfordert eine Untersuchung von DMFC-Systemkonzepten, die in dieser Arbeit vorgenommen werden soll. Hierzu wurde eine verfahrensanalytische Untersuchung eines DMFC-Systems für den Antrieb eines Pkw durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Prozesssimulation des stationären Betriebes mit Hilfe des verfahrenstechnischen Simulationsprogrammes PRO/II und der energetischen Bewertung des Einflusses von Betriebsparametern und Systemmodifikationen auf den Wirkungsgrad. Die energetische Untersuchung gliedert sich in drei Teile. In einer detaillierten Sensitivitätsanalyse wurden sowohl die Systemparameter untersucht, die Einfluss auf die Zellspannung haben, als auch die Systemparameter, die die Leistungswerte der Zelle nicht beeinflussen, aber den zusätzlichen Energiebedarf des Systems erhöhen. Dabei konnten Grenzwerte für Betriebsparameter ermittelt und somit Hilfestellungen für zukünftige DMFC-Entwicklungen gegeben werden. Aufbauend auf den Ergebnissen der Parametervariation wurden Systemmodifikationen erarbeitet, um durch Änderungen der Basisschaltung eventuell Wirkungsgradverbesserungen erzielen zu können. Der anschließende verfahrenstechnische Vergleich mit IMFC-Systemen ermöglicht Rückschlüsse auf notwendige DMFC-Entwicklungsziele, um vergleichbare Wirkungsgrade zu erreichen.

Mit der durchgeführten Exergieverlustanalyse in Kombination mit einer wirtschaftlichen Betrachtung, mit der die Investitionskosten von Systemänderungen mit vermiedenen bzw. zusätzlichen Brennstoffexergiekosten in Beziehung gebracht werden, wurde ein zusätzliches Hilfsmittel für die Konfiguration und den Vergleich von Systemvarianten vorgestellt.

Abschließend wurde mit Hilfe eines dynamischen Simulationsansatzes mit dem Programm MATLAB/SIMULINK ein weiteres Systembewertungskriterium eingesetzt, mit dem sich Fahrzeugwirkungsgrade und das Lastfolgeverhalten über ein definiertes Lastprofil abschätzen lassen. Es wurden die Basisschaltung für den gasförmigen Betrieb und die Referenzschaltung für die flüssig betriebene DMFC modelliert und für zwei Fahrzeugkonfigurationen der lastabhängige Verbrauch über den Neuen Europäischen Fahrzyklus sowohl mit einer experimentell ermittelten als auch mit einer fiktiven Kennlinie berechnet.

Die Verfahrensanalyse der direkten Nutzung von Methanol zur Stromerzeugung in Brennstoffzellen beginnt mit dem Entwurf von zwei Basisschaltungen, die die beiden prinzipiell möglichen unterschiedlichen Betriebsweisen (flüssig/gasförmig) der DMFC berücksichtigen und die Anforderungen des Wärme-, Wasser- und Brennstoffmanagements erfüllen. Um die Wechselwirkungen zwischen Zelle und System untersuchen zu können, wurde ein auf experimentell ermittelten Daten basierendes DMFC-Modell entwickelt, das die Energie- und Stoffbilanz der elektrochemischen Umsetzung von Methanol in der Brennstoffzelle abbildet.

Eine ausführliche Literaturrecherche ermöglicht die Einbindung des aktuellen Entwicklungsstandes in die Simulationsrechnung. In der Literatur beschriebene DMFC-Stack-Demonstrationen liegen in der Größenordnung von 50–100 W, jedoch basieren die meisten veröffentlichten Daten noch auf kleinen Versuchszellen und nicht auf Stacks. Nach dem aktuellen Stand der Technik lassen sich bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 in Abhängigkeit der gewählten Betriebsparametern und Zellkonfiguration Zellspannungen bis 500 mV erzielen (siehe Tabelle 2-4). Probleme bereitet bislang die niedrige Aktivität des Anodenkatalysators und die Methanoldurchlässigkeit der verwendeten Membranen. Weltweit wird nach Lösungsvorschlägen gesucht, aber bis heute konnten keine deutlichen Entwicklungsfortschritte erzielt werden.

Zu den in der Aufgabenstellung definierten Arbeitspunkten lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Der Wirkungsgrad beider DMFC-Basisschaltungen ist linear abhängig von der Zellspannung und liegt bei einer Spannung von 500 mV unter der Voraussetzung, dass kein Methanol permeiert, in Abhängigkeit der anderen Systemparameter bei 34–41 %.
- Der elektrische Wirkungsgrad eines DMFC-Systems wird im wesentlichen von drei Faktoren beeinflusst: Der Zellspannung, dem elektrischen Eigenbedarf zur Luftverdichtung und dem Methanolbedarf, der eventuell zusätzlich erforderlich ist, um die Betriebstemperatur des katalytischen Brenners zu erreichen oder Wärmebedarfsspitzen abzudecken. Diese Faktoren stehen in engen Wechselwirkungen zueinander.
- Bei der Betrachtung des mit **gasförmigen Brennstoffgemisch** betriebenen DMFC-Systems zeigt sich, dass diese Betriebsführungsvariante des DMFC-Stacks nicht möglich ist. Um die Verdampfung mit Hilfe der Stackabwärme gewährleisten zu können, ohne zusätzliches Methanol zu benötigen, muss die **Methanolkonzentration** mindestens 20 % betragen. Dies macht eine Verwendung herkömmlicher Membran-Elektrolyten mit **Permeationsraten** von einem Brennstoffgemischmolekül pro Proton unmöglich. Prinzipiell ist der Gasbetrieb auch bei Betriebstemperaturen über 130°C systemtechnisch durchführbar, allerdings müsste dafür ein neuer Elektrolyt entwickelt werden, bei dem die Permeationsrate deutlich reduziert werden kann. Der Einsatz von phosphorsäuredotiertem Polybenzimidazol könnte eine Lösung sein, allerdings muss die Möglichkeit der Entstehung giftiger Reaktionsprodukte genauer untersucht werden.
- Der DMFC-Betrieb mit **flüssigem Brennstoffgemisch** ist mit der herkömmlichen DMFC-Technologie prinzipiell möglich. Die Erhöhung der **Stackbetriebstemperatur** führt zu

einem Spannungsanstieg und einem höheren Systemwirkungsgrad. Bei einer experimentell ermittelten Spannungszunahme von 6 mV pro 1 Grad Temperaturerhöhung führt dies bei den betrachteten Beispielen zu einer Wirkungsgradverbesserung von 0,6 %-Punkten. Die Erhöhung des **Betriebsdruckes** und des **Luftverhältnisses** führt ebenfalls zu einer Spannungszunahme, aber auch zu einem Anstieg des elektrischen Eigenbedarfs. Bei den vorausgesetzten Betriebsbedingungen kann ein Spannungsanstieg von rd. 50 mV pro 1 bar Druckerhöhung bzw. ebenfalls ein Spannungsanstieg von rd. 50 mV bei einer Erhöhung des Luftverhältnisses von 2 auf 3 diesen Mehrbedarf ausgleichen. Bislang experimentell ermittelte Spannungsanstiege liegen in Abhängigkeit von der Stromdichte bei rd. 20-40 mV/bar. Bei Einsatz von Sauerstoff wurde eine Spannungszunahme von rd. 20-40 mV bei einer Luftverhältniserhöhung von 2 auf 3 ermittelt. Die Verringerung der **Methanolkonzentration** führt bei kleinen Stromdichten zu höheren Zellspannungen. Leider sind insgesamt aber auch nur niedrigere Stromdichten zu erzielen als bei höheren Konzentrationen. Die **Methanolpermeation** ist wiederum abhängig von der Stromdichte, der Betriebstemperatur und der Konzentration. Bei kleinen Stromdichten steigt sie stark an. Dadurch wird der Vorteil des guten Teillastverhaltens von Brennstoffzellen aufgehoben. Das erreichbare Wirkungsgradmaximum liegt beim derzeitigen Entwicklungsstand nur noch bei ca. 20-25 %. Eine Permeationsrate von 0,04 Methanolmolekülen pro Proton bewirkt beispielsweise eine Reduktion des Wirkungsgrades um rd. 8 %-Punkte. Ein selektiver Katalysator, der die kathodenseitige Methanoloxidation verhindert, kann systemtechnisch einen kleinen Vorteil bringen, da dadurch die zusätzlich erforderliche Methanolmenge für den katalytischen Brenner reduziert werden kann.

- Mit Hilfe der energetischen Untersuchung des flüssigbetriebe DMFC-Systems konnte gezeigt werden, dass die kathodenseitige Verdampfung der permeierten Wassermenge zu **Wärmemanagementproblemen** im Stack führt. Diese beeinflussen wiederum maßgeblich die mögliche Wahl der Systemparameter. Es ergeben sich neue Randbedingungen für eine optimale Betriebsführung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten sinnvolle Arbeitsfenster für den Druck und die Temperatur für den DMFC-Betrieb ermittelt werden. Beim derzeitigen Entwicklungsstand der Spannungsabhängigkeit von diesen beiden Einflussgrößen (5 mV/K, 20-40 mV/bar) lassen sich die höchsten Wirkungsgrade bei einer Temperatur von rd. 100 °C und einem Betriebsdruck von 2,75 bar erzielen. Berücksichtigt man zusätzlich die Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur, werden die höchsten Wirkungsgrade bei niedrigeren Temperaturen und Drücken erzielt (85 °C, 1,75 bar).
- Die Untersuchung des Einflusses der **Betriebstemperatur** des **katalytischen Brenners** auf den Systemwirkungsgrad zeigt dessen lineare Abhängigkeit von der Temperatur und verdeutlicht somit den Entwicklungsbedarf an dieser Stelle. Eine Betriebstemperatur von rd. 150 °C ist ein anzustrebender Zielwert.
- Unter Berücksichtigung des Wassermanagements der Systeme kann die Betriebstemperatur des kathodenseitigen **Kondensatabscheiders** nur auf ca. 50 °C gesenkt werden, während anodenseitig ein Kondensatabscheider beim Flüssigbetrieb der DMFC nicht unbedingt erforderlich ist.

- Aufbauend auf den Ergebnissen der Sensitivitätsanalyse wurden **Schaltungsmodifikationen** für die Basisschaltung des flüssigbetriebenen DMFC-Systems entwickelt und der Einfluss auf den Systemwirkungsgrad thermodynamisch analysiert. Die Kreislaufführung des Kathodenabgases führt zu Wirkungsgradsteigerungen, die bei einem Kreislaufgasanteil von 40 % je nach Druckniveau zwischen 1 bis 1,75 %-Punkten liegen. Ein zusätzlicher Wärmeübertrager zur Rückgewinnung der Abgaswärme ermöglicht hohe Systemwirkungsgrade unabhängig von der Betriebstemperatur des katalytischen Brenners.
- Die Ergebnisse des in der vorliegenden Arbeit durchgeführten energetischen Vergleichs der DMFC-Systeme mit einem IMFC-System verdeutlichen, dass DMFC-Systeme prinzipiell Wirkungsgradvorteile besitzen. Sie zeigen zusätzlich zukünftig anzustrebende Entwicklungsziele auf, um eine Konkurrenzfähigkeit zu erzielen. Unter der Voraussetzung, dass kein Methanol durch den Elektrolyten permeiert, dürfen DMFC-Zellspannungen rd. 25 % niedriger sein als bei der wasserstoffbetriebenen PEMFC.
- Bei der exergetischen Untersuchung wurden verschiedene Variationen der Referenzschaltung mit Modifikationen des Wärmeaustauschersystems betrachtet. Für den Einsatz zusätzlicher Wärmeaustauscher wurden beispielsweise flächenspezifische Grenzkosten ermittelt, die nicht überschritten werden dürfen, damit die erzielten Exergiegewinne im Vergleich zur Referenzschaltung zu Kostenvorteilen führen.
- Bei der dynamischen Betrachtung zeigt sich, dass der Systemwirkungsgrad unter Berücksichtigung des Teillastverhaltens der Brennstoffzelle und des maßgeblich für den elektrischen Eigenbedarf verantwortlichen Luftverdichters im Vergleich zum stationären Betrieb deutlich sinkt.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich das DMFC-System prinzipiell als alternatives Antriebskonzept eignet. Es können theoretische Wirkungsgrade erreicht werden, die über denen von konventionellen Antrieben liegen. Diese Wirkungsgradpotenziale sind aber mit dem derzeitigen Stand der DMFC-Entwicklung nicht zu erzielen. Technische Voraussetzung ist eine methanolundurchlässige Membran und Spannungswerte, die bei rd. 75 % der Werte der wasserstoffbetriebenen PEMFC liegen. Als Zielgrößen können hier Zellspannungen von 550 mV bei Stromdichten von rd. 1 A/cm² angesehen werden.

Weitere Systemanalysen sind beim derzeitigen Entwicklungsstand der DMFC nicht erforderlich. Es bedarf vielmehr experimenteller und theoretischer Anstrengungen auf dem Gebiet der Zellen- und Stackentwicklung, um die erzielbare Leistungsdichte zu verbessern. Zukünftige Entwicklungsaufgaben liegen insbesondere bei der Elektroden- und Elektrolytentwicklung. Ein methanolundurchlässiger keramischer Elektrolyt, der höhere Betriebstemperaturen ermöglicht, könnte besonders für den gasförmigen Methanoleinsatz interessant werden. Durch Experimente an größeren DMFC-Stacks müssen zudem die Abhängigkeiten der Zellspannung von den Betriebsparametern genauer untersucht werden. Strömungs- bzw. wärmetechnische Probleme bei Stacks können eventuell zu anderen Ergebnissen führen als bei einer Einzelzelle. Bei den Komponenten Kondensatabscheider und katalytischer Brenner besteht ebenfalls Entwicklungsbedarf, insbesondere bei der Reduktion der erforderlichen Baugröße.

9 Literaturverzeichnis

- [Abr75] **Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M.** Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of partly or completely miscible Systems, *AIChE J.*, 21 (1975), 116-128
- [API78] American Petroleum Institute Technical Data Book – Petroleum Refining (1978)
- [App89] **Appleby, A.J.; Foulkes, F.R.** Fuel Cell Handbook, ISBN 00-442-31926-6 (1989)
- [Atk87] **Atkins, P.W.** Physikalische Chemie, ISBN 3-527-25913-9, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1987)
- [Bae90] **Baehr, H.D.** Thermodynamik, Springer-Verlag Berlin, 8. Auflage (1990)
- [Bal70] **Baldus, H.; Knapp, H.; Schlatterer, R.** Verflüssigung und Trennung von Gasen, in *Chemische Technologie*, Herausg. Winnacker, K., Küchler, L., 3. Auflage, Bd. 2, Anorganische Technologie II, Hauser Verlag München (1970)
- [Bar97] **Barbir, F.** Commercialising Fuel Cell Vehicles, Intertech Conferences, Frankfurt am Main, 20.-22. Oktober (1997)
- [Bat86] **Battino, R.** Nitrogen and Air, Solubility Data Series, Vol. 10, IUPAC, Pergamon Press (1986)
- [Bel85] **Belherazem, A.** Thermodynamische Beschreibung des Stoffpaares Methanol/Lithiumbromid und thermische Stabilität von Methanol/Lithiumbromid sowie Methanol/Wasser/Lithiumbromid, Dissertation RWTH Aachen (1985)
- [Ben84] **Bender, A.** Untersuchungen an Seitenkanalverdichtern im Hinblick auf den Einsatz als Spülgebläse, Dissertation RWTH Aachen (1984)
- [Bre97] **Brenner, K. et al** Plattenwärmeübertrager, Verlag Moderne Industrie, 2. Auflage (1997)
- [Boc64] **Bockris, J.O'M.; Wroblowa, H.J.** *J. Electroanal. Chem.* 7 (1964), 428
- [Cal98] **Calabrese Barton, S.; Fuller, T.F.; West, A.C.** Electrode design for Strip-Cell Direct Methanol Fuel cells, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)
- [Cha98] **Chan, B.C.; Reddington, E., Sapienza, A. et al.** Combinatorial Discovery and Optimization of Anode Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells, Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Nov. (1998)

- [Chr97] **Chrzanowski, W.; Tong, Y.Y.; Wieckowski, A.** The 1997 Joint Meeting of the Electrochemical Society and the International Society of Electrochemistry, Conference Abstracts, Paris, 31. Aug.-5. Sep. (1997), 1048
- [Doh99] **Dohle, H.**, Entwicklung und Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC), Forschungszentrum Jülich GmbH, Dissertation RWTH Aachen (2000)
- [Dub87] Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau, 16. Auflage, Herausg. Beitz, W., Küttner, K.-H., Springer Verlag Berlin (1987)
- [Düs97] **Düsterwald, H.-G.** Untersuchung eines Methanolreformerkonzeptes unter den besonderen Bedingungen der Dynamik und Langzeitstabilität beim Einsatz im Brennstoffzellen-Pkw, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-3452, Dissertation RWTH Aachen (1997)
- [Eng90] **Engels, H.** Phase Equilibria and Phase Diagrams of Electrolytes, Chemistry Data Series, Vol.XI, DECHEMA Frankfurt, ISBN 3-926959-17-7 (1990)
- [Flö99] **Flötotto, J.** Untersuchung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems unter Berücksichtigung der dynamischen Anforderungen beim Einsatz im Pkw, Diplomarbeit Universität Paderborn, Januar (1999)
- [Fri98] **Friedmann, D.J.; Moore, R.M.** PEM Fuel Cell System optimization, Electrochemical Society Proceedings, Vol. 98-27 (1998)
- [FVV98] FVV Brennstoffzellen-Studie, Ganzheitliche Systemuntersuchung zur Energieumwandlung durch Brennstoffzellen, Vorhaben Nr. 686, beteiligte Forschungsstellen: Forschungszentrum Jülich GmbH (B. Höhle et al.), Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. Stuttgart (J. Nitsch et al.), Energiewirtschaft und Kraftwerkstechnik TU München (U. Wagner et al.), FVV Forschungsvereinigung Verbrennungsmotoren e. V., Frankfurt am Main, 657 (1998)
- [Gas94] **Gasteiger, H.A.; Markovic, N.M.; Ross, P.N.; Cairns, E.J.** Electrochem. Soc. 141 (1994), 1795
- [Gei99] **Geiger, B.; Heß, H.** Energiewirtschaftliche Daten, VDI Gesellschaft Energietechnik Jahrbuch 1999, ISBN 3-18-401631-5, VDI Verlag GmbH Düsseldorf (1999)
- [Gme91] **Gmehling, J.; Onken, U.** Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, DECHEMA, Frankfurt (1991)
- [Götz98] **Götz, M.; Wendt, H.** Screening Binary and Ternary Electrolyte Formulations for Direct-Methanol-PEM Fuel Cells, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)

- [Goo87] **Goodwin, R.D.** Methanol Thermodynamic Properties from 176 K to 673 K at Pressures to 700 bar, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 16, No. 4 (1987)
- [Got95] **Gottesfeld, S.** Fuel Purity Requirements for PEM Fuel Cells, Annual Automotive Technology Development Contractor's Meeting, Dearborn, Michigan (1995)
- [Got98] **Gottesfeld, S.** Direct and Indirect Methanol Fuel Cells, The Second International Fuel Cell Workshop, Yamanashi, Japan, Sep. (1998)
- [Grü94] **Grüne, H.; Kruft, G.; Waidhas, M.** Research and Development of Low Temperature Fuel Cells at Siemens, Fuel Cell Seminar, San Diego (1994), 474
- [Hama85] **Hamann, C.H.; Vielstich, W.** Elektrochemie I und II, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 2. Auflage (1985)
- [Ham97] **Hamnett, A.** Catalysis Today 38 (1997), 445
- [Har87] **Hartmann, H.** Mehrstoffthermodynamik, Vorlesungsumdruck RWTH Aachen (1987)
- [Har89] **Harvey, A.H.; Prausnitz, J.M.** Thermodynamics of High-Pressure Aqueous Systems containing Gases and Salts, AIChE J., 35 (1989), 635-644
- [Her98] **Hermann, I.** Oxidationskatalysatoren zur Methanol-/Wasserstoffumsetzung in der Prozesswärmequelle eines Brennstoffzellenantriebs, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-3524, Dissertation RWTH Aachen (1998)
- [Hes85] **Hesselmann, K.** Wärmeaustauschnetzwerke – eine exergoökonomische Betrachtung, Dissertation RWTH Aachen (1985)
- [Heß97] **Heß, R.** Energieentwertung bei der Umwandlung von Primärenergie, Brennstoff Wärme Kraft, Bd.49, Nr. 7/8 (1997)
- [Höh99] **Höhlein, B.; v. Andrian, S.; Grube, T.; Menzer, R.** Critical Assessment of Power Trains with Fuel-Cell Systems and Different Fuels, 6th Grove Fuel Cell Symposium, 13.–16.09.99, London (1999)
- [Höhn99] **Höhn, K.** Untersuchung des dynamischen Verhaltens eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems beim Einsatz im Brennstoffzellen-Pkw, Diplomarbeit an der Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin (1999)
- [Hol88] **Holldorf, H.; Knapp, H.** Vapor pressure of N-Butane, Dimethyl Ether, Methyl Chloride, Methanol and the Vapor-Liquid Equilibrium of Dimethyl Ether-Methanol, Fluid Phase Equilibria, 40 (1988), 113-125
- [Hog96] **Hogarth, M.P.; Hards, G.A.** Direct methanol fuel cells: Technological Advances and further Requirements, Platinum Metals Rev., 40 (4) (1996), 150-159

- [Hur79] **Huron, M.J.; Vidal, J.** New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing vapor-liquid Equilibria of strongly non-ideal Mixtures, Fluid Phase Equil. 3 (1979), 255-271
- [Jör98] **Jörissen, L.; Garche, J.** Wege zur Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, VDI Tagung Energieversorgung mit BZ-Anlagen – Stand und Perspektiven, 24./25. März, Essen (1998)
- [Jun98] **Jung, D. H.; Lee, C.H.; Chun, Y.-G.; Peck, D.-H.; et al.** Performance of Direct Methanol Fuel Cell Stacks, Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Nov. (1998)
- [Kor96] **Kordesch, K.; Simader, G.** Fuel cells and their applications, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, ISBN 3-527-28579-2 (1996)
- [Kos98] **Kosek, J.A.; Cropley, C.C.; Hamdan, M.; Shramko, A.** Recent Advantages in Direct Methanol Fuel Cells at Giner Inc., Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Nov. (1998)
- [Laa10] **van Laar, J.J.** The Vapor Pressure of Binary Mixtures, Z. Phys. Chem., 72 (1910), 723-751
- [Mar1895] **Margules** Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw., (2A), 104, 1234 (1895)
- [May92] **Mayinger, S.** Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen, Band 2 Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, 13. Auflage, Springer Verlag (1992)
- [McNi99] **McNicol, B.D.** The oil industry response to the challenge of the fuel cells, Fuel Cells Bulletin 9, Elsevier Science Ltd. (1999)
- [Men98] **Menzer, R.; Höhle, B.** Analyse von Energieumwandlungssystemen für Fahrzeuge mit Brennstoffzellen: Methanol und Benzin als Energieträger, Forschungszentrum Jülich GmbH, JÜL-3537, Mai (1998)
- [Men98b] **Menzer, R.; Höhle, B.; Schmidt, V.M.** Verfahrenskonzepte für den Betrieb eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems, Forschungszentrum Jülich GmbH, JÜL-3489, Jan (1998)
- [Meu97] **Meusinger, J.; Höhle, B.; Menzer, R.; Riensche, E.; Stimming, U.** Fuel Processing in Fuel Cell Systems, Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal/Canada, July 6-10 (1997)
- [Moo98] **Moore, R.M.; Gottesfeld, S.; Zelenay, P.** Comparison of the Efficiency of a Direct-methanol vs. A Hydrogen Fuel Cell, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)

- [Moo98b] **Moore, R.M.; Gottesfeld, S.; Zelenay, P.** Optimizing the Overall Conversion Efficiency of a Direct-Methanol Fuel Cell, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)
- [Mül28] **Müller, E. Z.** Elektrochemie, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie 28 (1928), 101
- [Mül99] **Müller, J.T.** Direktverstromung flüssiger Energieträger in Brennstoffzellen, Dissertation RWTH Aachen (1999)
- [Mun95] **Mund, K.** Grundlagen einer PEM Brennstoffzelle für die direkte elektrochemische Oxidation von Methanol, VDI Berichte Nr. 1174 (1995)
- [Nar95] **Narayanan, S.R.; Kindler, A.; Jeffries-Nakamura, B.; Chun, W.; Frank, H.; Smart, M.; Surampudi, S.; Halpert, G.** Performance of PEM liquid-feed Direct Methanol – Air Fuel Cells, First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, Electrochemical Society Proceedings, Volume 95-2 (1995), 261-266
- [Nar98] **Narayanan, S.R.; Valdez, T.; Rohatgi, N.** Electrochemical Factors in the Design of Direct Methanol Fuel Cell Systems, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)
- [Nar98b] **Narayanan, S.R.; Valdez, T.; Rohatgi, N.; Chun, W.** Design of Direct Methanol Fuel Cell, Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Nov. (1998)
- [Nar99] **Narayanan, S.R.; Kosek, J.** Recent Advances in Direct Methanol Fuel Cells for Portable Power Applications, Commercialization of Small Fuel Cells The latest Battery Technologies for Portable Applications, April 29-30, Bethesda, MD (1999)
- [Oka72] **Okada, K. et al.** Heat Transfer, Japanese Research, Vol.1 (1972)
- [Pan86] **Panagiotopoulos, A.Z.; Reid, R.C.** A new mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar Assymetric Systems, ACS Symp. Ser. 300, American Chem. Soc., Washington, DC (1986), 71-82
- [Pap91] **Papageorgiou, M.** Optimierung – Statistische, dynamische, stochastische Verfahren für die Anwendung, R. Oldenbourg Verlag München Wien (1991), ISBN 3-486-21799-2
- [Pat97] **Membrane and electrode Assembly employing exclusion membrane for direct methanol fuel cell**, US Patent 5, 672, 438 (1997)
- [Pei94] **Peinecke, V.** Entwicklung und Untersuchung des Betriebsverhaltens einer Membranbrennstoffzelle, Dissertation Universität Fredericiana Karlsruhe (1994)

- [Pen76] **Peng, D.Y.; Robinson, D.B.** A New Two-Constant Equation of State for Fluids and fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976), 58-64
- [Pra79] **Prausnitz, M.; Gmehling, J.** vt-Hochschulkurs III: Thermische Verfahrenstechnik Phasengleichgewichte, *Verfahrenstechnik* 13, 1 (1979)
- [PRO94] PRO/II Reference Manual, SimSci Inc. (1994)
- [Red49] **Redlich, O.; Kwong, N.S.** On the Thermodynamics of Solutions, An Equations of State, Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.* 44 (1949), 233
- [Rei87] **Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Pohling, B.E.** The Properties of Gases and Liquids, 4th Edition, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1987)
- [Ren95] **Ren, X.; Wilson, M.S.; Gottesfeld, S.** On Direct and Indirect Methanol Fuel Cells for Transportation Applications, *Electrochemical Society Proceedings*, Volume 95-23 (1995), 252-260
- [Ren95b] **Ren, X.; Zawodzinski, T. A.; Uribe, F.; Hongli Dai; Gottesfeld, S.** Methanol Cross-over in Direct Methanol Fuel Cells, First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, *Electrochemical Society Proceedings*, Volume 95-2 (1995), 284-298
- [Ren96] **Ren, X.; Wilson, M.S.; Gottesfeld, S.** High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 1 (1996)
- [Ren98] **Ren, X.; Zelenay, P.; Gottesfeld, S.** Direct Methanol Fuel Cell: Transport Properties of Polymer Electrolyte Membrane and Fuel Efficiency, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)
- [Sar94] **Sarangapani, Sh.; Sarangapani, Sr.; Morriseau, B.** Macrocyclic redox promoters for direct methanol fuel cells, *Proceedings of the Fuel Cells* (1994)
- [Sauk98] **Sauk, J.H.; Yang, J.C.; Jung D. H. et al.** Effects of Methanol Crossover on the Performance of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), The Second International Fuel Cell Workshop, Yamanashi, Japan, Sep. (1998)
- [Sch96] **Schmidt, V.M.; Stimming, U.** Fuel Cell Systems for Vehicle Applications, V. Barsukov and F. Beck (eds.), *New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1996), 673-678
- [Sco97] **Scott, K., Taama, W.M., Cruickshank, J.** Performance and Modelling of a Direct Methanol Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. of Power Sources* 65 (1997), 159

- [Sco98] **Scott, K.; Argyropoulos, P.; Taama, W.M. ; Krämer, S.** Mass Transfer in and Modeling of Direct Methanol Fuel Cells, Fuel Cell Seminar, Palm Springs, Nov. (1998)
- [Sco99] **Scott, K.; Taama, W.M.; Argyropoulos, P.** Engineering Aspects of the Direct Methanol Fuel Cell System, J. of Power Sources 79 (1999), 43-59
- [Shu95] **Shukla, A.K.; Christensen, P.A.; Hamnett, A. ; Hogarth, M.P.** A vapor-feed direct-methanol fuel cell with proton-exchange membrane electrolyte, J. of Power Sources 55 (1995), 87-91
- [Shu98] **Shukla, A.K.; Christensen, P.A.; Dickinson, A.J.; Hamnett, A.** A liquid-feed solid polymer electrolyte direct methanol fuel cell operating at near-ambient conditions, J. of Power Sources 76 (1998), 54-59
- [Soa72] **Soave, G.** Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci., 35 (1972), 1197
- [Sur94] **Surampudi, S.; Narayanan, S.R.; Vamos, E.; Frank, H.; Halpert, G. et al** Advances in direct oxidation methanol fuel cells, J. of Power Sources, 47 (1994), 377-385
- [Tho98] **Thomas, S.C. ; Ren, X.; Gottesfeld, S.** Direct Methanol Fuel Cells: Cathode Evaluation and Optimization, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)
- [Twu91] **Twu, C.H.; Bluck, D.; Cunningham, J.R.; Coon, J.E.** A Cubic Equation of State with a New Mixing Rule, Fluid Phase Eval. 69 (1991), 33-50
- [Val98] **Valdez, T. ; Narayanan, S.R.** Recent Studies on Methanol Crossover in liquid-feed Direct Methanol Fuel Cells, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)
- [VDI84] **VDI-Wärmeatlas Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Verlag des VDI, Düsseldorf,** 4. Auflage (1984)
- [Vie65] **Vielstich, W.** Brennstoffelemente – Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1965)
- [Waa1873] **van der Waals, J.A.** Over de Constinuiteit van den gas- en Vloestoftoestand Doctoral Dissertation, Leiden, NL (1873)
- [Wai95] **Wainright, J.S.; Wang, J.-T.; Wenig, D., Savinell, R.F., Litt, M.** Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte, J. Electrochem. Soc., Vol. 142 (1995), 7

- [Wan94] **Wang, J.; Savinell, R.F.** Simulation Studies on the Fuel Electrodes of a Methanol Air Polymer Electrolyte Fuel Cell, Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, ECS Proceedings Volume 94-23 (1994), 326-344
- [Wan96] **Wang, J.; Wainright, J.S.; Savinell, R.F.; Litt, M.** A Direct Methanol Fuel Cell using Acid-doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte, J. Appl. Electrochem. 26 (1996), 751
- [Yea61] **Yeager, J.F.** The Electrochemical Soc., Meeting Indianapolis 1961, Extended Abstracts No. 109 (1961)
- [Zel98] **Zelenay, P. ; Thomas, S.C.; Gottesfeld, S.** Direct Methanol Fuel Cells: Recent Progress in Fuel Efficiency, Cell Performance and Performance Stability, The 194th Meeting of the Electrochemical Society Inc., Boston, Vol. 98-2, Nov. (1998)

10 Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	[m ²]
b	spezifische Brennstoffkosten	[DM/l]
Bh	Betriebsstunden	[h]
BN	Brennstoffnutzungsgrad	[%]
c	Konzentration	[%]
C	flächenspez. Investitionskosten eines Wärmeübertragers	[DM/m ²]
c _p	spezifische Wärmekapazität	[J/(molK)]
e	Toleranzwerte	
E	Klemmenspannung	[V]
$\dot{E}$	Exergiestrom	[kW]
EE	Energieeinheiten	
f	Fugazität	
G	freie Gibbs'sche Enthalpie	[kJ/mol]
H	Enthalpie	[kJ/mol]
H _o	Brennwert, oberer Heizwert	[kJ/mol]
H _u	Heizwert, unterer Heizwert	[kJ/mol]
i	Stromdichte	[mA/cm ²]
I	elektrische Stromstärke	[A]
k	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/(m ² K)]
m	Masse	[kg]
M	Molarität, Molanzahl des mit Wasser gemischten Stoffes in einem Liter Gesamtflüssigkeit	
M	Molgewicht	[kg/kmol]
$\dot{n}$	Molenstrom	[mol/s]
p	Druck	[bar]
p _i	Partialdruck	[bar]
P	Leistung	[W] = [J/s]
Q	Wärmeleistung	[kW]
R	elektrischer Widerstand	[Ω] = [V/A]
S	Entropie	[kJ/kmol K]
T	Temperatur	[°C], [K]
T	Zeit	[s]
U	elektrische Spannung	[V]
V	Volumen	[m ³]
W	Arbeit	[kJ]
x	Molanteil der flüssigen Phase	
y	Molanteil der gasförmigen Phase	
Z	Realgasfaktor	
z	Anzahl der übertragenen Elektronen je Brennstoffmolekül	

Griechische Formelzeichen

Δ	Differenz	
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m ² K)]
γ	Aktivitätskoeffizient	
ϕ	Fugazitätskoeffizient	
η	Wirkungsgrad	[%]
η	Dynamische Viskosität	[kg/(ms)]
φ	relative Feuchte	[%]
λ	Luftverhältnis	
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
μ	chemisches Potenzial	
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ζ	exergetischer Wirkungsgrad	[%]

Konstanten

F	Faraday-Konstante	96486 C/mol
R	allgemeine Gaskonstante	8,314 J/(mol K)

Indizes

0	Standardbedingungen
A	Anode
AA	Anodenaustritt
BZ	Brennstoffzelle
c	kritisch
eff	effektiv
el	elektrisch
ges	gesamt
G	gasförmig
irr	irreversibel
K	Kathode
Kat	katalytischer Brenner
ln	logarithmisch
L	flüssig (liquid)
m	mittlere
ox	Oxidation
p	parasitär
perm	Permeation
R	Reaktion
rev	reversibel
s	Sättigung
stöch	stöchiometrisch
th	thermoneutral, thermodynamisch, thermisch

U	Umgebung
V	Verlust
V	Dampf (Vapor)
Z	Zelle

Abkürzungen

BZ	Brennstoffzelle
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle)
EMK	Elektromotorische Kraft
MEA	Membrane Electrolyte Assembly (Membran Elektroden Einheit)
MeOH	Methanol
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (Polymer Elektrolyt Membran-Brennstoffzelle)

11 Anhang

11.1 Tabellen

Komponente i	Molanteile y_i	Massenanteile ξ_i
Stickstoff	0,78084	0,75520
Sauerstoff	0,20948	0,23142
Argon	0,00934	0,01288
Neon	0,00002	0,00001
Kohlendioxid	0,00032	0,00049

Tabelle 11-1: Zusammensetzung trockener Luft nach Baehr [Bae90]

	Anoden-eintritt	Anoden-austritt	Kathoden-Eintritt	Kathoden-austritt
Molenstrom /(kmol/h)	54,33	53,33	19,74	21,24
Temperatur /°C	105,12	110,00	67,55	110,00
Druck /bar	3	3	3	3
Zusammensetzung				
Methanol	0,0184	-	-	-
Wasser	0,9816	0,9812	0,0934	0,228
Wasserstoff	-	-	-	-
Kohlenmonoxid	-	-	-	-
Kohlendioxid	1,56 E-5	0,0188	2,99 E-4	2,78 E-4
Sauerstoff	7,78 E-7	3,57 E-7	0,1899	0,1059
Stickstoff	1,4 E-7	1,42 E-7	0,7079	0,6579
Argon	3,43 E-8	3,49 E-8	8,48 E-3	7,88 E-3

Tabelle 11-2: DMFC-Bilanz [Men98b]

Komponente i		H^f [kJ/mol]	G^f [kJ/mol]	s^f [kJ/molK]
Kohlenmonoxid	CO		-137,17	
Kohlendioxid	CO ₂	-393,51	-394,36	213,74
Wasserstoff	H ₂			
Sauerstoff	O ₂			205,138
Methanol (L)	CH ₃ OH	-200,66	-161,96	126,8
Methanol (V)	CH ₃ OH	-238,66	-166,27	239,81
Wasser (L)	H ₂ O	-241,82	-228,57	69,91
Wasser (V)	H ₂ O	-285,83	-237,13	188,83

Tabelle 11-3: Daten der verwendeten Komponenten [Atk87]

Komponente	Molgewicht (kg/kmol)	Dichte (kg/m ³)	NBP /°C	Bildungs- enthalpie (kJ/kmol)	Freie Bildungs- enthalpie (kJ/kmol)
Kohlenmonoxid	28,011	800,000	-191,50	-110,528	-137,268
Kohlendioxid	44,01	826,185	-78,48	-393,494	-394,410
Wasserstoff	2,016	69,931	-252,80	0	0
Methanol	32,042	795,604	64,70	-200,987	-162,322
Sauerstoff	31,999	1126,378	-182,98	0	0
Wasser	18,015	998,566	100,00	-241,997	-228,796
Argon	39,948	679,330	-185,86	0	0
Neon	20,180	483,523	-246,06	0	0
Stickstoff	28,013	807,313	-195,80	0	0
Ameisensäure	46,026	1225,151	100,56	-378,794	-351,183
Formaldehyd	30,026	756,657	-19,10	-115,974	-110,051
Methylformiat	60,053	980,553	31,80	-361,921	-311,507

Tabelle 11-4: Stoffdaten nach PROII (Quellen: American Institute of Chemical Engineers; Design Institute for Physical Property Data; Atomic Weights of the Elements, J. Phys. Chem. Ref. Data 22(6) (1993), 1571)

Komponente	Azentrischer Faktor	Krit. Temperatur /°C	Krit. Druck/bar	Krit. Volumen (m ³ /kmol)
Kohlenmonoxid	0,0930	-140,20	34,957	0,0931
Kohlendioxid	0,2310	31,04	73,815	0,0940
Wasserstoff	-0,2200	-239,90	12,97	0,0650
Methanol	0,5687	239,43	80,959	0,1180
Sauerstoff	0,0190	-118,40	50,764	0,0764
Wasser	0,3480	374,20	221,192	0,0554
Argon	0,0020	-122,29	48,636	0,0745
Neon	-0,0370	-228,75	26,540	0,0417
Stickstoff	0,0450	-146,90	33,944	0,0901
Ameisensäure	0,4729	307,00	73,866	0,1200
Formaldehyd	0,26487	137,00	67,888	0,1140
Methylformiat	0,26314	214,00	60,795	0,1720

Tabelle 11-5: Stoffdaten nach PROII (Quellen: American Institute of Chemical Engineers; Design Institute for Physical Property Data; Atomic Weights of the Elements, J. Phys. Chem. Ref. Data 22(6) (1993), 1571)

Methanol	
untere Explosionsgrenze	73 g/m ³
obere Explosionsgrenze	530 g/m ³
Zündtemperatur	450 °C
Flammpunkt	11 °C
Dampfgehalt der bei 20 °C gesättigten Luft	164 g/m ³
gesundheitliche Gefahrenklasse	III (Blut- und Blutgefäßgift)

Tabelle 11-6: Eigenschaften von Methanol [Bal70]

	Mewa1	Mewa2	Mewa3	Mewa4	P1	P2	P3
Kohlenmonoxid/(kmol/h)	5,30 E-07	4,24 E-07	4,24 E-07	4,24 E-07	3,73 E-4	3,73 E-4	3,73 E-4
Kohlendioxid/(kmol/h)	0,0246	0,0197	0,0197	0,0197	1,0040	1,0040	1,0089
Wasserstoff/(kmol/h)	1,17 E-16	9,37 E-17	9,37 E-17	9,37 E-17	2,9537	0,0	2,34 E-17
Methanol/(kmol/h)	1,2309	0,9847	0,9847	0,9847	1,37 E-5	1,37 E-5	0,2462
Sauerstoff/(kmol/h)	2,26 E-07	1,81 E-07	1,81 E-07	1,81 E-07	1,72 E-10	1,72 E-10	4,54 E-8
Wasser/(kmol/h)	65,5281	52,4225	52,4225	28,7928	27,8085	27,8085	40,9141
Argon/(kmol/h)	2,71 E-08	2,17 E-08	2,17 E-08	2,17 E-08	0,0	0,0	5,42 E-9
Neon/(kmol/h)	1,20 E-13	9,57 E-14	9,57 E-14	9,57 E-14	0,0	0,0	2,39 E-14
Stickstoff/(kmol/h)	5,11 E-07	4,09 E-07	4,09 E-07	4,09 E-07	0,0	0,0	1,02 E-7
Ameisensäure/(kmol/h)	1,28 E-10	1,03 E-10	1,03 E-10	1,03 E-10	1,2 E-10	1,2 E-10	1,45 E-10
Formaldehyd/(kmol/h)	8,78 E-12	7,03 E-12	7,03 E-12	7,03 E-12	1,84 E-10	1,84 E-10	1,85 E-10
Methylformiat/(kmol/h)	6,23 E-11	4,99 E-11	4,99 E-11	4,99 E-11	7,88 E-10	7,88 E-10	8,00 E-10
Gesamtolenstrom/(kmol/h)	66,7836	53,4269	53,4269	29,7972	31,7666	28,8129	42,1696
Temperatur/°C	90	90	90	90	90	90	90
Druck/bar	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,35
Enthalpiestrom/kW	121,6	97,3	97,3	54,2	78,2	60,0	84,7

	P4	P5	P6	L5	Wasser- perm	Wasser- stoff	Mewa- rest
Kohlenmonoxid/(kmol/h)	6,81 E-11	6,81 E-11	6,81 E-11	1,81 E-16	0,0	0,0	1,06 E-07
Kohlendioxid/(kmol/h)	4,07 E-3	4,07 E-3	4,07 E-3	4,07 E-3	0,0	0,0	4,93 E-03
Wasserstoff/(kmol/h)	9,46 E-10	9,46 E-10	9,46 E-10	2,02 E-15	0,0	2,9537	2,34 E-17
Methanol/(kmol/h)	5,95 E-11	5,95 E-11	5,95 E-11	1,66 E-12	0,0	0,0	0,2462
Sauerstoff/(kmol/h)	1,1081	1,1081	1,1081	2,5850	0,0	0,0	4,52 E-08
Wasser/(kmol/h)	3,9518	3,9518	27,5815	0,9981	23,6297	0,0	13,1056
Argon/(kmol/h)	0,1154	0,1154	0,1154	0,1154	0,0	0,0	5,42 E-09
Neon/(kmol/h)	2,47 E-4	2,47 E-4	2,47 E-4	2,47 E-4	0,0	0,0	2,39 E-14
Stickstoff/(kmol/h)	9,6344	9,6344	9,6344	9,6344	0,0	0,0	1,02 E-07
Ameisensäure/(kmol/h)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,57 E-11
Formaldehyd/(kmol/h)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,76 E-12
Methylformiat/(kmol/h)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,25 E-11
Gesamtolenstrom/(kmol/h)	14,8140	14,8140	38,4437	13,3371	2,9537	2,9537	66,7836
Temperatur/°C	90	90	90	57,5	90	90	90
Druck/bar	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,40
Enthalpiestrom/kW	55,6	55,6	107,2	14,4	43,2	3,96	24,3

Tabelle 11-7: Stoffstromdaten zur Abbildung 4-1 (Betriebsbedingungen: $U_{BZ} = 450 \text{ mV}$, $T_{BZ} = 90 \text{ °C}$, $p_{BZ} = 2,4 \text{ bar}$, $\lambda = 1,75$, $\dot{n}_{\text{Methanol},BZ} = 1 \text{ kmol/h}$, 1 M Methanol , $H_{2O_{perm}}/H^+ = 4$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

Komponente i	spezifische isobare Wärmekapazität/(kJ/kg K)
Kohlenmonoxid	1,0404
Kohlendioxid	0,8432
Wasserstoff	14,298
Sauerstoff	0,91738
Methanol (L)	2,55
Methanol (V)	1,370
Wasser (L)	4,179
Wasser (V)	1,8638
Stickstoff	1,0397

Tabelle 11-8: Spezifische Wärmekapazitäten [Bae90]

	DMFC/GB			DMFC/LR		
η / %	39,12			37,98		
ζ / %	34,86			33,84		
$\dot{E}_{\text{Brennstoff}}$ / kW	209,28			210,60		
	P/kW	Q/kW	$\dot{E}_v$ /kW ($\Delta\zeta$ / %)	P/kW	Q/kW	$\dot{E}_v$ /kW ($\Delta\zeta$ / %)
DMFC	80,38	96,55	93,73 (44,64)	78,71	40,00	96,50 (45,82)
Verdichter	-9,71	-	3,17 (1,51)	-9,49	-	3,10 (1,47)
Turbine	2,30	-	1,54 (0,74)	2,06	-	1,51 (0,72)
Mischer M1	-	-	1,36 (0,65)	-	-	2,75 (1,30)
Mischer M2	-	-	2,41 (1,15)	-	-	2,39 (1,14)
Quenchkühler	-	-	0,72 (0,34)	-	-	0,70 (0,33)
Umwälztank	-	-	-	-	-	0,46 (0,22)
K1	-	34,5	6,43 (3,07)	-	6,17	0,78 (0,37)
K2	-	44,7	5,04 (2,41)	-	78,6	10,6 (5,03)
WT1	-	5,49	0,70 (0,34)	-	-	-
WT2	-	11,2	0,69 (0,33)	-	5,77	0,69 (0,33)
WT3	-	0,97	0,27 (0,13)	-	5,53	1,06 (0,50)
WT4	-	57,9	1,78 (0,85)	-	-	-
Luftkühler	-	38,7	4,55 (2,17)	-	40,00	6,32 (3,00)
Kat. Brenner	-	-	3,27 (1,56)	-	-	4,58 (2,18)

Tabelle 11-9: Vergleich der beiden unterschiedlichen DMFC-Betriebsweisen (gasförmig/flüssig) (Systembetriebsbedingungen: $p_{BZ} = 1,75$ bar, $\lambda = 2$, $T_{Kat} = 200$ °C, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation; DMFC/GB: $T_{BZ} = 130$ °C, $x_{\text{Methanol}} = 0,2$, $H_2O_{\text{perm}}/H^+ = 0$; DMFC/LR: $T_{BZ} = 85$ °C, 1 M Methanol, $H_2O_{\text{perm}}/H^+ = 4$)

	LR		LM1		LM3		LM3b		LM5	
$\eta / \%$	37,98		39,41		36,90		37,36		38,50	
$\zeta / \%$	33,84		35,12		32,88		33,30		34,31	
$\dot{E}_{\text{Brennstoff}}$	236,39 kW		227,78 kW		243,27 kW		240,27 kW		233,20 kW	
P_{brutto}	88,35 kW		88,95 kW		88,15 kW		87,85 kW		88,38 kW	
	$\dot{E}_v / \text{kW}$	Q / kW	$\dot{E}_v / \text{kW}$	Q / kW	$\dot{E}_v / \text{kW}$	Q / kW	$\dot{E}_v / \text{kW}$	Q / kW	$\dot{E}_v / \text{kW}$	Q / kW
K1	0,88	6,93	0,87	6,88	0,87	6,84	-	-	-	-
K2	11,90	88,22	11,97	89,01	13,18	94,72	12,11	80,23	12,19	80,61
WT2	0,78	6,48	0,79	6,53	-	-	-	-	-	-
WT3	1,19	6,21	1,21	6,21	1,16	6,05	0,94	4,45	0,95	4,44
WT4	-	-	0,36	8,97	-	-	-	-	1,23	7,56

Tabelle 11-10: Vergleich der Schaltungsvarianten (Auslegungsfall: $P_{\text{netto}}=80 \text{ kW}$, Systembetriebsbedingungen: $p_{\text{BZ}} = 1,75 \text{ bar}$, $T_{\text{BZ}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 M Methanol , $H_2O_{\text{perm}}/H^+ = 4$, $\lambda = 2$, $T_{\text{Kat}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation)

	LR		LM1		LM3		LM3b		LM5	
	$\Delta T_{\text{in}} / \text{K}$	$Q / \Delta T_{\text{in}} / (\text{kW/K})$	$\Delta T_{\text{in}} / \text{K}$	$Q / \Delta T_{\text{in}} / (\text{kW/K})$	$\Delta T_{\text{in}} / \text{K}$	$Q / \Delta T_{\text{in}} / (\text{kW/K})$	$\Delta T_{\text{in}} / \text{K}$	$Q / \Delta T_{\text{in}} / (\text{kW/K})$	$\Delta T_{\text{in}} / \text{K}$	$Q / \Delta T_{\text{in}} / (\text{kW/K})$
K1	29,4	236	28,9	238	29,4	233	-	-	-	-
K2	28,2	3126	28,2	3153	28,3	3353	45,3	1772	45,3	1781
WT2	20,4	317	20,5	319	-	-	-	-	-	-
WT3	92,2	67	92,2	67	93,0	65	100,5	44	101,0	44
WT4	-	-	5,8	1539	-	-	-	-	63,0	120

Tabelle 11-11: Charakteristische Daten für die Systemwärmeübertrager

11.2 Thermodynamische Methoden

Bei der Modellierung eines DMFC-Systems müssen mehrere verschiedene Wechsel der Aggregatzustände und Gemischzusammensetzungen berücksichtigt werden. Je nach Problemstellung muss bei den Berechnungen eine thermodynamische Methode ausgewählt werden, die eine möglichst genaue Abbildung gewährleistet. Bei verfahrenstechnischen Apparaten, bei denen eine oder mehrere Komponenten aus einer Phase in eine andere überführt werden, wie z. B. bei thermischen Trennverfahren, ist die Kenntnis der Lage des Phasengleichgewichtes von großer Bedeutung.

Das verwendete Simulationsprogramm stellt zahlreiche Methoden-Sets zur Verfügung, mit denen die Stoffdaten berechnet werden können. Um eine Entscheidung treffen zu können, welche Methode sich für ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-System am besten eignet, wurden beispielhaft für mehrere typische Gemischzustände Literaturdaten mit den Berechnungsergebnissen verschiedener Methoden-Sets verglichen. Es wurde u. a. das Phasengleichgewicht Methanol/Wasser bei unterschiedlichen Drücken, die Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol und die Löslichkeit von Stickstoff in Methanol-/Wassergemischen untersucht. Zudem wurde die spezifische Wärmekapazität für den Reinstoff Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur mit den verschiedenen Methoden berechnet und die Ergebnisse mit experimentell ermittelten Werten aus der Literatur verglichen. Ziel dieser Untersuchung ist die Auswahl einer geeigneten thermodynamischen Methode, mit der die betrachteten DMFC-Systeme möglichst genau abgebildet werden können.

11.2.1 Grundlagen

Bei reinen Stoffen hängt im Verdampfungsgleichgewicht die Siedetemperatur eindeutig vom Druck ab. Für die meisten Reinstoffe existieren experimentell ermittelte Dampfdruckwerte. Zudem lassen sie sich durch verschiedene Korrelationsgleichungen wie z. B. die Antoine-Gleichung relativ gut beschreiben [Hol88]:

$$\ln(p_D / \text{kPa}) = A - \frac{B}{((T/K) - C)}$$

Koeffizienten für Methanol: $A = 16,6228$, $B = 3657,6$, $C = 32,976$

Das thermodynamische Gleichgewicht eines Mehrstoffsystems ist durch den Druck, die Temperatur und die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in den verschiedenen Phasen festgelegt. Betrachtet man ein Gemisch mit N Komponenten, das in π Phasen vorliegt, lassen sich mit Hilfe der Gibbs'schen Phasenregel die Anzahl der Freiheitsgrade F berechnen, die den Gleichgewichtszustand ohne Berücksichtigung einer chemischen Reaktion eindeutig bestimmen [VDI84]:

$$F = N - \pi + 2 \quad (11-1)$$

Die Beschreibung des Gleichgewichts basiert auf den Sätzen der Thermodynamik und kann durch eine Fundamentalgleichung, wie z. B. die der Gibbs'schen Enthalpie, erfolgen:

$$G = G(T, p, x_i, y_i) = H - T \cdot s \quad (11-2)$$

mit: $i = 1, \dots, N$

Mit Hilfe der Gibbs'schen Enthalpie können die chemischen Potenziale μ_i der Systemkomponenten bestimmt werden:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (11-3)$$

Im Phasengleichgewicht eines Mehrkomponentensystems gilt neben der Temperatur- und der Druckgleichheit der einzelnen Phasen $\alpha, \beta, \dots, \pi$ folgende Bedingung:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots = \mu^\pi \quad (11-4)$$

Um reale Zustände von Mehrkomponentensystemen genau beschreiben zu können, wurde von Lewis die Fugazität f eingeführt. Die Fugazität ist ein korrigierter Druck. Bei reinen idealen Gasen sind Fugazität und Druck identisch, in realen Gasgemischen ist die Fugazität in erster Näherung gleich dem Partialdruck. Mit der folgenden Gleichung nach [Eng90]:

$$\mu_i - \mu_i^0 = R T \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (11-5)$$

und Gleichung 11-4 folgt, dass im Dampf-/Flüssigkeitsgleichgewicht die unterschiedlichen Komponenten i von Mehrstoffsystemen auch gleiche Fugazitäten f in den beiden Phasen aufweisen müssen (L: liquid, V: vapor):

$$f_i^L = f_i^V \quad (11-6)$$

Gleichung 11-6 ist der Ausgangspunkt für fast alle Gleichgewichtsberechnungen für Dampf-/Flüssigkeitssysteme. Die Fugazitätswerte müssen dazu mit den Gemischkomponenten in Beziehung gebracht werden. Die Fugazität einer Komponente in einem Gemisch ist abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Mischungszusammensetzung [Goo87]. Einflüsse durch elektrische oder magnetische Felder oder Oberflächenkräfte sollen vernachlässigt werden.

Zur Beschreibung der Lage des Phasengleichgewichts lässt sich ein k -Wert definieren als Verhältnis der Konzentration einer Komponente i in der Dampfphase y_i zu der in der flüssigen Phase x_i :

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (11-7)$$

Für Flüssig-/Flüssiggleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen I und II gilt analog:

$$k_{Di} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad (11-8)$$

Zur Beschreibung der Dampfphase wird der Fugazitätskoeffizient Φ_i eingeführt, um f_i^V mit den oben genannten Einflussgrößen zu verbinden.

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i p} \quad (11-9)$$

$y_i p$: Partialdruck der Komponente i

Die Fugazität einer Komponente i in der Flüssigphase wird durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i^L mit der Flüssigkeitszusammensetzung in Beziehung gebracht. Er beschreibt die Abweichung der realen Flüssigkeit von einer idealen Mischung.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^{oL}} \quad (11-10)$$

f_i^{oL} : Standardfugazität der reinen flüssigen Phase

$a_i = \frac{p_i}{p_i^s}$: Aktivität

p_i : Partialdampfdruck der Komponente i in der Lösung

p_i^s : Sättigungsdruck der reinen Komponente

Aus Gleichung 11-10 folgt, dass zur Bestimmung der Fugazität der Komponente i in der flüssigen Phase neben dem Aktivitätskoeffizienten der Flüssigkeit γ_i^L auch die Standardfugazität der reinen Komponente i erforderlich ist:

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i f_i^{oL} \quad (11-11)$$

Verhält sich die Dampfphase eines Systems ideal, so gilt $\Phi_i = 1$. Damit ergibt sich aus Gleichung 11-9:

$$f_i^V = y_i p \quad (11-12)$$

Mit den Gleichungen 11-7 und 11-9 gilt im Dampf-Flüssigkeit-Phasengleichgewicht:

$$k_i = \frac{\gamma_i^L f_i^{oL}}{p \Phi_i^V} \quad (11-13)$$

Die notwendige Berechnung der Fugazitäten der flüssigen Reinstoffe bei der Temperatur T und dem Druck p erfordert die Kenntnis von zwei thermodynamischen Eigenschaften, nämlich dem Sättigungsdruck, der nur von der Temperatur abhängt, und der Flüssigkeitsdichte, die hauptsächlich von der Temperatur und nur in geringem Maße vom Druck abhängt:

$$f_i^L(T, p, x_i = 1) = p_i^s(T) \phi_i^s(T) \exp \int_{p^s}^p \frac{v_i^L(T, p)}{RT} dp \quad (11-14)$$

v_i^L : molares Flüssigkeitsvolumen (Molekulargewicht/Dichte)

Bei Flüssigkeiten mit nahezu druckunabhängigem Volumen kann die Gleichung wie folgt vereinfacht werden:

$$f_i^{0L}(T, p, x_i = 1) = p_i^s(T) \phi_i^s(T) \exp \left[\frac{(p - p_i^s) v_i^L}{RT} \right] \quad (11-15)$$

Der Exponentialterm wird auch Poynting-Faktor genannt und kann bei niedrigen Drücken vernachlässigt werden. Für k ergibt sich dann folgende Gleichung [PRO94]:

$$k_i = \frac{\gamma_i^L \Phi_i^s p_i^s}{p \Phi_i^V} \quad (11-16)$$

Bei sehr niedrigen Drücken kann beispielsweise davon ausgegangen werden, dass sich alle Gase annähernd ideal verhalten [Rei87]. Für ideale oder nahezu ideale Flüssigkeiten, wie sie z. B. bei großer Ähnlichkeit der Komponenten in der flüssigen Phase vorliegen, kann der Aktivitätskoeffizient aller Komponenten vernachlässigt werden, d. h. $\gamma_i = 1$. Daraus folgt mit Gleichung 11-10:

$$f_i^L = x_i f_i^{0L} = x_i p_i^s \quad (11-17)$$

Mit dem Zusammenhang aus Gleichung 11-6 erhält man dann das **Raoult'sche Gesetz** [Rei87]:

$$x_i p_i^s = y_i p = p_i \quad (11-18)$$

Es beschreibt den Zusammenhang zwischen den Partialdampfdrücken der Komponenten eines Systems p_i und der Zusammensetzung in der Flüssigkeitsphase. Wenn das Raoult'sche Gesetz gilt, hängt bei einem Binärsystem der Gesamtdampfdruck bei konstanter Temperatur linear von der Zusammensetzung ab.

Das Methanol-/Wassergemisch ist ein System mit nicht allzu großem Siedepunktsunterschied der beiden Komponenten. Dennoch geht bei der Verdampfung des Gemisches aufgrund der niedrigeren Siedetemperatur von Methanol zuerst Methanol überproportional in die Gasphase über. Das Wasser reichert sich dabei in der flüssigen Phase an. Vereinfachend wird oft davon ausgegangen, dass in realen Systemen eine fast reine Komponente, also das Lösungsmittel, nahezu dem Raoult'schen Gesetz gehorcht. Der Dampfdruck p_B der gelösten Substanz, die nur

in geringen Konzentrationen vorhanden ist, ist dann zwar ebenfalls proportional zum Molbruch, allerdings mit einer Proportionalitätskonstante K_B , die die Dimension eines Druckes hat. Diesen Zusammenhang nennt man das **Henry'sche Gesetz** [Atk87]:

$$p_B = x_B \cdot K_B \quad (11-19)$$

Mischungen, die so verdünnt sind, dass die gelöste Substanz das Henry'sche Gesetz erfüllt, werden als ideal verdünnte Lösungen bezeichnet.

11.2.2 Beschreibung der thermodynamischen Methode

Zur Lösung des Phasengleichgewichtsproblems bei realen Mehrkomponentensystemen gibt es entweder die Möglichkeit, mit Hilfe einer Zustandsgleichung die Fugazitätskoeffizienten Φ_i für beide Phasen zu berechnen, oder die Zustandsgleichung wird nur zur Berechnung der Fugazität der Dampfphase herangezogen, und zur Berechnung der Fugazität der flüssigen Phase wird eine Methode verwendet, die auf der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten basiert (g^E -Modelle) [Pra79].

Aufgrund der Unterschiede der beiden Ansätze ergeben sich prinzipielle Vor- und Nachteile, die in Tabelle 11-12 zusammengefasst sind.

Methoden	Vorteile	Nachteile
Zustandsgleichungen	Kein Standardzustand erforderlich Es werden nur p, v, T-Daten benötigt Das Korrespondenzprinzip kann leicht benutzt werden Anwendbar in der Nähe des kritischen Punktes	Keine wirklich gute Zustandsgleichung für den gesamten Dichtebereich vorhanden Starker Einfluss der Mischungsregel Anwendung auf polare oder große Moleküle oder Elektrolyte bereitet Schwierigkeiten
g^E -Modelle	Einfache Modelle ergeben oft gute Resultate Temperaturabhängigkeit in der Standardfugazität und nicht im Aktivitätskoeffizienten enthalten Anwendbar auf die unterschiedlichsten Mischungen, einschließlich Polymere und Elektrolyte	Benötigt bei hohem Druck eine unabhängige Methode zur Berechnung des partiellen Molvolumens in der flüssigen Phase Schwierig anwendbar auf Mischungen mit überkritischen Komponenten Schwierig anwendbar in der Nähe des kritischen Punktes

Tabelle 11-12: Vergleich der beiden Methoden zur Berechnung des Phasengleichgewichts [Pra79]

Gewöhnlich sind mehrere Methoden zur Beschreibung eines verfahrenstechnischen Prozesses geeignet. Es soll eine Methode festgelegt werden, die am besten das gesamte Prozessfließbild beschreibt, d. h. die am genauesten die Realität wiedergibt. Dazu ist es nötig, experimentell ermittelte Daten mit Berechnungsergebnissen zu vergleichen.

11.2.3 Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen zur Berechnung von Phasengleichgewichten sind für große Temperatur- und Druckbereiche verwendbar. Sie sind ebenso zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften, wie beispielsweise der Enthalpie oder der Entropie eines Systems, geeignet.

Der k -Wert aus Gleichung 11-7 berechnet sich nur aus den Fugazitätskoeffizienten der jeweiligen Phasen:

$$k_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad (11-20)$$

Alle Berechnungsansätze zur Ermittlung der jeweiligen Fugazitätskoeffizienten beziehen sich auf die ideale Gasgleichung:

$$v = \frac{RT}{p} \quad (11-21)$$

Abweichungen vom Idealen-Gas-Zustand werden durch die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten bestimmt. Zur Beschreibung des realen Verhaltens wird der Realgasfaktor z bzw. Kompressibilitätsfaktor eingeführt:

$$z = \frac{pv}{RT} \quad (11-22)$$

Zur Zeit gibt es eine Vielzahl von Zustandsgleichungen für begrenzte Anwendungsgebiete. Eine allgemeingültige Zustandsgleichung gibt es nicht, sie muss je nach Problemstellung ausgewählt werden. Sie können in zwei Klassen unterteilt werden; in die volumenexpliziten und die druckexpliziten Zustandsgleichungen. Bei volumenexpliziten Zustandsgleichungen ist das Molvolumen v eine explizite Funktion der Temperatur T , des Druckes p und der Konzentration ξ . Es gilt für den Fugazitätskoeffizienten Φ_i folgender Zusammenhang [Pra79]:

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (11-23)$$

Bei druckexpliziten Zustandsgleichungen ist der Druck eine explizite Funktion der Temperatur T , des Molvolumens v und der Zusammensetzung ξ . Es gilt:

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,v,n} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln z \quad (11-24)$$

Die **Virialzustandsgleichung** ist neben der van der Waals'schen Zustandsgleichung einer der wenigen Ansätze mit theoretischem Hintergrund. Sie basiert auf einer Reihenentwicklung und kann mit Hilfe der statistischen Thermodynamik hergeleitet werden.

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

Die Virialkoeffizienten $B, C, D, \dots$ sind bei Reinstoffen nur temperaturabhängig, bei Gemischen hängen sie zusätzlich noch von der Zusammensetzung ab und können beispielsweise aus

p,V,T-Messwerten oder Potenzialfunktionen ermittelt werden [Har87]. Sie repräsentieren die Wechselwirkungen der Moleküle.

Aus einer großen Zahl weiterer Zustandsgleichungen werden nur die näher beschrieben, mit denen auch eigene Berechnungen durchgeführt werden sollen.

Van der Waals'sche Gleichung

Die van der Waals'sche Gleichung [Waa1873] ist die Grundlage der halbempirischen Zustandsgleichungen:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2}$$

mit: a,b van der Waals'sche Konstanten

Bei allen Modifikationen wird davon ausgegangen, dass sich der Kompressibilitätskoeffizient z aus zwei Effekten zusammensetzt, die durch die Abstoßung und die Anziehung (attraktive Wechselwirkungen) der Moleküle verursacht werden.

Redlich-Kwong

Grundlage vieler Zustandsgleichungen ist die **Redlich-Kwong**-Zustandsgleichung [Red49]. Sie ist wiederum eine Modifikation der van der Waals'schen Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + bv}$$

Bei Kenntnis des kritischen Punktes einer Substanz lassen sich die beiden stoffspezifischen Konstanten sofort berechnen. Aus den Koeffizienten der Reinstoffe lassen sich mit Hilfe von Mischungsregeln die entsprechenden Gemischparameter herleiten. Trotz ihrer Einfachheit ist die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung in vielen Fällen, z. B. bei Gemischen von nicht polaren Stoffen, sehr genau und dient als Grundlage weiterer Modifikationsansätze.

Peng-Robinson

Auch die Zustandsgleichung von Peng-Robinson [Pen76] baut auf dem van der Waals-Ansatz auf:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Bei den oben beschriebenen Ansätzen ist der Koeffizient temperaturabhängig und kann wie folgt zerlegt werden [PRO94]:

$$a(T) = \alpha(T) a(T_k)$$

$\alpha(T)$ ist eine temperaturabhängige Funktion, die die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen berücksichtigt. Für die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung kann $\alpha(T)$ beispielsweise nach folgender Gleichung berechnet werden [PRO94]:

$$\alpha(T) = T_r^{-0,5}$$

Soave-Redlich-Kwong

Eine wichtige und häufig angewandte Modifikation der Redlich-Kwong-Gleichung ist die von Soave [Soa72].

$$\alpha(T) = \left[1 + C_1 (1 - T_r^{0,5}) \right]^2$$

mit: $C_1 = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$

und der reduzierten Temperatur:

$$T_r = \frac{T}{T_k}$$

Der azentrische Faktor ω ist über Dampfdruckmessungen in der Nähe der Siedetemperaturen leicht zugänglich.

11.2.4 Mischungsregeln

Um die Genauigkeit von berechneten Phasengleichgewichtsdaten mit kubischen Zustandsgleichungen noch zu verbessern, kann eine geeignete Mischungsregel zur Ermittlung der Parameter a und b verwendet werden [PRO94]. Die ursprüngliche Regel wurde von dem van der Waals-Modell für Reinstoffe abgeleitet:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$\text{mit: } a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

und den binären Wechselwirkungsparametern: $k_{ij} = k_{ji}$

Soave-Redlich-Kwong Panagiotopoulos-Reid (SRKP)

Die Modifikation der SRK-Zustandsgleichung von Panagiotopoulos-Reid [Pan86] verwendet eine asymmetrische Mischungsregel und ermöglicht dadurch die Berechnung von Wechselwirkungen binärer Systeme mit polaren und nicht-polaren Komponenten.

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \left\{ (1 - k_{ij}) + (k_{ij} - k_{ji}) x_i \right\} \quad \text{mit: } k_{ij} \neq k_{ji}$$

SRKM

Die modifizierte Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong Panagiotopoulos-Reid mit einer Mischungsregel von Harvey und Prausnitz verspricht bessere Ergebnisse für Mehrkomponentensysteme [Har89]:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \left\{ (1 - k_{ij}) + (k_{ij} - k_{ji}) \left(x_i / x_i + x_j \right)^{c_{ij}} \right\}$$

Für Binärsysteme gilt $C_{12}=1$.

SRKS (Simsci)

Eine weitere modifizierte Mischungsregel wurde von Twu et al. [Twu91] vorgeschlagen. Für binäre Systeme gilt beispielsweise:

$$a_{12} = (a_1 a_2)^{1/2} \left\{ 1 - k_{12} + \left(H_{12} G_{12} x_2^2 / x_1 \right) + G_{12} x_2 \right\}$$

mit: $H_{12} = k_{21} - k_{12}$

und: $G_{12} = \exp(-\beta_{12} H_{12})$

11.2.5 Allgemeine Berechnungsmethoden

Neben den analytischen Zustandsgleichungen existieren auch Gleichungen, die auf dem Korrespondenzprinzip beruhen. Hierbei werden die p , v , T -Daten einer Referenzsubstanz verwendet. Der Kompressibilitätsfaktor und andere thermodynamische Funktionen können bei unpolaren oder schwach polaren Verbindungen mit Hilfe der reduzierten Temperatur, dem reduzierten Druck und dem azentrischen Faktor berechnet werden. Eine sehr bekannte Methode des Drei-Parameter-Korrespondenzprinzips ist die von Lee und Kessler [Pra79].

API Methode

Die API Methode wird eingesetzt zur Berechnung von Flüssigkeitsdichten und liefert für die meisten Kohlenwasserstoffverbindungen zufriedenstellende Ergebnisse, vorausgesetzt die betrachteten Temperaturen liegen unter der kritischen Temperatur [PRO94]. Referenzgröße ist die Dichte bei einer Temperatur von 60 °F (15,55 °C). C_{act} und C_{60} sind Korrekturfaktoren, die für die meisten Komponenten tabelliert sind [API78].

$$\rho_{act}^L = \rho_{60}^L \left(C_{act} / C_{60} \right)$$

11.2.6 g^E -Modelle

Ziel der g^E -Modelle (auch Flüssigkeit-Aktivitätskoeffizient-Methode) ist eine möglichst einfache und genaue Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten eines Gemisches, um mit dessen Hilfe die Fugazität der flüssigen Phase berechnen zu können. Die Dampfphase wird über die Fugazitätskoeffizienten bestimmt.

Da beide Berechnungsansätze für die flüssige und die dampfförmige Phase grundsätzlich verschieden sind, kommt es zu Problemen bei Betrachtungen im kritischen Bereich, in dem die beiden Phasen nicht mehr unterscheidbar sind. Für dieses Gebiet sind Methoden, die auf Zustandsgleichungen basieren, eher zu empfehlen.

Die molare freie Exzessenthalpie g^E ist der Anteil der Gibbs'schen Enthalpie, der durch die Nichtidealität hervorgerufen wird [Bel85] und beschreibt die Verschiedenartigkeit der Wechselwirkungen zwischen gleichen und verschiedenen Molekülen. Sie berechnet sich wie folgt:

$$g^E = \sum_{i=1}^k x_i \bar{g}_i^E = \sum_{i=1}^k x_i RT \ln \gamma_i \quad (11-25)$$

Da die Standardfugazität eines beliebigen Standardzustandes verwendet werden kann, muss beachtet werden, dass ein angegebener Wert eines Aktivitätskoeffizienten immer nur dann Sinn hat, wenn der Standardzustand genau definiert ist. Einige leistungsfähige Gleichungen zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten sollen nachfolgend beschrieben werden.

Margules-Gleichung

Margules stellte 1895 die älteste empirische Beziehung zur Ermittlung der flüssigen Aktivitätskoeffizienten auf [Mar1895].

$$\frac{g^E}{RT} = A \cdot x_1 \cdot x_2$$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 (A_{12} + A_{21} (x_1 - x_2))$$

Van Laar-Gleichung

Ein anderer älterer Ansatz, der auch heute noch häufig verwendet wird, ist die van Laar-Gleichung [Laa10]:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot A_{12}}{x_1 (A_{12} / A_{21}) + x_2}$$

Wilson

Zur Beschreibung des realen Verhaltens von Flüssigkeitsgemischen entwickelte Wilson 1964 ein Modell der lokalen Zusammensetzung, das die sogenannten Nahwechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen berücksichtigt [Bel85].

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten wird hiermit recht gut beschrieben. Der Ansatz eignet sich allerdings nicht für die Beschreibung von Mischphasen mit Mischungslücke.

NRTL (Non random two liquid)

Der von Prausnitz und Renon entwickelte NRTL-Ansatz baut auf dem Wilson-Modell auf und gilt als der leistungsfähigste "local composition"-Ansatz [Bel85].

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l G_{li} x_l}$$

$$\text{mit: } \tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{RT}$$

$$\text{und: } G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

UNIQUAC

Abrams und Prausnitz entwickelten zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten 1975 die UNIQUAC-Methode (UNIversal QUAsi-Chemical), die auch Gruppenbeitragsmethode genannt wird [Abr75]. Sie ist ein leistungsfähiger Ansatz für die Beschreibung von Systemen mit Mischungslücke. Die Gibbs'sche Enthalpie wird unterteilt in einen kombinatorischen und einen energetischen (residuellen) Term:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)^C + \left(\frac{g^E}{RT} \right)^R$$

Entsprechend können auch die Aktivitätskoeffizienten aufgespalten werden:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

Die beiden Summanden beschreiben die Nichtidealität der flüssigen Phase und die energetischen Gruppenwechselwirkungseffekte. Der kombinatorische Term $\ln \gamma_i$ berücksichtigt dabei die Unterschiede in Molekülgestalt und -form und die Beiträge der Exzessentropie s^E . Er lässt sich aus den relativen van der Waals'schen Größen der Reinstoffe berechnen:

$$\ln \gamma_i^c = 1 - \frac{\phi_i}{x_i} + \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left\{ 1 - \frac{\phi_i}{\vartheta_i} + \ln \left(\frac{\phi_i}{\vartheta_i} \right) \right\}$$

mit dem Volumenanteil:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

und dem Oberflächenanteil:

$$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

und: $z = 10$ (angenommene Koordinationszahl)

Die Werte für die relative van der Waals'sche Oberfläche q_i und das Volumen r_i , die aus Molekülgröße und -aufbau ermittelt werden können, sind z. B. bei [Gme91] tabelliert.

Der residuelle Anteil $\ln \gamma_i^R$ berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, d. h. die Exzessenthalpien:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \left(\sum_j \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_k \vartheta_k \tau_{kj}} \right)$$

$$\text{mit: } \tau_{ij} = \exp \left(-\frac{a_{ij}}{T} \right)$$

Zusätzlich müssen die Wechselwirkungsparameter a_{ij} und a_{ji} ermittelt werden, z. B. mit Hilfe von Phasengleichgewichtsmessungen. Da $a_{ii} = a_{jj} = 0$, besitzt ein Zweikomponentensystem zwei anpassbare Parameter, die aufgrund experimenteller Informationen bestimmt werden können.

11.2.7 Kombination einer Zustandsgleichung mit einem g^E -Modell

Um das Phasenverhalten komplizierter Gemische aus stark nicht-idealen Stoffe beschreiben zu können, kann auch die Mischungsregel einer Zustandsgleichung mit einer g^E -Gleichung kombiniert werden.

SRKH

Eine Modifikation der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung von Huron-Vidal kombiniert den NRTL-Ansatz mit der SRK-Methode [Hur79]. Die Mischungsregel lautet:

$$a = b \left\{ \sum (a_i x_i / b_i) - g_{\infty}^E / \ln(2) \right\} \ln(2)$$

Die Gibbs'sche freie Enthalpie wird mit der NRTL-Methode berechnet:

$$g_{\infty}^E = \sum_i x_i \left(\sum_j x_j G_{ji} c_{ji} \right) / \sum_k x_k G_{ki}$$

11.2.8 Spezielle SimSci-Methoden

Das Programm PRO/II stellt für spezielle industrielle Anwendungen thermodynamische Methoden zur Verfügung, die sich aus bekannten Methoden zusammensetzen.

Die **Alcohol-Methode** erscheint für die betrachtete Anwendung attraktiv. Die Dampfenthalpie und -dichte sowie die Entropie für die dampfförmige und flüssige Phase werden mit der SRKM-Methode, die Phasengleichgewichte mit NRTL berechnet. Der empfohlene Temperaturbereich ist allerdings stark eingegrenzt und liegt für Alkohol/Wasser zwischen 50 und 110 °C, für die anderen Komponenten zwischen 65 und 110 °C [PRO94].

11.2.9 Auswahl einer geeigneten thermodynamischen Methode

Das Programm PRO/II stellt u. a. die in Kapitel 11.2 beschriebenen thermodynamischen Methoden zur Verfügung, um Stoffeigenschaften zu berechnen. Basis für alle berechneten Stoffdaten sind die k-Werte für die Dampf/Flüssigkeit- bzw. Dampf/Flüssigkeit/Flüssigkeit-Gleichgewichte (VLLE), die Enthalpie für die flüssige und die dampfförmige Phase (H^L , H^V), die Dichten ρ^L und ρ^V , die Fugazität für die dampfförmige Phase f_i^V (nicht bei Verwendung einer Zustandsgleichung) und schließlich die Entropien S^L und S^V . Es können sogenannte Thermo-Sets ausgewählt werden, die bestimmte Kombinationen von Methoden vorgeben. Jede Methode kann modifiziert oder mit anderen Methoden kombiniert werden. Es können auch zusätzlich benutzerdefinierte Methoden hinzugefügt werden.

Thermo-Set	Ideal	g^E -Modell (Wilson, NRTL, UNI- QUAC..)	ZGL (SRK, SRKM, SRKS, PR..)	Alcohol
k (VLE)	ideal	g^E -Modell	ZGL	Alcohol
k (VLLE)	none	g^E -Modell	ZGL	Alcohol
H^L	ideal	ideal	ZGL	ideal
H^V	ideal	ideal	ZGL	SRKM
ρ^L	ideal	ideal	API	ideal
ρ^V	ideal	ideal	ZGL	SRKM
f_i^V (Fugazität)	-	ideal	-	ideal
S^L	ideal	none	ZGL	SRKM
S^V	ideal	none	ZGL	SRKM

Tabelle 11-13: Defintion der Thermo-Sets des Programms PRO/II

PRO/II bietet zwei Methoden zur Enthalpieberechnung an, zwischen denen man sich als Anwender entschließen muss. Entweder erfolgt die Berechnung mit Hilfe einer mathematischen Korrelation, anwählbar mit IDEAL, oder es wird streng eine thermodynamische Zustandsgleichung verwendet (z. B. SRK oder PR).

$$H^V(T) = H^L(T) + \Delta H^V(T)$$

$$H^V(T) = H_{\text{ideal}}(T) + \delta H^V(T)$$

$$H^L(T) = H_{\text{ideal}}(T) + \delta H^L(T)$$

$$\Delta H^V(T) = H^V(T) - H^L(T)$$

H^L und ΔH^V werden der PRO/II-Datenbank entnommen oder können vom Benutzer vorgegeben werden. H_{ideal} wird über die ideale Gasgleichung berechnet oder angegeben. δH^V und δH^L werden mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnet und berücksichtigen den Korrekturterm zwischen idealer und realer Gaskurve. Der Begriff IDEAL deutet nicht unbedingt auf die Anwendung der idealen Gasgleichung hin und sollte eher mit einfache mathematische Korrelation übersetzt werden [PRO94].

Die Vorgehensweise zur Ermittlung von Entropie und Dichte ist nahezu analog. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Entropieberechnung noch stärker eingeschränkt ist, d. h. nicht alle Methoden, die das Programmpaket PRO/II zur Verfügung stellt, eignen sich zur Berechnung der Entropie. Dies führt entweder zu einem Wechsel der Methode speziell zur Entropieberechnung oder zum kompletten Ausschluss des entsprechenden Thermo-Sets, da bei der Berechnung von Exergieverlusten wie auch bei der Verwendung der Elemente Verdichter, Turbine und Gibbs-Reaktor die Entropieberechnung erforderlich ist. Tabelle 11-14 zeigt die Methoden, mit denen die Entropiewerte berechnet werden können. Die oben beschriebene IDEAL-Methode gehört nicht dazu.

Curl-Pitzer	SRK-Huron-Vidal
Lee-Kesler	SRK-Panag.-Reid
Soave-Redlich-Kwong	SRK Modified Panag.-Reid
SRK-Kabadi-Danner	SRK-Simsci
SRK-Hexamer	PR-Modified Panag.-Reid
Peng Robinson	BWRs
PR-Huron-Vidal	Lee-Kesler-Plocker
PR-Panag.-Reid	UNIWAALS

Tabelle 11-14: Gültige Methoden für die Entropieberechnung

Laut [PRO94] eignet sich bei hohen Wasserstoffkonzentrationen besonders die Anwendung der Zustandsgleichungen von Peng-Robinson oder Soave-Redlich-Kwong. Mit SRK sind allerdings Berechnung des k-Wertes für flüssig/flüssig-Gleichgewichte möglich, aber nicht empfehlenswert. Systeme mit nicht-idealen Komponenten erfordern eine komplexere thermo-

dynamische Methode, die aufgrund einer modifizierten Mischungsregel bessere Ergebnisse erzielt. Für Systeme, die polare Verbindungen wie beispielsweise Wasser und Methanol enthalten, wird die SRKM-, PRM- oder SRKS-Methode empfohlen. Die benötigten Wechselwirkungsparameter sind in der SimSci-Datenbank hinterlegt.

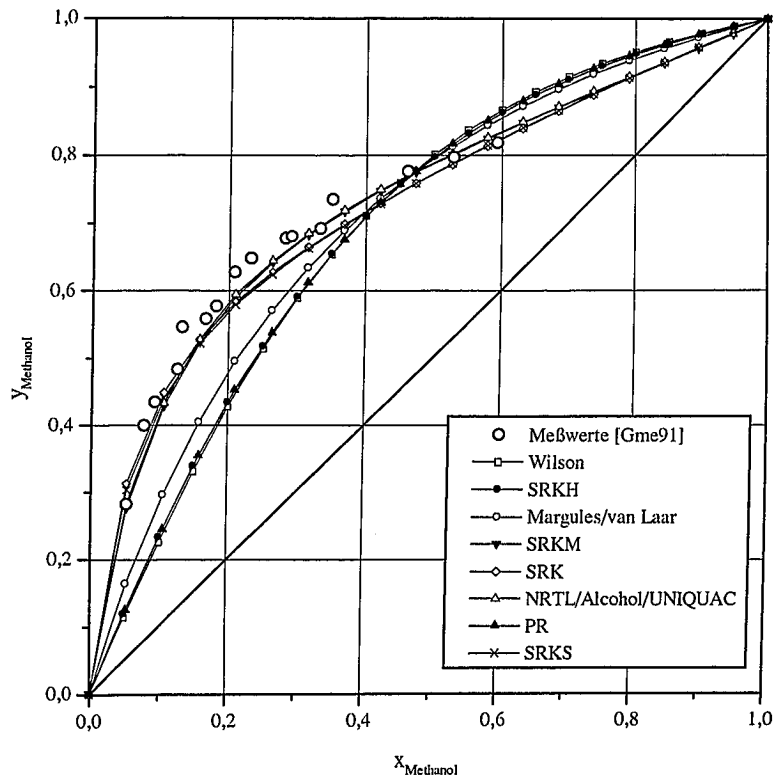


Abbildung 11-1: x-y-Plot für Methanol-/Wassergemische ($p=1,013$ bar)

Für drei vereinfachte, für ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-System typische Gemischzustände wurden beispielhaft Literaturdaten mit den Berechnungsergebnissen verschiedener Methoden-Sets verglichen [Gme91, Goo87, Bat86]. Es wurde das Phasengleichgewicht Methanol/Wasser bei unterschiedlichen Drücken, die Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol und die Löslichkeit von Stickstoff in Methanol-/Wassergemischen untersucht. Zudem wurde die spezifische Wärmekapazität c_p für den Reinstoff Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur mit den verschiedenen Methoden berechnet.

Abbildung 11-1 zeigt ein x-y-Diagramm für Methanol-/Wassergemische bei Umgebungsdruck. Bei der Modellierung des Phasengleichgewichtes sind zwei grundsätzliche Tendenzen erkennbar. Eine Kurvenschar der Phasengleichgewichtskurven, die mit Margules, van Laar, Peng-Robinson, SRKH und Wilson berechnet wurden, liegt bis zu einem Methanolanteil von ca. 0,45 deutlich unter den Messwerten, kreuzt dann die Messwertkurve, um dann über den experimentellen Daten zu liegen. Die Kurvenschar der Methoden SRK, NRTL, Alcohol, UNIQUAC, SRKM und SRKS bildet den Messwerteverlauf eindeutig besser ab. Auffallend ist, dass die von Huron-Vidal modifizierte Methode SRKH trotz der Kombination einer Zustandsgleichung mit einem g^E -Modell die experimentell ermittelten Stoffdaten schlecht beschreibt.

Das bei Umgebungsdruck beobachtete Verhalten liegt auch bei höheren Drücken vor. Bei einem Druck von 5,066 bar lassen sich ebenfalls die Phasengleichgewichtskurven in die beiden oben beschriebenen Gruppen zusammenfassen. Allerdings werden die Unterschiede der Methoden der zweiten Gruppe deutlicher (siehe Abbildung 11-2). Es zeigt sich, dass die Methoden SRK, SRKM und SRKS das Dampf-/Flüssigkeitsgleichgewicht am genauesten abbilden.

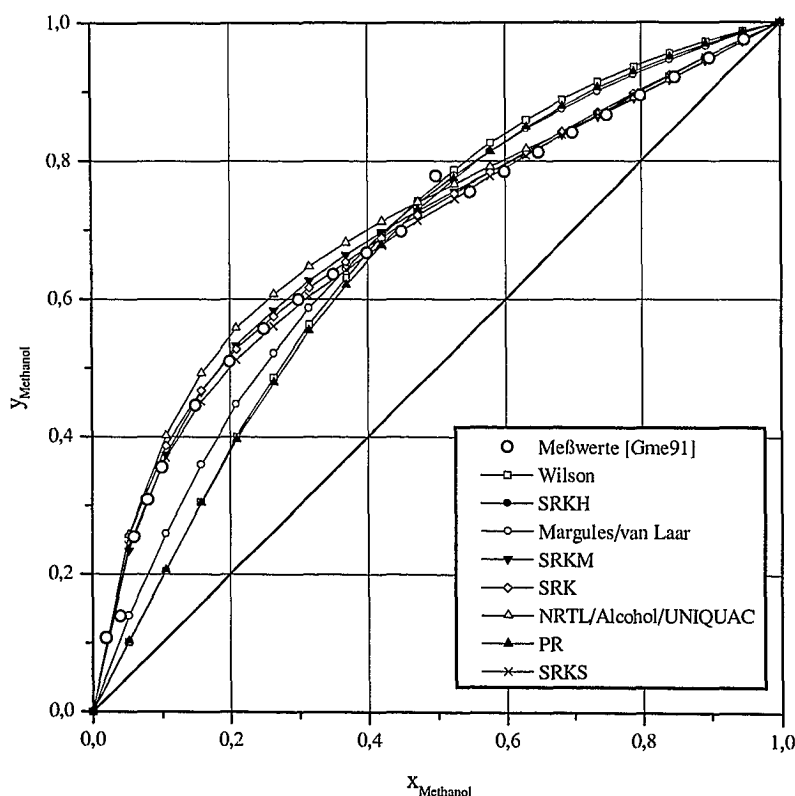


Abbildung 11-2: x-y-Plot für Methanol-/Wassergemische ($p=5,066$ bar)

Die Löslichkeit von sehr geringen Mengen nicht kondensierbarer Gase in Flüssigkeiten kann mit der Henry-Gleichung modelliert werden. Liegen die Gase allerdings in größeren Mengen vor, ist es besser, eine Zustandsgleichung mit fortschrittlicher Mischungsregel zu benutzen. Dadurch können die Gaslöslichkeiten exakter bestimmt werden. Der Ansatz von Wilson empfiehlt sich nur für schwach nicht-ideale Systeme und sollte nicht für flüssig/flüssig-Gleichgewichte benutzt werden. Die spezielle SimSci-Methode Alcohol ist besonders gut geeignet für die Dehydration von Alkoholen [PRO94].

Wie man aus Abbildung 11-3 erkennt, nimmt die Löslichkeit von CO_2 in Methanol mit fallender Temperatur stark zu und ist um ein Vielfaches größer als bei hohen Temperaturen. Bei der Berechnung der Kohlendioxidlöslichkeit sind die Methoden SRKM und SRKS der SRK-Methode überlegen und die Standardabweichungen der Messwerte sind deutlich kleiner. Die Methoden PR, SRKH sowie Wilson, Margules, Alcohol, van Laar und UNIQUAC sind für diesen Anwendungsfall nicht geeignet.

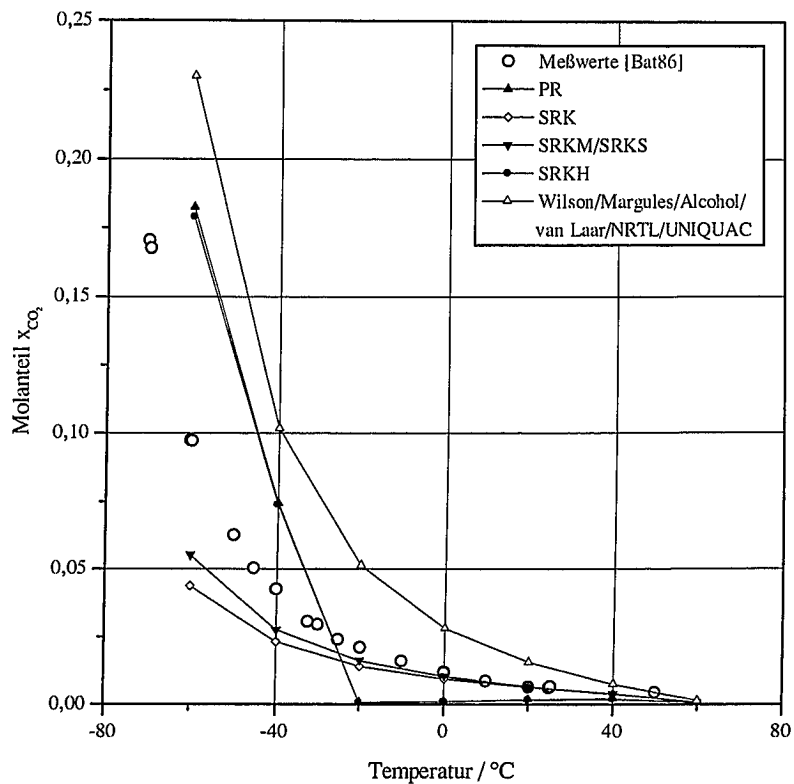


Abbildung 11-3: Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol ($p=1,013 \text{ bar}$)

Bei der Untersuchung der Stickstofflöslichkeit in Methanol-/Wassergemischen (siehe Abbildung 11-4) beschreibt die SRKM-Methode bis zu einem Methanolanteil von 0,7 die Gaslöslichkeit am genauesten, gefolgt von den Methoden SRKS und SRK. Bemerkenswert sind die sehr großen Abweichungen der anderen verwendeten Methoden.

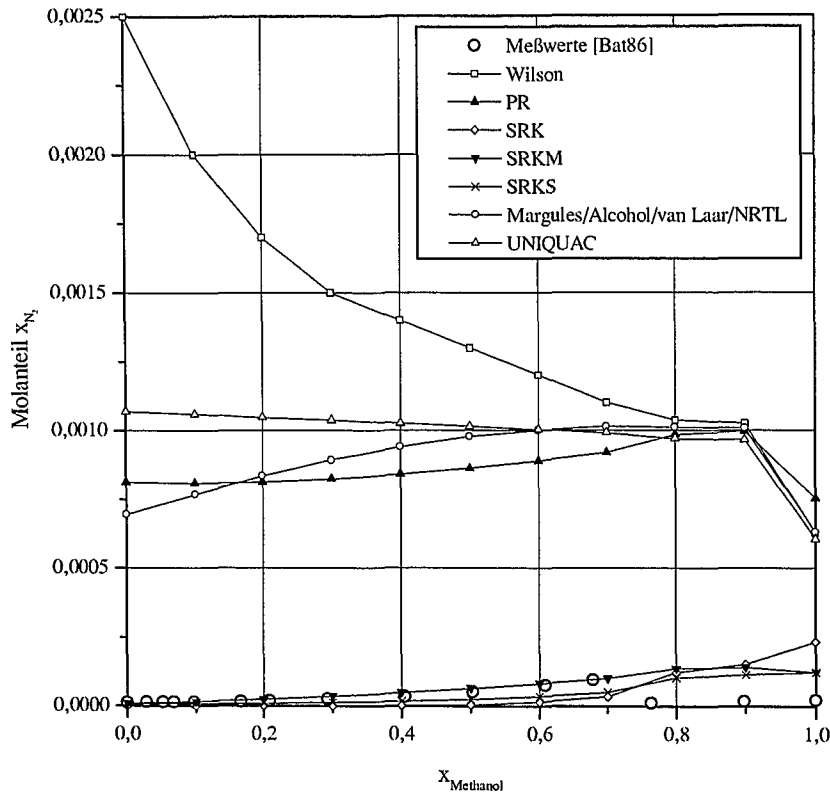


Abbildung 11-4: Löslichkeit von Stickstoff in Methanol-/Wassergemischen
($p=1,013 \text{ bar}$, $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Abschließend soll noch die Berechnung der spezifischen isobaren Wärmekapazität betrachtet werden. Abbildung 11-5 zeigt den Verlauf der Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messwerte wurden [Goo87] entnommen. Während die Methoden PR, SRKM und SRKS den Verlauf sowohl für die flüssige wie auch für die dampfförmige Phase relativ gut wiedergeben, zeigen die Methoden NRTL, Wilson und UNIQUAC bei der Beschreibung des Methanoldampfes deutliche Schwächen. Die SRK-Methode weicht hingegen im flüssigen Bereich stark von den experimentellen Daten ab.

Der Vergleich zeigt, dass die von Panagiotopoulos-Reid modifizierte Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong mit einer Mischungsregel von Harvey und Prausnitz (SRKM) sehr gute Ergebnisse für die betrachteten Mehrkomponentensysteme liefert. Mit ihr lassen sich auch die Entropien für die flüssige und dampfförmige Phase berechnen. Zudem darf auch nicht vernachlässigt werden, dass die Wahl der Methode auch einen entscheidenden Einfluss auf die Rechenzeit des Programms hat. Beispielrechnungen haben gezeigt, dass diese bei der Verwendung der SRKS-Methode etwa viermal größer ist als bei den Methoden SRK und SRKM.

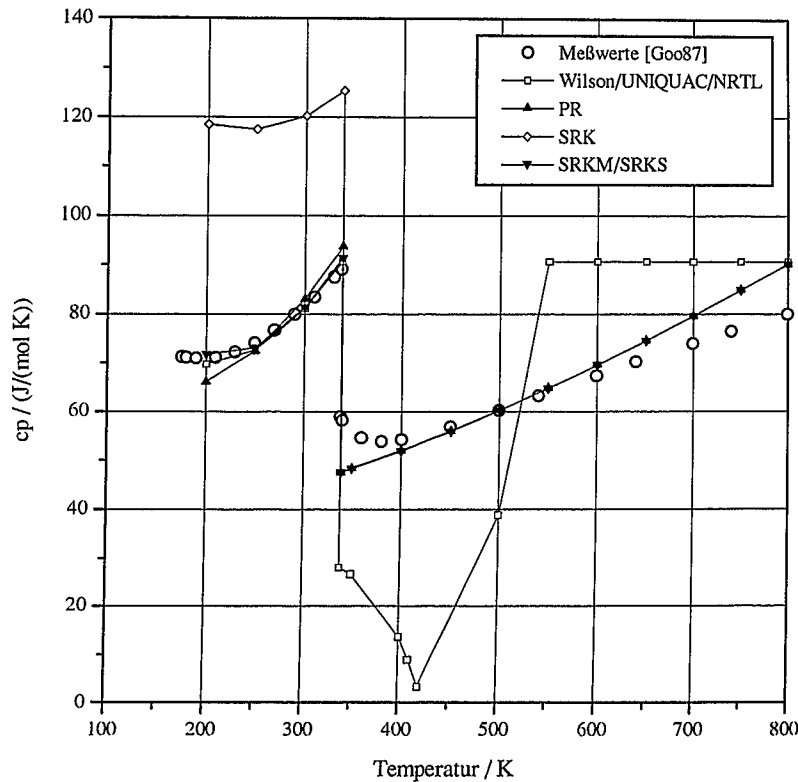


Abbildung 11-5: Spezifische Wärmekapazität für Methanol ($p=1,013 \text{ bar}$)

11.3 Charakterisierung der System-Wärmeübertrager

Die betrachteten DMFC-Systeme enthalten zahlreiche Wärmeübertrager, Verdampfer und Kondensatabscheider. Eine realitätsnahe Charakterisierung dieser Systemkomponenten macht eine Betrachtung des Wärmeübertragungsverhaltens erforderlich.

Mit dem Wärmedurchgangskoeffizient k ergibt sich für die übertragbare Wärmeleistung:

$$Q = k A \Delta T \quad (11-26)$$

Die logarithmische Temperaturdifferenz wird für die verwendeten Gegenstromwärmeaustauscher wie folgt berechnet:

$$\Delta T_{\ln} = \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{\ln \left(\frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} \right)} \quad (11-27)$$

Der k -Wert berücksichtigt die Wärmeleitung und die Wärmeübertragung durch Konvektion:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (11-28)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α umfasst alle für die Wärmeübertragung maßgebenden Einflüsse und lässt sich mit Hilfe der Nusselt-Zahl Nu ermitteln:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{l} \quad (11-29)$$

Aus einer Vielzahl von Modellversuchen wurden dimensionslose Wärmeübergangsgesetze ermittelt, die sog. Nusselt-Gesetze mit $Nu = f(Re, Pr, Gr, l)$. Sie berücksichtigen die Form der Heiz- bzw. Kühlflächen, die Anströmrichtung und die Richtung des Wärmestroms.

	Wärmeaustauscher	k-Wert / (W/m ² K)
DMFC/LR	WT2	162,5
	WT3	224,5
DMFC/GB	WT1	336,7
	WT2	116,9
	WT3	172,7
	WT4	10130,0

Tabelle 11-15: Verwendete Wärmedurchgangskoeffizienten für die dynamische Simulation nach Okada bei maximaler Strömungsgeschwindigkeit der Medien [Oka72]
(Gase 10 m/s, Flüssigkeiten 1 m/s)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3) des Forschungszentrums Jülich in der Abteilung Verfahrens- und Systemanalyse.

Besonders herzlich danke ich Frau Dr. Josefin Meusinger. Ihr Rat und ihre Anregungen bei zahlreichen Gesprächen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich bin sehr stolz darauf, sie als Doktormutter zu haben.

Bei Herrn Professor Karl-Friedrich Knoche und Herrn Professor Stefan Pischinger bedanke ich mich für die hochschuleitige Übernahme des Korreferats und ihr Interesse an der Arbeit. Dabei danke ich Herrn Professor Knoche ganz besonders für seine pragmatische Unterstützung und die Zeit, die er sich für meine Arbeit genommen hat. Die Anregungen von ihm waren für die Entwicklung der Arbeit sehr wertvoll.

Dem Institutsleiter des IWV-3 Herrn Professor Detlef Stolten danke ich für seine vertrauensvolle Unterstützung meiner Arbeit. Bei Herrn Professor Ulrich Stimming bedanke ich mich, dass er mich als Doktorandin eingestellt und somit eine entscheidende Weiche für diese Arbeit gestellt hat.

Besonderer Dank gilt Herrn Professor Bernd Höhle, der als Betreuer vor Ort seine Aufgaben sehr ernst genommen hat und mir stets als Ansprechpartner zur Verfügung stand. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Ralf Peters vom IWV-3 und Herrn Dr. Manfred Roth vom Institut für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen für die wertvollen Diskussionen.

Allen Jülicher Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit und die nette Arbeitsatmosphäre. Die Zeit in Jülich war eine schöne Zeit.

Besonders wichtig ist es mir, an dieser Stelle meiner verstorbenen Mutter Maria Hafer zu gedenken, ohne deren Einsatz und liebevolle Unterstützung das alles so nicht möglich gewesen wäre. Mit Sicherheit wäre sie jetzt sehr stolz auf die „Frau Doktor“.

Stuttgart, im Mai 2001

Forschungszentrum Jülich



Jül-3869
Mai 2001
ISSN 0944-2952