Systemanalyse und Betriebsführung eines Brennstoffzellen-BHKW



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Ulm

von

Hans-Jürgen Jahn
aus Krumbach

1. Gutachter:	Prof. Dr. Herbert Kabza
2. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Schroer
Amtierender Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Hans-Jörg Pfleiderer
Datum der Promotion:	19. Januar 2006

2006

Kurzfassung

Eine wichtige Technologie zur effektiven Energienutzung ist die Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) in dezentralen Anlagen. Im Gegensatz zu zentralen Großkraftwerken kann dabei Abwärme zu Heizzwecken genutzt werden. Heutige KWK-Anlagen arbeiten mit Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen und sind dadurch im Wirkungsgrad durch den Carnot-Faktor begrenzt. Brennstoffzellen ermöglichen hingegen thermodynamisch einen wesentlich höheren elektrischen Wirkungsgrad. Durch ihren modularen Aufbau können Brennstoffzellen in einem weiten Leistungsbereich gebaut werden. Dies ermöglicht auch Anlagengrößen von nur wenigen Kilowatt zur Versorgung von Wohngebäuden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Steuerung und Regelung von Brennstoffzellen-KWK-Anlagen zur Hausenergieversorgung. Ziel ist die Entwicklung eines Steuerungskonzepts für eine erdgasbetriebene Anlage unter Berücksichtigung des dynamischen Betriebs. Weiterhin soll der stationäre Betrieb mit maximal möglichem Wirkungsgrad erfolgen.

Der beschriebene Lösungsweg besteht aus der theoretischen Analyse der Anlage mit dem Ergebnis eines mathematischen Modells. Darauf aufbauend und kombiniert mit den Betriebserfahrungen an einer Laboranlage wurde das Steuerungskonzept entwickelt. Die Verifikation des Modells und der Steuerung erfolgte experimentell an dieser Laboranlage.

Schwerpunkt der Arbeit ist die bedarfsangepasste, geregelte Gasversorgung der Brennstoffzelle basierend auf einem aus der Verteilung der Zellspannungen berechneten Indikator.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für angewandte Forschung der Fachhochschule Ulm.

Herrn Prof. Dr. Herbert Kabza danke ich herzlich für seine laufende Unterstützung bei fachlichen und formalen Fragen und die Übernahme des Erstgutachtens.

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Schroer für die Ermöglichung dieser Arbeit, die zahllosen konstruktiven Diskussionen, wertvollen Hinweise und schließlich auch die Übernahme des Zweitgutachtens.

Desweiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Garche, der entscheidend zur Zielsetzung und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Den Mitarbeitern des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Ulm danke ich für die vielen Diskussionen und die Überlassung experimenteller Daten.

Die vielen weiteren Personen, die mich in den letzten Jahren unterstützt und zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen haben, kann ich an dieser Stelle nicht alle nennen. Ihnen allen danke ich vielmals. Bei meinen Kollegen bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und das äußerst angenehme Arbeitsumfeld.

Die Arbeit wurde durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen **VIII**

Abkürzungen **XII**

1 Einleitung **1**
1.1 Aufbau und Funktion von Brennstoffzellen 1
1.1.1 Grundlagen 1
1.1.2 Systemtechnik 4
1.1.3 Entwicklungsstand 5
1.2 Energieversorgung mit BZ-HEV 6
1.2.1 Ausgangssituation und Perspektiven 6
1.2.2 Betriebsarten von BZ-HEV 8
1.3 Ziele, Struktur und Ergebnisse dieser Arbeit 9

2 Systemanalyse einer BZ-HEV **12**
2.1 Topologie einer BZ-HEV 12
2.1.1 Typische Anlagenstruktur 12
2.1.2 Aufbau der Laboranlage 15
2.2 Wasserstofferzeugung 19
2.2.1 Schnittstellendefinition 19
2.2.2 Gas- und Wasserzufuhr 20
2.2.3 Reformer 25
2.3 Gasreinigung 38
2.3.1 Shift-Reaktoren 38
2.3.2 Gaskühler und Druckregler 56
2.3.3 PROX-Reaktor 59
2.3.4 Befeuchter 66
2.4 PEM-Brennstoffzelle 67
2.4.1 Modell 68
2.4.2 Validierung 75
2.4.3 Streuung der Zellspannungen 76

2.5 Energieauskopplung 81
2.5.1 Wechselrichter 81
2.5.2 Restgasbrenner 81
2.5.3 Kühlwasserkreislauf 82
2.6 Anlagenmodell 82

3 Wirkungsgradgünstiger Betrieb 84
3.1 Relevante Stellgrößen und Nebenbedingungen 85
3.2 Optimierungsalgorithmus 87
3.3 Ergebnisse für die Laboranlage 88
3.4 Ergebnisse für das state-of-the-art-Modell 91
3.5 Steuerungskonzept 97
3.5.1 Online-Optimierung 100
3.5.2 Umsetzung der wirkungsgradgünstigen Steuerung 100
3.6 Zusammenfassung 103

4 Klassifikation von Zellspannungsmustern 105
4.1 Zielsetzung 105
4.2 Stand der Technik 106
4.3 Algorithmus 108
4.3.1 Struktur 108
4.3.2 Orthogonalität 110
4.3.3 Ermittlung der Referenzvektoren 111
4.4 Experimentelle Ergebnisse 112

5 Betriebsführung 119
5.1 Betriebskonzepte und Anforderungen 119
5.2 Regelung von Teilsystemen 119
5.2.1 Reformer-Temperatur 120
5.2.2 Temperaturregelung der Shift-Reaktoren 124
5.2.3 Kühlwasser-Temperatur 124
5.2.4 Befeuchter 125
5.3 Systemregelung 128
5.3.1 Zielsetzung 128
5.3.2 Struktur 129
5.4 Ergebnisbewertung 142

6 Zusammenfassung 143

A Weitere Anwendungen des Anlagenmodells **144**
A.1 Verkürzung der Anfahrzeit durch einen Wasserstoff-Speicher 144
A.2 Wasserbilanz 145

B Modellparameter **149**

C Laboranlage **156**
C.1 Simulink-Modell 156
C.2 Aufbau der Anlage 162

Literatur **165**

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

A	$1/\mathrm{s}$	Konstante der Arrhenius-Gleichung
A_A	V	Konstante der Tafel-Gleichung
A_M	cm^2	Membranfläche
B	V	Konstante Diffusionsüberspannung
C	$\mathrm{J/K}$	Wärmekapazität
c	$\mathrm{J/(kg \cdot K)}$	spezifische Wärmekapazität
c_p	$\mathrm{J/(mol \cdot K)}$	molare Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
E_{el}	Ws	elektrische Energie
e	V	Indikatorwert
F	$96485\,\mathrm{C/mol}$	Faradaykonstante
f	Hz	Frequenz
G	J	freie Enthalpie
Δg	J/mol	spezifische freie Enthalpie
$\Delta g_{\mathrm{H_2}}$	$237,13 \cdot 10^3$ J/mol	Δg der Oxidation von H_2
h	m	Höhe
Δh	J/mol	spezifische Reaktionswärme
$\Delta h_{\mathrm{CH_4}}$	$-804 \cdot 10^3\,\mathrm{J/mol}$	Heizwert Methan
$\Delta h_{\mathrm{H_2}}$	$-241 \cdot 10^3\,\mathrm{J/mol}$	Heizwert Wasserstoff
I	A	Strom
J	-	Gütemaß
j	$\mathrm{A/cm}^2$	Stromdichte
k		allgemeine Konstante
k_r	$1/\mathrm{s}$	Ratenkonstante
m	kg	Masse
m	-	Zeilenzahl
N	-	Zellenzahl
n	mol	Stoffmenge
n	-	Spaltenzahl

Δn	mol	Reaktionslaufzahl
$\dot{n}$	$\mathrm{mol/s}$	molarer Durchfluss
$\underline{\dot{n}}$	$\mathrm{mol/s}$	molarer Durchfluss, vektoriell (vgl. 2.2.1)
P	W	Leistung
$\underline{p}$	-	Parametervektor
p_0	1,013 bar	Standarddruck
p_u	bar	Umgebungsdruck
Q	$\mathrm{m^3/s}$	Durchfluss
q	W	Wärmestrom
R	$8{,}314\,\mathrm{J/(mol \cdot K)}$	universelle Gaskonstante
r	$40{,}6 \cdot 10^3\,\mathrm{J/mol}$	Verdampfungswärme Wasser
r	$1/\mathrm{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit
$\underline{r}$	-	Referenzvektor
R_M	Ω	Membranwiderstand
s	m	Wandstärke
s_V	V	Ventilposition
T	K	Temperatur
T_0	293,15 K	Standardtemperatur
T_E	s	Zeitkonstante
T_u	K	Umgebungstemperatur
t	s	Zeit
U	V	Spannung
u	-	Stellgröße
V	$\mathrm{m^3}$	Volumen
v	-	Parameter Ventilkennlinie
V_M	$24{,}06\,\mathrm{L/mol}$	molares Volumen
w	$\mathrm{bar/(mol/s)}$	Strömungswiderstand
y	$\mathrm{mol} - \%$	Konzentration
$\underline{z}$	V	Merkmalsvektor

Griechische Buchstaben

α	-	Parameter „drag“
η	-	Wirkungsgrad
κ	-	Isentropenexponent
Λ	$\mathrm{W/(K \cdot m)}$	Wärmeleitfähigkeit
λ	-	Luftzahl
φ	-	relative Feuchte
τ	s	Zeitkonstante

Indices

A	Anode
a	aus
ab	air-bleed
B	Boden; Brenner
C	Verbrennung (Combustion); Konvektion
cp	Zellpaar
D	Deckel; Diffusion
E	Verdampfer (Evaporator)
e	ein
el	elektrisch
EZ	Zellspannung
F	Filter
G	Grundplatte
g	Gleichgewichtszustand
ges	gesamt
H	Heizung
h	Hub
int	intern
K	Kathode
KW	Kühlwasser
L	Luft
P	Pumpe
R	Reformer; Rohr
ref	Reformat
S	Schüttung
T	Totzeit
t	trocken
TP	Taupunkt
th	thermisch
U	Umgebung
V	Verdichter
W	Wand
WR	Wechselrichter
X	Umsatz

Abkürzungen

AFC	alkaline fuel cell
ARX	lineare Differenzengleichung
BHKW	Blockheizkraftwerk
BZ	Brennstoffzelle
BZ-HEV	Brennstoffzellen-Hausenergieversorgung
CFD	computational fluid dynamics
DEMS	Dezentrales Energiemanagementsystem
DMFC	direct methanol fuel cell
DGL	Differentialgleichung
HT	Hochtemperatur
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LQR	linear quadratic regulator
MCFC	molten carbonate fuel cell
MIMO	multiple-input-multiple-output (Mehrgrößensystem)
MFC	mass-flow-controller
NT	Niedertemperatur
NDIR	Infrarot-Spektroskopie
PAFC	phosphoric acid fuel cell
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PEMFC	PEM fuel cell
PDE	partial differential equation
PI	Proportional-Integral
PID	Proportional-Integral-Differential
PROX	preferential oxidation
PT_1	Verzögerungsglied 1. Ordnung
PWM	Pulsweitenmodulation
S/C	steam-to-carbon, Verhältnis Wasserdampf zu Methan
SOFC	solid oxide fuel cell
SPS	Speicher-Programmierbare Steuerung
SQP	sequential quadratic programming
WT	Wärmetauscher

1 Einleitung

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist schon seit Mitte des 19ten Jahrhunderts bekannt. Im Jahr 1838 wurde der Effekt von Christian Friedrich Schönbein entdeckt und 1845 baute William Robert Grove eine „Gasbatterie“[1]. Allerdings gab es bislang nur vereinzelt technische Anwendungen, beispielsweise in der Raumfahrt. Seit einigen Jahren besteht ein reges Interesse an der Brennstoffzellentechnik und potentielle Anwendungen reichen von Consumerprodukten über Fahrzeugantriebe bis zu Kraftwerken.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Steuerung von Brennstoffzellen-Kraftwerken im Leistungsbereich einiger Kilowatt. Diese Anlagen sind für die Versorgung von Wohngebäuden mit elektrischer Energie und Wärme konzipiert. Im folgenden wird dafür die Bezeichnung BZ-HEV für *Brennstoffzellen-Hausenergieversorgung* benutzt.

Im Vergleich zu bereits kommerziell erhältlichen Miniatur-BHKW mit Verbrennungsmotoren werden von BZ-HEV ein deutlich höherer elektrischer Wirkungsgrad, weniger Schadstoffemissionen und ein leiser Betrieb erwartet.

Langfristig ist die Substitution von fossilen Energieträgern durch regenerativ erzeugten Wasserstoff denkbar. In diesem Szenario ist die Brennstoffzelle ein idealer Energiewandler mit hohem Wirkungsgrad und emissionsfreiem Betrieb.

Die Einleitung ist in drei Teile untergliedert. Im ersten Teil werden der Aufbau und die Funktion von Brennstoffzellen erläutert. Der zweite Teil geht kurz auf die elektrische Energieversorgung heute ein und zeigt Möglichkeiten zur Einbindung von BZ-HEV auf. Im dritten Teil werden der Inhalt und die Struktur dieser Arbeit vorgestellt.

1.1 Aufbau und Funktion von Brennstoffzellen

1.1.1 Grundlagen

Die Brennstoffzelle ist wie die Batterie ein elektrochemischer Energiewandler. Im Gegensatz zur Batterie werden die Reaktanden von aussen zugeführt. Praktisch relevante Brennstoffzellentypen arbeiten mit Wasserstoff und (Luft-)Sauerstoff. Die

Funktionsweise und die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen werden im Folgenden kurz beschrieben [2, 3].

Brennstoffzellen werden nach dem verwendeten Elektrolyt klassifiziert. Die wichtigsten Typen mit den gebräuchlichen englischen Bezeichnungen und Abkürzungen sind (mit der typischen Betriebstemperatur in Klammern):

- alkaline fuel cell AFC (<100 °C)
- proton exchange membrane fuel cell PEMFC (20–80 °C)
- phosphoric acid fuel cell PAFC (200 °C)
- molten carbonate fuel cell MCFC (600 °C)
- solid oxide fuel cell SOFC (900 °C)
- direct methanol fuel cell DMFC (20–100 °C)

Für Anlagen zur Hausenergieversorgung mit einigen Kilowatt Leistung werden derzeit nur die PEMFC und die SOFC eingesetzt. Bei Leistungen im Bereich $\geq 100\,\mathrm{kW}$ werden vor allem die MCFC, PAFC und SOFC eingesetzt. Eine Sonderstellung nimmt die methanolbetriebene DMFC ein. Diese ist wegen des flüssigen Energieträgers insbesondere für mobile Anwendungen interessant.

Der Aufbau wird anhand der PEMFC erläutert. Die anderen Typen sind mechanisch ähnlich aufgebaut, unterscheiden sich aber im verwendeten Elektrolyt und dem Reaktionsablauf.

Abbildung 1.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer einzelnen Zelle. Auf der linken Seite befindet sich Wasserstoff, auf der rechten Seite Sauerstoff. Dazwischen liegt eine für Protonen leitfähige, aber für Elektronen isolierende Membran. Die Membran ist beidseitig mit Graphit und dem Katalysator Platin beschichtet. Gasdurchlässige Elektroden, meistens aus Kohlepapier, befinden sich auf beiden Seiten der Membran. Die Anode (-) ist links und die Kathode (+) ist rechts. An der Anode wird Wasserstoff in Elektronen und Protonen zerlegt:

$$\mathrm{H_2} \longrightarrow 2\mathrm{H^+} \quad + \quad 2\mathrm{e^-} \tag{1.1}$$

Die Protonen gelangen durch die Membran zur Kathode. Die Elektronen fliessen über den Verbraucher zur Kathode. An der Kathode entsteht Wasser:

$$2\mathrm{H^+} \quad + \quad 2\mathrm{e^-} \quad + \quad \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{H_2O} \tag{1.2}$$

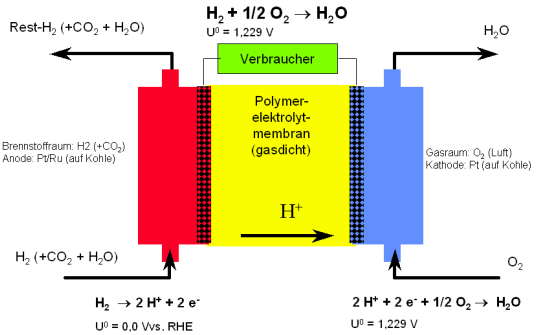


Abbildung 1.1: Aufbau einer einzelnen PEM-Brennstoffzelle (Grafik: [4])

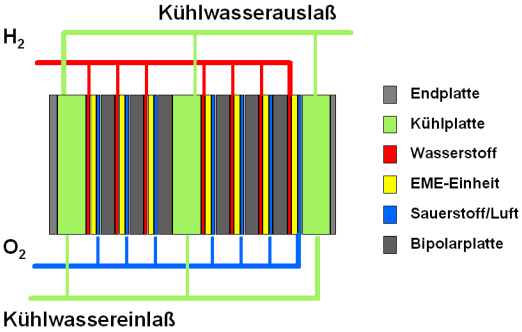


Abbildung 1.2: Verschaltung mehrerer Zellen zu einem Stack (Grafik: [4])

Die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode beträgt im Leerlauf theoretisch 1,2 V und real ca. 1 V.

Wegen der niedrigen Zellspannung werden üblicherweise mehrere Zellen in Reihe geschaltet (Abbildung 1.2). Dieser Aufbau wird als Brennstoffzellen-Stapel oder -Stack bezeichnet. Die Trennwände zwischen den einzelnen Zellen („Bipolarplatten“) sind mit Kanälen zur Gasversorgung versehen und stellen ausserdem die elektrische Verbindung dar. Sie bestehen meistens aus Graphit. Bei Brennstoffzellen mit niedriger Leistung ist eine Luftkühlung ausreichend. Bei höherer Leistung ist eine Wasserkühlung erforderlich.

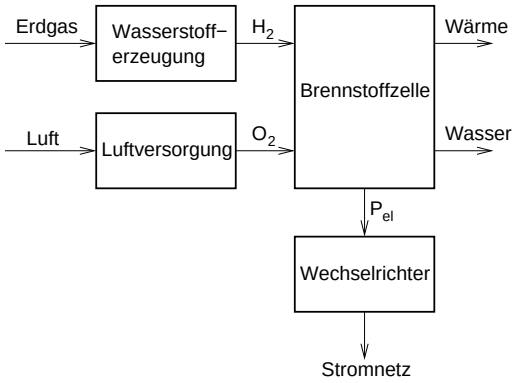


Abbildung 1.3: Struktur einer BZ-HEV

Der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist definiert als die abgegebene elektrische Energie E_{el} bezogen auf den Heizwert des zugeführten Wasserstoffs $\Delta H_{\mathrm{H_2}}$:

$$\eta_{el} = \frac{E_{el}}{\Delta H_{\mathrm{H_2}}} \tag{1.3}$$

Der ideale thermodynamische Wirkungsgrad (theoretische Begrenzung vergleichbar mit dem Carnot-Wirkungsgrad bei Kreisprozessen) beträgt bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen ca. 80 %. Praktisch werden, abhängig von der Belastung und ohne zum Betrieb notwendige Peripherie, rund 50 % erreicht.

1.1.2 Systemtechnik

Abbildung 1.3 zeigt die wichtigsten Baugruppen einer BZ-HEV: Die Wasserstoff- und Luftversorgung, die Brennstoffzelle selbst und die Wärmeabfuhr und Netzeinspeisung. Eine detaillierte Beschreibung folgt im Kapitel 2.

Die meisten Konzepte stationärer Anlagen sehen den Betrieb mit Erdgas vor, da dafür bereits ein weitläufiges Versorgungsnetz vorhanden ist. Die Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen erfolgt in der Anlage und wird als Reformierung bezeichnet.

Bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen entsteht auch Kohlenmonoxid (CO). Dieses wirkt insbesondere bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen als Katalysatorgift und muss deshalb entfernt werden. Die PEM-Brennstoffzelle rea-

Tabelle 1.1: technische Daten und Entwicklungsziele [6, 7]

	Viessmann (Prototyp)	Viessmann (Ziel)	Sulzer (Vorserie)
Brennstoffzelle	60 Zellen PEMFC	-	SOFC
el. Leistung / kW	2	2	1
therm. Leistung / kW	3-5	3-5	2,5
Modulationsgrad		1:5	
el. Wirkungsgrad / %	28	> 32	25 – 30
Gesamtwirkungsgrad / %		> 90	85
Heizwassertemperatur / °C	35 – 75	-	-
Kaltstartzeit / min	< 30	< 15	-
Warmstartzeit / min	15	-	-
Lebensdauer / h	-	> 40.000	2.000 (Stack)

giert äußerst empfindlich auf CO und erfordert eine aufwendige, meistens mehrstufige Gasreinigung. Zulässig sind nur wenige 10 ppm CO.

Die Luftversorgung besteht aus einem Gebläse oder Kompressor und meistens einem Befeuchter. Die Befeuchtung ist bei der PEM-Brennstoffzelle erforderlich, da deren Membran nur bei ausreichendem Wassergehalt protonenleitend ist.

Die Abwärme der Brennstoffzelle kann zur Heizung oder Brauchwassererwärmung genutzt werden.

1.1.3 Entwicklungsstand

In Deutschland werden BZ-HEV von verschiedenen Heiztechnik-Herstellern wie Buderus, european fuel cell, Vaillant und Viessmann entwickelt. Der Anlagenaufbau ist ähnlich: Alle werden mit Erdgas betrieben und verwenden die PEM-Brennstoffzelle. Buderus setzt als einziger eine Gastrennmembran zur Abtrennung von Wasserstoff nach dem Reformer ein. Alle anderen verwenden chemische Gasreinigungsverfahren zur CO-Entfernung. Der aktuelle Entwicklungsstand reicht von einzelnen Prototypen bis zu Feldtests. International kann von einem ähnlichen Entwicklungsstand ausgegangen werden [5].

In Tabelle 1.1 sind beispielhaft Daten eines Prototyps und die Entwicklungsziele von Viessmann genannt. Zum Vergleich sind auch Daten einer auf der SOFC-Brennstoffzelle basierenden Anlage der Schweizer Firma Sulzer aufgeführt.

Daten für die Startzeit der SOFC-Anlage liegen nicht vor. Allgemeine Zieldaten für die stationäre Anwendung der SOFC sind Aufheizraten von > 1 K/min und

$>$ 100 thermische Zyklen [8]. Bei einer Betriebstemperatur von rund 800 °C bedeutet dies, dass eine SOFC-Anlage praktisch dauernd auf Betriebstemperatur gehalten werden muss. In der Anwendung für Wohngebäude sind aber dynamische Lastprofile zu erwarten, insbesondere auch längere Perioden ohne Energiebedarf im Sommer. Die SOFC ist damit für diese Anwendung weniger geignet.

Demgegenüber ist der wesentliche Vorteil der SOFC, dass sie ohne aufwendige Gasaufbereitung direkt mit Erdgas betrieben werden kann. Die Reformierung findet direkt in der SOFC statt. Da der Entwicklungsschwerpunkt im Bereich der Hausenergieversorgung eindeutig bei der PEMFC liegt, wird die SOFC hier nicht weiter berücksichtigt.

Neben Anlagen für die Hausenergieversorgung mit Leistungen im Bereich einiger Kilowatt werden auch Brennstoffzellen-BHKW in der Größenordnung von 100 kW und mehr entwickelt. Hier sind unter anderem Siemens Westinghouse (SOFC) und MTU (MCFC) zu nennen. UTC Power vertreibt bereits Anlagen auf der Basis der PAFC. Anlagen dieser Größenordnung werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

1.2 Energieversorgung mit BZ-HEV

Dieser Abschnitt stellt Konzepte zur Integration von BZ-HEV in die bestehende Energieversorgungs-Infrastruktur vor.

1.2.1 Ausgangssituation und Perspektiven

Zur Zeit werden zur Stromerzeugung in Deutschland neben der Kernenergie vor allem fossile Energieträger eingesetzt. Wie Tabelle 1.2 zeigt, liefern Kohle, Erdgas und Erdöl zusammen 61 % der elektrischen Energie.

Die Probleme im Zusammenhang mit der Nutzung fossiler Energieträger wie:

- begrenzte Vorräte,
- Abhängigkeit von politisch instabilen Förderregionen,
- Umweltbelastung und Treibhauseffekt

müssen hier nicht weiter erläutert werden.

Kurz- und mittelfristig sind allerdings keine Alternativen in Sicht. Verschiedene Energieprognosen (Esso Energieprognose 2003 [10], International Energy Outlook

Tabelle 1.2: Netto-Stromerzeugung Deutschland 2001 [9]

insgesamt	540 Mrd kWh
davon	
Kernenergie	30 %
Braunkohle	27 %
Steinkohle	24 %
Erdgas	9 %
Wasser	5 %
Wind	2 %
Heizöl	1 %
Sonstige	2 %

2004 [11]) gehen für die nächsten 20 Jahre von einer Zunahme des weltweiten Energieverbrauchs und des Verbrauchs fossiler Energieträger aus.

Wichtige Möglichkeiten zur Primärenergieeinsparung sind bezogen auf die Stromerzeugung zum einen höhere Kraftwerks-Wirkungsgrade und zum anderen die Kraft-Wärme-Kopplung (KWK).

Durch einen höheren Wirkungsgrad der Stromerzeugung wird für die benötigte elektrische Energie weniger Primärenergie benötigt. Eine Wirkungsgradverbesserung um beispielsweise ein Zehntel (wie von 30 % auf 33 %) führt zu einer Primärenergieeinsparung von rund 10 %. Moderne Kohlekraftwerke erreichen Wirkungsgrade zwischen 40 und 45 % [12]. Mit Kombi-Prozessen (Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerken) sind bis zu 58,0 % bei >100 MW Anlagenleistung möglich [13]).

Im Vergleich dazu gibt MTU für den Prototyp eines Brennstoffzellen-BHKW mit 245 kW elektrischer Leistung einen elektrischen Wirkungsgrad von 47 % an [14]. Damit werden mit Brennstoffzellen-Kraftwerken bereits Wirkungsgrade existierender Großkraftwerke erreicht. In Anbetracht des Entwicklungsstadiums sind in Zukunft deutliche Verbesserungen zu erwarten. Vorteil der Brennstoffzellen ist, dass ein hoher Wirkungsgrad auch bei kleineren Leistungen möglich ist und diese damit als KWK-Anlagen eingesetzt werden können.

Dies bezeichnet die gekoppelte Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme. Im Gegensatz zur getrennten Strom- und Wärmeerzeugung wird damit eine deutliche Primärenergieeinsparung ermöglicht.

Die KWK wird heute neben Fernwärmenetzen vor allem in der Industrie und in öffentlichen Gebäuden eingesetzt. Die Größe von Fernwärmenetzen und damit die Leistung von Heizkraftwerken sind durch Leitungsverluste begrenzt. BHKW sind

mittlere Anlagen zur Versorgung von Wohnsiedlungen oder einzelnen Gebäuden. Sie werden heute üblicherweise in der Größenordnung ab 100 kW bis zu einigen Megawatt eingesetzt. Sie werden meistens mit Erdgas betrieben und enthalten einen Gasmotor und Generator.

Nach einer nicht mehr ganz aktuellen Erhebung [15] waren im Jahr 1998 in Deutschland BHKW mit einer elektrischen Gesamtleistung von 1436 MW installiert. Die gesamte in Deutschland installierte Kraftwerksleistung betrug rund 114000 MW.

Klein-BHKW sind Anlagen mit einer Leistung im Bereich einiger kW, die auch für kleinere Gebäude (Wohnhäuser) eingesetzt werden können.

Problematisch bei der KWK ist die zeitliche Übereinstimmung von Strom- und Wärmebedarf. Durch den bei Wohngebäuden im Sommer niedrigeren Wärmebedarf können die Anlagen dann nur eingeschränkt betrieben werden. Bei Motor-BHKW wird beispielsweise für einen wirtschaftlichen Betrieb von mindestens 4000 Vollaststunden jährlich ausgegangen [16].

Vom Einsatz von Brennstoffzellen in KWK-Anlagen werden neben einem höheren elektrischen Wirkungsgrad vor allem auch ein emissionsarmer und leiser Betrieb erwartet. Durch die gute Skalierbarkeit von Brennstoffzellen sind auch kleinere Anlagen realisierbar, die für einzelne Wohngebäude eingesetzt werden können.

Langfristige Alternativen zu fossilen Energieträgern sind regenerative Energien wie Biomasse, Sonne, Wind und Wasser. Bei diesen besteht allerdings das Problem der Speicherung, da Produktion und Verbrauch im Allgemeinen örtlich und zeitlich getrennt sind. Eine Lösungsmöglichkeit ist die Verwendung von Wasserstoff zur Speicherung und zum Transport („Wasserstoff-Energiewirtschaft“).

Zur Stromerzeugung bietet sich die Brennstoffzelle an, die dann ohne aufwendige Gasaufbereitung betrieben werden kann. Als Übergangslösung kann Erdgas eingesetzt werden. Damit kann die Brennstoffzellentechnologie bereits heute erprobt und weiterentwickelt werden.

1.2.2 Betriebsarten von BZ-HEV

Bei einzelnen BHKW werden zwei grundlegende Betriebsarten unterschieden:

stromgeführter Betrieb Das BHKW wird entsprechend dem Bedarf an elektrischer Leistung gesteuert. Die Wärme wird falls sie nicht sofort gebraucht wird, gespeichert.

wärmegeführter Betrieb Das BHKW wird nach dem Wärmebedarf gesteuert und die elektrische Leistung selbst verbraucht und der Überschuss ins Netz eingespeist.

Bei hohen Stückzahlen besteht (ähnlich wie bei der Windenergie) das Problem, daß zur Kompensation der unkoordinierten Einspeisung Regelleistung von den Energieversorgern vorgehalten werden muss.

Dieses Problem kann durch einen Verbundbetrieb, bei dem die einzelnen BZ-HEV zentral gesteuert werden („virtuelles Kraftwerk“) gelöst werden. Neben der Koordination der Einspeiseleistung ist damit insbesondere die Abdeckung von Spitzenlast im Netz möglich (interessant wegen hoher Strompreise für Spitzenlast). Randbedingung für eine zentrale Steuerung ist der lokale Wärmebedarf bzw. die zur Verfügung stehende Wärmespeicherkapazität.

Zur Markteinführung werden heute vor allem Contracting-Modelle vorgeschlagen [7]. Dabei sind die BZ-HEV im Eigentum von Energieversorgern und werden deren Kunden zu festen Konditionen (Grundpreis und Arbeitspreis) zur Verfügung gestellt. Der Energieversorger trägt damit die hohen Investionskosten und die mit einer neuen Technologie verbundenen Ausfallrisiken.

1.3 Ziele, Struktur und Ergebnisse dieser Arbeit

Die dieser Arbeit zugrundeliegende Fragestellung ist die Steuerung einer BZ-HEV im Rahmen eines Verbundbetriebs. Abbildung 1.4 zeigt die von der zentralen Fragestellung (*1*) ausgehenden Lösungswege und die sich daraus ergebenden Teilaufgaben.

Als Grundlage des Steuerungsentwurfs wurde ein mathematisches Modell einer Laboranlage entwickelt (*2*). Zur Modellbildung wurde ein theoretischer Ansatz basierend auf physikalisch/chemischen Gesetzmässigkeiten gewählt. Die Vorteile dieses Verfahrens im Vergleich zu experimentellen oder „Black Box“-Modellen (beispielsweise neuronalen Netzen) sind erstens eine bessere Übertragbarkeit der Ergebnisse und zweitens Erkenntnisse über das interne Systemverhalten. Diese sind wiederum für den Steuerungsentwurf hilfreich. Als Ergebnis liegt ein Modell in Form zeitabhängiger Differentialgleichungen vor, das in *Matlab/Simulink* implementiert wurde (siehe Kapitel 2). Das Modell wurde anhand experimenteller Daten einer Laboranlage validiert (*3*).

Im Vergleich zu bislang veröffentlichten Modellen wird eine vollständige BZ-HEV über den gesamten Betriebsbereich abgebildet. Durch den theoretischen Ansatz und den modularen Aufbau ist eine weitreichende Übertragbarkeit gegeben.

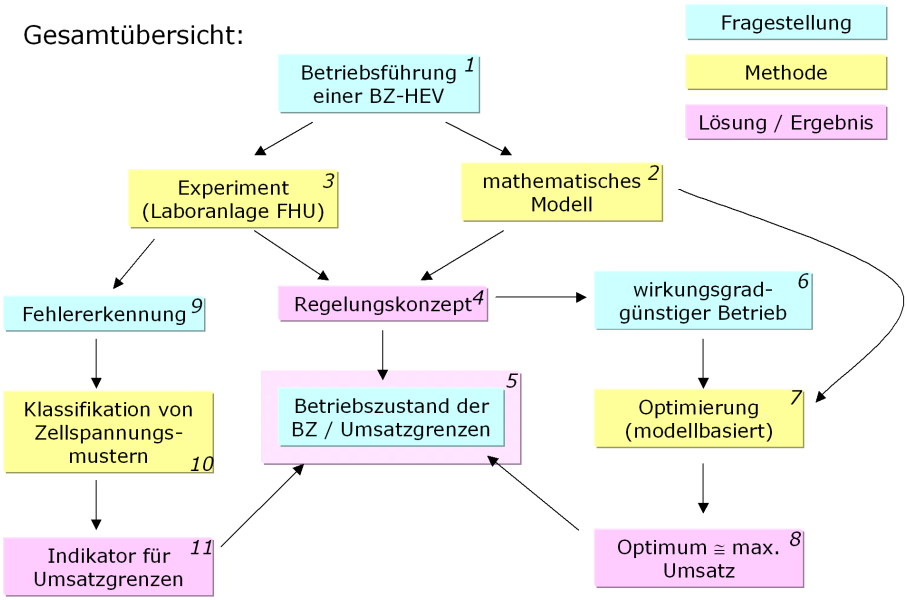


Abbildung 1.4: Inhaltsübersicht

Aus den Betriebserfahrungen mit der Laboranlage und dem mathematischen Modell wurde ein Regelungskonzept für den stromgeführten Betrieb abgeleitet, das auch für den Verbundbetrieb einsetzbar ist (*4*).

Eine Zielsetzung ist der Betrieb der Anlage mit möglichst hohem elektrischen Wirkungsgrad (*6*). Um dieses Ziel zu erreichen wurde eine Optimierungsaufgabe auf der Grundlage des mathematischen Anlagenmodells formuliert (*7*)(Kapitel 3). Die Ergebnisse wurden auf das Steuerungskonzept übertragen (*8*). Dies führt auf das Problem, den Betriebszustand der Brennstoffzelle zuverlässig zu erfassen (*5*).

Die Erfassung des Betriebszustands der Brennstoffzelle basiert auf experimentellen Beobachtungen. Es kann gezeigt werden, dass die einzelnen Zellspannungen eines Brennstoffzellenstacks bei verschiedenen Betriebszuständen ein charakteristisches Verhalten aufweisen (*10*). Damit kann zwischen den drei wesentlichen Fehlerfällen Wasserstoffmangel, Luftmangel und CO-Vergiftung differenziert werden (Kapitel 4). Insbesondere steht ein Indikator für die Gasversorgung der Brennstoffzelle zur Verfügung, der im Steuerungskonzept benötigt wird (*11*).

Das gesamte Regelungskonzept bestehend aus unterlagerten Regelkreisen und einem übergeordneten Systemregler ist in Kapitel 5 beschrieben. Die entwickelte Steuerung wurde an der Laboranlage praktisch erprobt.

Die Auswertung der Brennstoffzellen-Spannung zur Erfassung des Betriebszustandes ist bereits bekannt. In dieser Arbeit werden hingegen charakteristische Streuungen der Zellspannungen auswertet und daraus Indikatoren für den Betriebszustand gebildet. Diese Indikatoren umfassen insbesondere auch den Gasbedarf der Brennstoffzelle. Damit konnte eine bedarfsangepasste, geregelte Gasversorgung zur Erzielung eines möglichst wirkungsgradgünstigen Betriebs ohne zusätzliche Sensoren realisiert werden.

Im Anhang werden zwei weitere für den Betrieb von BZ-HEV wichtige Fragestellungen behandelt. Zum einen Möglichkeiten zur Verkürzung der Anfahrzeit durch das Einfügen eines Wasserstoff-Zwischenspeichers und zum anderen die Wasserbilanz einer BZ-HEV.

2 Systemanalyse einer BZ-HEV

In diesem Kapitel wird ein mathematisches Modell der Laboranlage hergeleitet. Der grundsätzliche Aufbau von BZ-HEV wurde bereits in der Einleitung gezeigt. Im folgenden wird die Laboranlage genauer beschrieben. Daran anschliessend werden Modelle der einzelnen Anlagenkomponenten entwickelt und einzeln validiert. Den Abschluss des Kapitels bildet die Kombination dieser Komponenten zum Gesamtmodell der Anlage. Das Simulink-Modell der Gesamtanlage ist im Anhang C.1 abgebildet.

Die Modelle wurden basierend auf physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten entwickelt. Dadurch ergibt sich ein genauer Einblick in das Systemverhalten, der auch für den Steuerungsentwurf hilfreich ist. Zudem sind physikalische Modelle prinzipiell auch auf andere Anlagen übertragbar. Das Modell liegt in Form gewöhnlicher Differenzialgleichungen vor und kann damit mit Standardsoftware (*Matlab/Simulink*) simuliert werden.

Ein alternativer Ansatz wären experimentelle Modelle, beispielsweise Impulsantworten oder neuronale Netze. Diese Verfahren wurden nicht angewendet, da die Modelle dann nur für die konkret betrachtete Anlage und im Fall linearer Modelle nur für einen begrenzten Bereich gültig sind.

2.1 Topologie einer BZ-HEV

2.1.1 Typische Anlagenstruktur

Die folgende Beschreibung trifft für die meisten bekannten erdgasbetriebenen Anlagen auf Basis der PEM-Brennstoffzelle zu. Die Laboranlage, mit der die meisten Versuche durchgeführt wurden, wird im darauffolgenden Abschnitt detailliert vorgestellt.

BZ-HEV bestehen, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, aus den Hauptbaugruppen Reformer, Gasreinigung, Befeuchtern, Brennstoffzelle und Wechselrichter.

Im Reformer wird Wasserstoff aus Erdgas hergestellt. Dazu existieren im Wesentlichen drei Verfahren. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen werden im Folgenden für Methan angegeben, können aber auch für andere gasförmige und

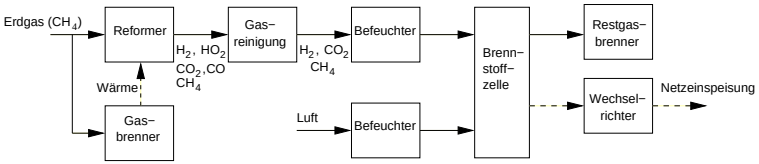


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Anlage

flüssige Kohlenwasserstoffe formuliert werden. Alle drei Reaktionen erfordern sehr hohe Temperaturen [3]:

Dampfreformierung: Bei diesem Verfahren wird das Erdgas (Methan) zusammen mit Wasserdampf auf rund 600 bis 800 °C erhitzt und über einen Katalysator geleitet. Die Reaktionsgleichungen sind:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta h_0 = 206\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \tag{2.1}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta h_1 = -41\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \tag{2.2}$$

Beide Reaktionen laufen nicht vollständig ab. Neben Wasserstoff entstehen auch Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Ausserdem bleiben etwas Methan und Wasser übrig. Die Gesamtreaktion ist endotherm und erfordert damit eine externe Wärmequelle. Dazu dient im Allgemeinen ein Gasbrenner, der entweder mit Erdgas oder mit Restgas der Brennstoffzelle beheizt wird.

partielle Oxidation: Hierbei handelt es sich um eine unvollständige Verbrennung. Aus Erdgas und Luftsauerstoff entsteht bei sehr hohen Temperaturen Kohlenmonoxid und Wasserstoff:

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta h = -247\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \tag{2.3}$$

Die partielle Oxidation ist exotherm, d. h. es entsteht Wärme.

autotherme Reformierung: Dieses Verfahren ist eine Kombination der beiden oben genannten, d. h. zu Methan werden Wasser und Luft zugegeben. Dies kann auch als Dampfreformierung mit interner Wärmezufuhr aufgefasst werden.

Ein Vergleich dieser Verfahren wurde von Mathiak [17] durchgeführt. Ein wichtiges Auswahlkriterium ist die Wasserstoffkonzentration im Reformat. Bei der Dampfreformierung wird die höchste Konzentration erreicht, da im Gegensatz zu den anderen Verfahren keine Luft zugegeben wird und das Reformat damit nicht durch Luftstickstoff verdünnt wird. Allerdings ist bei der Dampfreformierung ein zusätzlicher Gasbrenner zur Wärmezufuhr erforderlich.

In der Laboranlage wird die Dampfreformierung mit Wärmezufuhr durch einen Erdgasbrenner eingesetzt.

Für allgemeine Informationen zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen sei auf [18] und [2] hingewiesen.

Am Ausgang des Reformers liegt ein Gasgemisch mit ca. 5 bis 10 % CO vor. In der PEM-Brennstoffzelle wirkt Kohlenmonoxid aber schon bei Konzentrationen im ppm-Bereich als Katalysatorgift. Der Kohlenmonoxid-Anteil muss also in der Gasreinigung bis auf rund eintausendstel der Konzentration am Reformerausgang reduziert werden. Dazu sind im Allgemeinen mehrstufige Verfahren notwendig. Die erste oder die ersten beiden Stufen bestehen üblicherweise aus sog. Shift-Reaktoren, in denen die Wassergas-Reaktion

$$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta h = -41 \frac{kJ}{mol} \tag{2.4}$$

abläuft [2, 18]. Wie bei der Reformierung liegt auch hier eine Gleichgewichts-Reaktion vor. Die Lage des Gleichgewichts ist vor allem von der Temperatur abhängig. Bei fallender Temperatur nimmt die CO-Konzentration ab. Deshalb sollte die Reaktortemperatur möglichst niedrig sein. Allerdings läuft die Reaktion nur mit Katalysatoren ab, die erst bei ausreichend hoher Temperatur aktiv sind. Bei einer Temperatur von beispielsweise 150 °C liegt die Gleichgewichtskonzentration immer noch über 0,1 % CO.

Zur weiteren Gasreinigung sind zwei Verfahren verfügbar. Beim PROX-Verfahren (PRefered OXidation) wird zum Reformat etwas Luft gemischt. Der Luftsauerstoff reagiert dann bei entsprechender Katalyse mit CO und es entsteht CO_2. Allerdings reagiert der Sauerstoff auch mit H_2 und damit geht etwas Wasserstoff verloren (Reaktionsgleichungen siehe Abschnitt 2.3.3). Das zweite Verfahren ist die Methanisierung, bei der es sich um die Umkehrung der Reformierungsreaktion (2.1) handelt. Auch dabei geht Wasserstoff verloren.

Die Membran der PEM-Brennstoffzelle ist nur bei ausreichendem Wassergehalt protonenleitend. Deshalb müssen die zugeführten Gase angefeuchtet sein. Dazu sind vor der Brennstoffzelle Befeuchter vorgesehen. Auf der Anodenseite kann

auf einen Befeuchter evtl. verzichtet werden, da das Gas vom Reformer her schon Wasserdampf enthält.

In der Brennstoffzelle kann der Wasserstoff nicht vollständig verbraucht werden. Überschüssiger Wasserstoff und Restmethan werden verbrannt. Dies kann entweder in einem getrennten Brenner oder vorteilhaft im Brenner des Reformers erfolgen. Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle wird über einen Wechselrichter ins Stromnetz eingespeist.

Die Abwärme der Brennstoffzelle wird durch eine Wasserkühlung abgeführt. Neben der Brennstoffzelle müssen auch Teile der Gasreinigung gekühlt werden. Da das Kühlwasser in der Brennstoffzelle in Kontakt mit den Bipolarplatten steht, muss es zur Vermeidung von Kurzschlüssen eine niedrige Leitfähigkeit aufweisen, d. h. entmineralisiert sein. Zum Heizungskreislauf ist aus diesem Grund ein Wärmetauscher erforderlich.

2.1.2 Aufbau der Laboranlage

Alle Experimente wurden soweit nicht anders angegeben, an der Laboranlage der FH Ulm durchgeführt. Die Anlage wurde vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW), Ulm, zusammen mit dem Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Freiburg, entwickelt und bebaut. Die offizielle Inbetriebnahme erfolgte im Dezember 1999 [19, 20].

Im Rahmen des hier beschriebenen Projekts wurden gegen Ende 2001 wesentliche Umbauarbeiten und Erweiterungen durchgeführt (Abbildung 2.2).

Die im Folgenden verwendeten Bauteilbezeichnungen beziehen sich auf das Fließbild und die Fotos im Anhang C.2.

2.1.2.1 Gasaufbereitung

Das Erdgas strömt zuerst durch den Gaszähler FI25 und teilt sich dann in zwei Teilströme auf: der erste Teil fließt über das Magnetventil V9 und Rückschlagventil RV5 in einen Membranverdichter, dessen Fördermenge über einen Frequenzumrichter gesteuert wird. Danach folgt ein Aktivkohlefilter zur Entfernung von Schwefelverbindungen. Über den Durchflussmesser FI22 (mit Drosselventil) und Dreiwege-Magnetventil V7 gelangt das Erdgas in den Reformer und wird unter Wasserzugabe und bei hoher Temperatur zu Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgesetzt.

Der zweite Teil des Erdgasstroms wird in einem Gebläsebrenner verbrannt und liefert die Wärme für die Reformierungsreaktion. Die Verbrennungsluft wird durch



Abbildung 2.2: Laboranlage mit Gasanalysator und Steuerung

das Gebläse VM2 und den Druckregler V15 auf 20 mbar verdichtet und strömt dann in das Mischventil X2. Erdgas strömt durch den Gleichdruckregler V13 in das Mischventil. Dieses Ventil ermöglicht bei gleichbleibender Luftzahl λ die Einstellung der Brenngasmenge und damit die Temperaturregelung des Reformers. Im Reformer findet die Verbrennung an der Innenseite von kreisförmig aufgestellten Keramikwaben statt, in deren Zentrum sich der eigentliche Reformierreaktor befindet (vgl. Abbildung 2.6).

Die Wasserzufuhr in den Reformer besteht aus der Dosierpumpe PM2 mit nachgeschaltetem Windkessel B1 und Durchflußmesser FI20.

Das trockene Reformat (d. h. ohne Wasserdampf-Anteil) besteht neben H_2 aus ca. 10 % CO_2, 10 % CO und 3 % CH_4 (die CO- und CH_4-Konzentrationen hängen wesentlich von den Betriebsbedingungen ab). Durch die beiden nachfolgenden Shift-Stufen wird der CO-Gehalt verringert. Nach dem Hochtemperatur(HT)-Shift liegen noch ca. 3 % CO vor, nach dem Niedertemperatur(NT)-Shift noch ca. 0,3 % (wieder abhängig von den Betriebsbedingungen). Beide Stufen sind mechanisch gleich aufgebaut, unterscheiden sich aber durch die verwendeten Katalysatoren und Betriebstemperaturen.

Jede Shift-Stufe besteht aus einem zylindrischen Kessel, der mit einer Katalysatorschüttung gefüllt ist und in Längsrichtung durchströmt wird. Da die Reaktion

exotherm ist, ist eine wasserdurchströmte Rohrwendel zur Kühlung integriert. Die Kühlleistung wird durch eine entsprechend getaktete Ansteuerung der Magnetventile V17 bzw. V19 gesteuert. Zum Vorheizen beim Anlagenstart ist um die Behälter ein elektrisches Heizband angebracht.

Nach dem NT-Shift wird das Gas im Wärmetauscher W4 gekühlt und strömt dann durch den Druckregler V23.

Da im Reformat immer noch zuviel CO vorhanden ist, folgt ein PROX-Reaktor. Davor wird über den Durchflußregler FC1 etwas Luft zum Reformat gemischt. Trotz der hohen Selektivität oxidiert auch ein Teil des im Überschuß vorhandenen Wasserstoffs. Das Gas strömt dann über den Durchflußmesser FM4 in den Befeuchter BF2. Dort wird es durch eingesprühtes Kühlwasser angefeuchtet.

2.1.2.2 Brennstoffzelle

Die Luftzufuhr erfolgt aus dem gebäudeweiten Druckluftnetz. Ein kleiner Teil wird vor der CO-Feinreinigungsstufe zum Reformat gemischt (über V45), der Hauptteil fließt durch Magnetventil V29, Durchflußregler FC2 und Befeuchter BF1 zur Brennstoffzelle.

Über den Wechselrichter WR1 erfolgt die Einspeisung ins Stromnetz. Die Abwärme der Brennstoffzelle wird in das Kühlwasser abgegeben.

Restlicher Wasserstoff und im Reformer nicht umgesetztes Methan werden in einem katalytischen Diffusionsbrenner verbrannt. Die Verbrennungswärme wird dem Kühlwasserkreis zugeführt.

2.1.2.3 Kühlung

Der Kühlwasserkreislauf führt ausgehend vom Behälter B2 zur Brennstoffzelle und zur Pumpe PM3. Nach der Pumpe folgt ein Abzweig zu den Befeuchtern und schließlich der Restgasbrenner, der PROX-Reaktor und der Wärmetauscher W8. Hier erfolgt die Wärmeauskopplung in den Heizwasserkreislauf. Der sekundärseitige Durchfluss wird über das Stellventil V42 eingestellt. Dieses Ventil dient zur Regelung der Kühlwassertemperatur. Im Heizwasserkreislauf liegen ausserdem die Wärmetauscher W4 und W5. W4 dient zur Abkühlung des Reformats nach dem NT-Shift. Mit W5 wird die Abwärme der Brennstoffzellenabluft genutzt.

2.1.2.4 Sensoren

Zur Temperaturmessung werden in der Gasaufbereitung Thermoelemente und im Kühlwasserkreislauf Pt100-Sensoren eingesetzt. Zur Druck- und Durchflussmessung werden verschiedene Sensortypen eingesetzt, die hier nicht im Einzelnen aufgeführt werden. Die meisten Sensoren sind direkt an die SPS angeschlossen. Alle in der SPS verfügbaren Messwerte und interne Größen (z. B. Reglerparameter, Stellgrößen) werden zu einem PC übertragen und protokolliert.

Gasproben können über den Meßstellenumschalter V46 an verschiedenen Stellen der Gasaufbereitung und nach der Brennstoffzelle entnommen werden. Das Analysegerät (Emerson NGA2000) enthält NDIR-Sensoren (Infrarotabsorption) für CO_2, CO und CH_4, einen paramagnetischen Sensor für O_2 und einen Wärmeleitfähigkeitssensor für H_2. Wegen diverser Querempfindlichkeiten erfordert die Messung der Reformatzusammensetzung eine aufwendige Querverrechnung.

2.1.2.5 Steuerung

Die Steuerung besteht aus einer *Siemens S7-300* SPS. Der Anschluß der Sensoren und Aktoren erfolgt über direkt an der Anlage montierte Klemmenkästen und von dort gebündelt zum Schaltschrank. Der rechte Klemmenkasten enthält außerdem Bedienelemente.

Die Steuerung ist in die drei Teile Ablaufsteuerung, Sollwertvorgabe und unterlagerte Regelkreise aufgeteilt.

Die Ablaufsteuerung koordiniert den Startvorgang und schaltet im Wesentlichen nacheinander die Heizung der Shift-Reaktoren, den Reformerbrenner und die Erdgas- und Wasserzufuhr zum Reformer ein. Nach Betätigung des Start-Tasters beginnt der Anfahrvorgang mit dem Vorheizen der Shift-Stufen. Das Vorheizen der Gasaufbereitung mit Reformer und Shift-Reaktoren erfordert den größten Teil der Anfahrzeit. Nach knapp einer Stunde sind im NT-Shift ausreichend hohe Temperaturen erreicht und der Reformerbrenner wird gezündet. Die Betriebstemperatur des Reformers ist nach ca. 15 Minuten erreicht und die Reformierung beginnt mit dem Einströmen von Erdgas und Wasser in den Reaktor. Die erforderliche Aufheizzeit ist abhängig vom vorigen Anlagenbetrieb und der Stillstandszeit - je höher die Temperatur bereits ist, desto weniger Aufheizzeit ist erforderlich. Da die Aufheizzeit der Teilsysteme nicht bekannt ist, werden zuerst nur die Shift-Reaktoren beheizt. Diese erfordern bei kalter Anlage eine wesentlich längere Aufheizzeit als der Reformer. Der Reformerbrenner wird eingeschaltet, sobald die Shift-Reaktoren die erforderliche Mindest-Betriebstemperatur erreicht haben.

Beim Anfahren wird die Brennstoffzelle noch nicht durchströmt, sondern das Reformat über einen Bypass zum Restgasbrenner geleitet und verbrannt. Der Restgasbrenner dient beim Anfahren zum Aufheizen des Kühlwassers. Die Ventile zur Brennstoffzelle werden beim Erreichen einer ausreichenden Reformatzusammensetzung geöffnet. Zuletzt wird der Brennstoffzellen-Strom auf einen vom Benutzer vorgegebenen Wert erhöht. Die Anlage befindet sich dann im stromgeführten Betrieb.

Im Teil Sollwertvorgabe werden die Stellgrößen Brennstoffzellenstrom, Luftdurchfluss, Erdgasdurchfluss und Wasserdurchfluss und Reformertemperatur abhängig von der geforderten elektrischen Anlagenleistung über Kennlinien gesteuert vorgegeben. Bei Lasterhöhungen darf die Brennstoffzelle erst dann mit einem höheren Strom belastet werden, wenn der Gasdurchfluss ausreichend angestiegen ist. Deshalb erfolgen Stromerhöhungen rampenförmig verzögert.

Die verschiedenen Temperaturen (Reformerbrenner, HT-Shift, NT-Shift und Kühlwasser) werden über PID-Regler geregelt. Der Stromsollwert und verschiedene Parameter sind über das Bedienpanel oder den PC einstellbar.

2.2 Wasserstofferzeugung

2.2.1 Schnittstellendefinition

Das Gesamtsystem kann größtenteils durch in Reihe geschaltete Teilsysteme repräsentiert werden. Für diese Teilsysteme wurde eine einheitliche Schnittstelle definiert, die im Folgenden beschrieben ist.

Gasströmungen werden durch Temperatur T, Druck p und Stoffmengenstrom $\underline{\dot{n}}$ beschrieben. $\underline{\dot{n}}$ enthält alle im System vorkommenden Gase in der folgenden Reihenfolge:

$$\underline{\dot{n}} = (\dot{n}_{\mathrm{H_2}}, \dot{n}_{\mathrm{O_2}}, \dot{n}_{\mathrm{N_2}}, \dot{n}_{\mathrm{CO}}, \dot{n}_{\mathrm{CO_2}}, \dot{n}_{\mathrm{H_2O}}, \dot{n}_{\mathrm{CH_4}})^{\mathrm{T}}$$

Bezogen auf die *Gasflussrichtung* werden die Größen am Eingang eines Teilsystems mit dem Index e und am Ausgang mit dem Index a bezeichnet. Vor einem Teilsystem i liegen damit die Temperatur $T_{e,i}$, der Druck $p_{e,i}$ und der Durchfluss $\underline{\dot{n}}_{e,i}$ vor und danach $T_{a,i}$, $p_{a,i}$ und $\underline{\dot{n}}_{a,i}$.

Im *Simulink*-Modell ist davon die *Signalflussrichtung* zu unterscheiden (Abbildung 2.3): Der Druck $p_{e,i}$ ist eine Ausgangsgröße des Teilmodells i und der Druck $p_{a,i}$ entsprechend eine Eingangsgröße, d. h. der Eingangsdruck $p_{e,i}$ baut sich abhängig von der Durchströmung und dem Ausgangsdruck $p_{a,i}$ auf. Dieser Ausgangsdruck $p_{a,i}$ resultiert wiederum aus dem Eingangsdruck des nachfolgenden Teilsys-

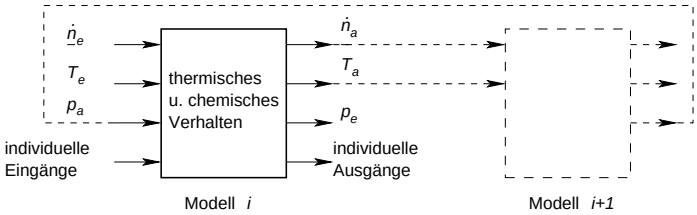


Abbildung 2.3: Verschaltung in Reihe geschalteter Teilsysteme im *Simulink*-Modell. Die Strömungsrichtung ist von links nach rechts. Die Pfeile entsprechen der Signalflussrichtung im Modell.

tems $p_{e,i+1}$. Im Signalflussdiagramm kommt dies durch eine Rückkopplung zum Ausdruck.

Damit haben alle *Simulink*-Modelle mindestens die folgende Schnittstelle:

Eingangssignal	Ausgangssignal
T_e	T_a
$\underline{\dot{n}}_e$	$\underline{\dot{n}}_a$
p_a	p_e

Mit dieser Struktur kann die Strömung nur in Vorwärtsrichtung beschrieben werden. Dies stellt aber praktisch keine Einschränkung dar, da in den üblichen Betriebszuständen alle Teile der Anlage nur in einer Richtung durchströmt werden.

2.2.2 Gas- und Wasserzufuhr

Vor dem Reformer wird in diesem Abschnitt die Erdgas- und Wasserversorgung beschrieben (siehe Abbildung 2.4). Die Erdgaszufuhr besteht aus einem Kompressor und einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter zur Entfernung von Schwefelverbindungen, die unter anderem als Odorierungsmittel im Erdgas enthalten sind. Schwefel würde ansonsten die Katalysatoren der Gasaufbereitung deaktivieren.

Darauf folgt ein Dreiwegeventil, um beim Anlagenstart und bei der Abschaltung mit Stickstoff zu spülen (für den Laborbetrieb sinnvoll).

Die Wasserzufuhr besteht aus einer Dosierpumpe mit nachgeschaltetem Windkessel und Drossel. Dadurch wird ein stetiger Wasserdurchfluss erreicht.

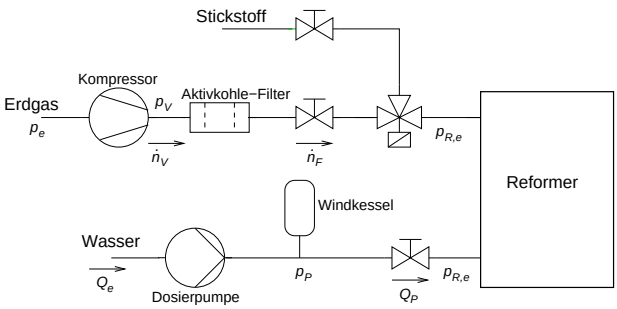


Abbildung 2.4: Erdgas- und Wasserzufuhr zum Reformer

2.2.2.1 Verdichter

Im Erdgasnetz herrscht ein geringer Überdruck von ca. 40 mbar. Zum Betrieb der Brennstoffzellenanlage würde dieser Überdruck nur bei einem sehr niedrigen Druckabfall über Reformer, Gasreinigung und Brennstoffzelle ausreichen. Tatsächlich ist dieser Druckabfall weit höher als 40 mbar. Zur Druckerhöhung ist dem Reformer deshalb ein Verdichter vorgeschaltet. Der Erdgasdurchfluss wird über die Verdichterdrehzahl gesteuert.

Der Verdichter besteht aus einem Drehstrommotor und einem zweizylindrigen Membrankompressor. Die Motordrehzahl wird über einen Frequenzumrichter gesteuert.

Das Modell besitzt neben den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Ein- und Ausgängen als weiteren Eingang die Motorfrequenz (Stellgröße des Frequenzumrichters) und als weiteren Ausgang die aufgenommene elektrische Leistung.

Zur Berechnung der Fördermenge wird davon ausgegangen, dass bei jeder Umdrehung eine dem Hubvolumen V_h entsprechende Gasmenge angesaugt wird. Bei bekanntem Eingangsdruck p_e und Gastemperatur T_e kann diese Gasmenge aus dem Hubvolumen berechnet werden. Da die Drehzahl proportional zur Ansteuerfrequenz f ist, ergibt sich der molare Gasdurchfluss $\dot{n}_V$ zu:

$$\dot{n}_V = f \cdot \frac{p_e \, V_h}{R \, T_e} \tag{2.5}$$

Zulässige Ansteuerfrequenzen f liegen zwischen 16,7 und 50 Hz.

Nach vorliegenden Gasanalysen enthält das eingesetzte Erdgas ca. 98 % Methan. Im Modell wird vereinfachend von reinem Methan ausgegangen, d. h.

$$\underline{\dot{n}}_V = (0, \quad 0, \quad 0, \quad 0, \quad 0, \quad 0, \quad \dot{n}_V)^{\mathrm{T}} \tag{2.6}$$

Zur Berechnung der Ausgangstemperatur T_V wird adiabate Kompression angenommen [21]:

$$T_V = T_e \cdot \left(\frac{p_V}{p_e}\right)^{1-\frac{1}{\kappa}} \tag{2.7}$$

Dabei ist p_V der Ausgangsdruck und κ der Isentropenexponent. In der Realität wird diese Temperatur allerdings nicht erreicht, da das Gas schon im Kompressor wieder abkühlt.

Der Leistungsbedarf für die Verdichtung beträgt

$$P_{el} = \dot{n}_V \cdot \frac{c_p}{\eta_V} \cdot (T_V - T_e) \tag{2.8}$$

Durch den Wirkungsgrad η_V werden die Verluste von Frequenzumrichter, Motor und Mechanik berücksichtigt.

Der Verdichter kann durch ein statisches Modell beschrieben werden, da die nachfolgenden Teilsysteme wesentlich größere Zeitkonstanten aufweisen.

Die Modellparameter sind in der Tabelle B.1 im Anhang aufgeführt. Der Eingangsdruck entspricht dem Druck im Erdgasnetz. Als Eingangstemperatur wird Umgebungstemperatur angenommen. Der Isentropenexponent und die Wärmekapazität sind Tabellenwerte. Das Hubvolumen V_h wurde experimentell ermittelt.

2.2.2.2 Entschwefelung / Druckbehälter

Im Erdgas sind Schwefelverbindungen nur in Spuren enthalten und diese werden im Filter praktisch vollständig zurückgehalten. Die Entschwefelung erfordert keine Steuerung oder Überwachung, solange sichergestellt ist, dass das Filter rechtzeitig ausgetauscht wird. Damit genügt die Modellierung des fluidischen Verhaltens. Das Filter wird als Druckbehälter mit nachgeschalteter Drossel aufgefasst. Mit dieser Struktur kann auch die in Abschnitt 2.2.1 definierte Schnittstelle eingehalten werden.

Für das thermische System wird angenommen, dass der Behälter eine einheitliche Temperatur T_F besitzt und die Gastemperatur damit übereinstimmt. D. h. mit der Temperatur T_V einströmendes Gas nimmt praktisch sofort die Behältertemperatur an. Die zugeführte Leistung ergibt sich damit mit der molaren Wärmekapazität des

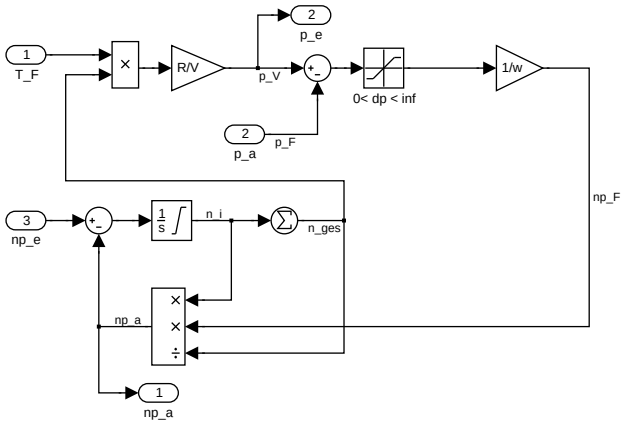


Abbildung 2.5: Druckbehälter-Modell

Gases c_p und dem Durchfluss $\dot{n}_V$ zu $c_p \cdot \dot{n}_V(T_V - T_F)$. Wärmeverluste werden als proportional zur Differenz der Behältertemperatur T_F zur Umgebungstemperatur T_u angenommen. Die Verlustleistung beträgt dann $k(T_u - T_F)$. Aus der Energiebilanz ergibt sich damit die folgende Differentialgleichung für T_F:

$$c \cdot m \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_F = c_p \cdot \dot{n}_V(T_V - T_F) + k(T_u - T_F) \tag{2.9}$$

Darin sind c die spezifische Wärmekapazität und m die Masse des Behälters. Der erste Term auf der rechten Seite entspricht dem konvektiven Wärmestrom des einströmenden Gases und der zweite Term beschreibt die Wärmeverluste zur Umgebung.

Das fluidische System basiert auf den Stoffbilanzen aller beteiligten Gase und der allgemeinen Gasgleichung. Als einfache Näherung wird der Ausgangsdurchfluss $\dot{n}_F$ als proportional zur Druckdifferenz $\Delta p_F = p_V - p_F$ angenommen (Abbildung 2.5). p_V ist der Druck im Behälter und p_F der Druck am Ausgang nach der Drosssel. Die Abhängigkeiten von Temperatur und Gaszusammensetzung werden vernachlässigt:

$$\dot{n}_F = \frac{1}{w}(p_V - p_F) \tag{2.10}$$

Die Stoffbilanz lautet für jede Gaskomponente i:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} n_i = \dot{n}_{V,i} - \dot{n}_{F,i} \tag{2.11}$$

Unter der Annahme einer vollständigen Durchmischung im Behälter verteilt sich die gesamte ausströmende Gasmenge $\underline{\dot{n}}_F$ auf die einzelnen Komponenten entsprechend deren Anteil im Behälter n_i:

$$\dot{n}_{F,i} = \dot{n}_F \cdot \frac{n_i}{n_{ges}}, \qquad n_{ges} = \sum_i n_i \tag{2.12}$$

Der Behälterdruck entspricht dem eingangsseitigen Druck p_V und ist eine Ausgangsgröße des Modells. p_V wird aus der insgesamt enthaltenen Stoffmenge n_{ges}, der Temperatur T_F und dem Behältervolumen V basierend auf der allgemeinen Gasgleichung berechnet:

$$p_V = \frac{R}{V} \cdot T \cdot n_{ges} \tag{2.13}$$

Die Modellparameter sind im Anhang B.2 aufgeführt. Bei den meisten Angaben handelt es sich um Schätzwerte, wobei diese für das Gesamtmodell einen vernachlässigbaren Einfluss haben.

2.2.2.3 Dosierpumpe

Die Dosierpumpe fördert das zur Reformierung benötigte Wasser aus dem Kühlwasserbehälter. Eingesetzt wird eine Membranpumpe, deren Hubzahl über einen Steuereingang vorgegeben wird. Die Fördermenge ist proportional zur Hubzahl. Der Maximaldurchfluss von 67 ml/min entspricht 120 Hüben pro Minute.

Die Pumpstöße werden durch einen nach der Pumpe angebrachten Windkessel im Zusammenspiel mit einer Drossel geglättet.

Das Pumpenmodell beinhaltet die Pumpe, den Windkessel und die Drossel.

Der Ausgangsdurchfluss durch die Drossel ist Q_P. Der Durchfluss Q_e ist gleich der Fördermenge der Pumpe und entspricht bei gesetztem Freigabesignal S dem Solldurchfluss Q_{soll}:

$$Q_e = \begin{cases} Q_{soll} & \text{für} \quad S = 1 \\ 0 & \text{für} \quad S = 0 \end{cases} \tag{2.14}$$

Das Wasservolumen $V_{\mathrm{H_2O}}$ im Windkessel ergibt sich aus der Bilanzgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} V_{\mathrm{H_2O}} = Q_e - Q_P \tag{2.15}$$

Der ausgangsseitige Durchfluss hängt von der Druckdifferenz über der Drossel ab. Dafür kann mit guter Näherung ein proportionaler Zusammenhang angenommen werden:

$$Q_P = k(p_P - p_{R,e}) \tag{2.16}$$

Der Druck im Windkessel p_P steigt mit zunehmendem Wasserstand und damit abnehmendem Luftvolumen nach dem Boyle-Mariott´schen Gesetz an:

$$p_P = p_0 \cdot \frac{V_0}{V_0 - V_{H_2O}} \tag{2.17}$$

Dabei ist V_0 das Behältervolumen und $p_0 = p_U$ der Druck im leerem Behälter.

Die Modellparameter sind im Anhang B.3 enthalten. Der Strömungswiderstand der Drossel wurde experimentell bestimmt.

2.2.2.4 Schwingungsneigung der Medienzufuhr

Unter bestimmten Voraussetzungen traten bei der Laboranlage Dauerschwingungen beim Gas- und Wasserdurchfluss auf. Dieser Effekt wird hier nur kurz und ohne mathematische Darstellung beschrieben, da er vom genauen Anlagenaufbau abhängt und daher nicht allgemein übertragbar ist.

In den Reformer strömendes Wasser verdampft nach einer gewissen Zeit und führt damit zu einer Zunahme der Gasmenge im Reformer. Durch die zunehmende Gasmenge steigt der Druck im Reformer an. Zunehmender Reformerdruck bewirkt aber entsprechend Gleichung 2.16 einen abnehmenden Wasserdurchfluss. Dadurch und da Gas aus dem Reformer in die nachfolgenden Systeme strömt, nimmt der Reformerdruck wieder ab.

Dieser Vorgang wurde an der Laboranlage beobachtet und führte zu instabilem Betrieb der Gasaufbereitung. Abhilfe schaffte ein höherer Strömungswiderstand der Drossel, da dann Druckschwankungen im Reformer weniger Einfluss auf den Wasserdurchfluss haben.

Die Stabilität der Medienzufuhr kann durch Berechnung der Pole eines linearisierten Modells überprüft werden.

2.2.3 Reformer

2.2.3.1 Aufbau und Funktion

Den Aufbau des Reformers zeigt Abbildung 2.6: Von oben strömen Methan und flüssiges Wasser ein. Das Verhältnis der Molmengen Wasser zu Methan (abgekürzt S/C für steam to carbon) muss für einen vollständigen Reaktionsablauf mindestens 2 betragen. Aus im Folgenden genannten Gründen wird praktisch aber ein höherer Wert verwendet. Das Wasser verdampft in einer Rohrschlange, an der die heißen Abgase des Gasbrenners vorbeiströmen. Dieser Verdampfer entspricht prinzipiell einem Gegenstromwärmetauscher.

Danach strömt das Wasserdampf/Methan-Gemisch weiter in den Reaktorraum. Der Reaktor besteht aus einem inneren Rohr und einem äußeren Ringspalt. Beide sind mit katalysatorbeschichteten Metallwaben gefüllt. Das Gemisch strömt von oben nach unten durch das innere Rohr und über den äusseren Ring wieder nach oben zum seitlich liegenden Ausgang. Die Reaktionen (2.1) und (2.2) laufen bei ca. 600 bis 800 °C ab. Am Ausgang liegt ein Gemisch aus Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan vor.

Der Reformer wird durch einen Erdgasbrenner beheizt, der aus kreisförmig um den Rohrreaktor angeordneten Keramikwaben besteht. Die Verbrennungsluft wird durch ein Gebläse zugeführt und bereits vor dem Brenner mit Erdgas gemischt. Dieses Gemisch strömt von außen durch die Waben und verbrennt als Flammenteppich an der inneren Wabenseite. Die Verbrennungsreaktion ist:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta h_C = -804\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \tag{2.18}$$

Über ein elektrisches Stellventil kann der Brenngasdurchfluss und damit die Brennerleistung eingestellt werden. Die Luftzahl λ bleibt dabei unabhängig vom Durchfluß konstant. λ ist ein Maß für den Luftüberschuss bei der Verbrennung: Bei $\lambda = 1$ wird gerade die stöchiometrisch erforderliche Luftmenge zugeführt und bei $\lambda > 1$ liegt ein Luftüberschuss vor. Das Abgas strömt durch den Spalt zwischen innerem und äußerem Reaktorrohr und weiter durch den Verdampfer.

Der Reformer liefert abhängig von den Betriebsbedingungen maximal 100 L/min trockenes Reformat. Teillastbetrieb ist bis zu 40 % der Maximalleistung möglich. Dementsprechend liegt der Erdgasdurchfluss zum Reformer zwischen 10 und 25 L/min.

Eine aus energetischer Sicht sinnvolle Restgasrückführung zur Beheizung des Reformers ist an der Anlage nicht realisiert worden. Der Reformerbrenner kann nur mit Erdgas betrieben werden.

Abbildung 2.6 zeigt auch die Position der Temperatursensoren. Erfasst werden die Temperaturen am Ausgang von Verdampfer und Reaktor und ausserdem die Brennertemperatur.

In der Abbildung 2.7 sind die wesentlichen im Reformer ablaufenden physikalischen und chemischen Vorgänge dargestellt.

Zuerst wird der Brenner betrachtet. Das Brenngasgemisch strömt durch den Brennerrückraum zu den Keramikplatten des Brenners und weiter durch Bohrungen in diesen Platten in den Brennraum. Dort findet die Verbrennungsreaktion statt wodurch die Keramik erwärmt wird. Die Keramik strahlt Wärme an den Reaktor ab.

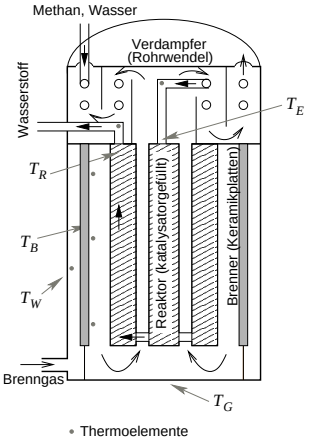


Abbildung 2.6: Schnitt durch den Reformer (schematisch). Der Reformer ist ca. 60 cm hoch und hat einen Durchmesser von 28 cm.

Der Reaktor wird neben der Strahlung vom Brenner auch durch das Abgas des Brenners, das an den Aussenwänden des Reaktors vorbeiströmt, erwärmt. Im Ringspalt wird Wärme durch Strahlung übertragen. Innerhalb des Reaktors treten Konvektion durch das Reformat und Wärmeleitung in den Metallwaben auf. Hinzu kommt die Reaktionswärme der Reformierungsreaktion.

Im Verdampfer findet konvektive Wärmeübertragung statt und ausserdem verdampft das durchströmende Wasser.

2.2.3.2 Modellstruktur

In der Literatur sind verschiedene Reformermodelle zu finden, die sich im Wesentlichen in experimentelle Modelle und theoretische Modelle in der Form von partiellen Differentialgleichungen (PDE) einteilen lassen. Deren Aufbau und Eigenschaften und insbesondere die Unterschiede zum im Folgenden beschriebenen Modell werden kurz dargestellt.

Ein experimentelles Modell, allerdings für einen industriellen Dampfreformer mit einem komplexeren Aufbau, wird von Meziou und Alatiqi [22] vorgestellt. Es handelt sich um ein anhand von Sprungantworten identifiziertes ARX-Modell, das eine rationelle Übertragungsfunktion und eine Totzeit enthält [23]. Das Modell

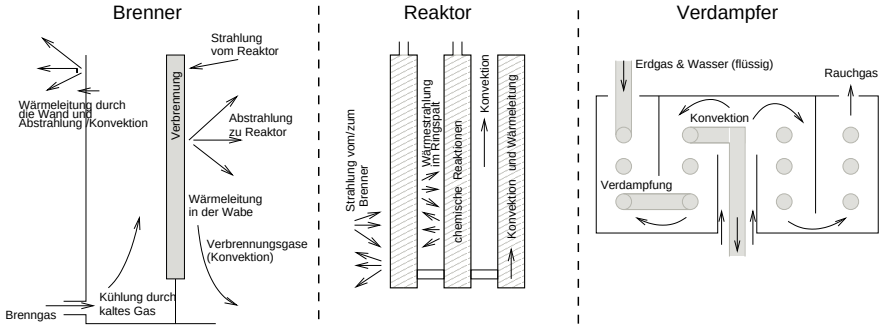


Abbildung 2.7: Vorgänge im Reformer

wurde für den Regelungsentwurf verwendet. Mit ausreichend experimentellen Daten kann ein solches Modell in relativ kurzer Zeit und mit hoher Genauigkeit erstellt werden. Allerdings ist der Gültigkeitsbereich auf die konkret vermessene Anlage beschränkt.

Im Gegensatz dazu basieren theoretische Modelle auf physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten, die üblicherweise auf partielle Differentialgleichungen (PDE) führen. Beispielsweise beschreibt Nielsen [24] ein zweidimensionales Modell eines Dampfreformers unter Berücksichtigung von Reaktionskinetik, Diffusion und Wärmeleitung. Allerdings wird nur der zylinderförmgige Reaktor selbst ohne Verdampfer und Brenner betrachtet. Maume [25] beschreibt einen autothermen Methanolreformer mit einem eindimensionalen Modell. Zur numerischen Simulation dieser Modelle ist eine Ortsdiskretisierung erforderlich, die auf ein gewöhnliches, zeitabhängiges System von Differentialgleichungen führt.

Die Methode der linearen Identifizierung, wie in [22] eingesetzt, ist für die in dieser Arbeit behandelte Fragestellung ungeeignet, da der erforderliche Gültigkeitsbereich neben dem Reformierbetrieb auch den Anlagenstart umfasst. Ein so weiter Bereich kann mit einem linearen Modell (z. B. ARX) nicht erfasst werden.

Ein Ansatz mit PDE ist durch den komplexen geometrischen Aufbau des Reformers (vgl. Abbildung 2.6) wenig praktikabel (die oben genannten Arbeiten [24, 25] bezogen sich nur auf einen zylindrischen Reaktor, nicht aber den gesamten Reformer).

Um eine überschaubare Modellstruktur zu erhalten, wurde der Reformer in wenige Teile untergliedert und diese als konzentrierte Elemente („lumped elements“)

aufgefasst. Damit wird die räumliche Ausdehnung und die Temperaturverteilung innerhalb dieser Elemente nicht berücksichtigt. Dieses Modell kann anstelle von partiellen mit gewöhnlichen Differentialgleichungen beschrieben werden. Für die regelungstechnische Anwendung ist dies vorteilhaft, da nach einer Linearisierung gebräuchliche Verfahren der Regelungstechnik eingesetzt werden können.

Die Eingänge und Ausgänge des Reformermodells sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Eingänge und Ausgänge des Reformermodells

Eingänge	
—	Brennerzustand (Gebläse ein/aus, Erdgasventil auf/zu)
s_V	Position des Brennerventils
$\dot{n}_{H_2O}, T_{H_2O}$	Wasserdurchfluss und Temperatur
$\dot{n}_{CH_4}, T_{CH_4}$	(Reformier-)Erdgasdurchfluss und Temperatur
Ausgänge	
T_B	Brennertemperatur
T_E	Verdampfertemperatur
T_F	Flammentemperatur
T_R	Reaktortemperatur
T_W	Wandtemperatur
$\underline{\dot{n}_R}$	Reformatdurchfluss

Zuerst wird der thermische Teil und danach der chemische Teil des Modells beschrieben. Nicht berücksichtigt ist das fluidische Verhalten, da sowohl der Druckverlust beim Durchströmen des Reformers als auch dessen Volumen (und damit die Gaslaufzeit) im Vergleich zu den nachfolgenden Systemen vernachlässigbar klein sind.

2.2.3.3 thermische Vorgänge

Abbildung 2.6 legt die Aufteilung des Reformers in fünf Elemente nahe. Diese Elemente sind der Brenner, der Reaktor, der Verdampfer, die Aussenwand und die Grundplatte. Abbildung 2.8 zeigt diese fünf Elemente und deren Kopplungen durch Wärme- und Stoffströme. Die Pfeile geben die Richtung des Wärme- bzw. Stoffstroms im Betrieb an.

Einfache, durchgezogene Linien symbolisieren Wärmeleitung. Der Wärmestrom q ist proportional zur Temperaturdifferenz ΔT der beiden Elemente: $q = k_L \cdot \Delta T$. Die Proportionalitätskonstante k_L ergibt sich aus der Wärmeleitfähigkeit und der Geometrie. Wärmeverluste von der Wand zur Umgebung werden

als proportional zur Temperaturdifferenz $T_W - T_A$ mit der Proportionalitätskonstanten k_{WA} angenommen. Wärmestrahlung ist durch die gestrichelte Linie dargestellt. Der Wärmestrom ist hier proportional zur vierten Potenz der Temperaturen: $q_{BR} = k_{BR}\left(T_B^4 - T_R^4\right)$. Die Konstante k_{BR} hängt ab von der Emmissivität der Oberflächen und der Geometrie.

Der Reformiergasstrom ist durch zweifache Linien dargestellt. Methan und Wasser strömen durch den Verdampfer in den Reaktor. An den Linien ist jeweils der Durchfluss und die Temperatur angegeben. Eine vereinfachende Annahme ist, dass beim Kontakt des Gases mit einem Element dieses die Elementtemperatur annimmt. Mit dieser Annahme kann der beim Durchströmen übertragene Wärmestrom aus einer Energiebilanz bestimmt werden: $q = c_p\left(T_{Gas,ein} - T_{Element}\right)$. Eine genauere Betrachtung führt auf Konvektion, deren Beschreibung zu komplexen Gleichungen führt und nur für wenige, einfache Geometrien analytisch lösbar ist (vgl. [26]). Die Reformierungsreaktion wird weiter unten ausführlich beschrieben.

Der Brenngasstrom ist durch dreifache Linien dargestellt und führt über die Wand zum Brenner. Der gestrichelt gezeichnete Block „Flamme“ symbolisiert die Verbrennung. Hier wird angenommen, dass die Verbrennung an der Oberfläche des Brenners stattfindet und ein Teil der Verbrennungswärme an den Brenner abgegeben wird (k_{FB}). Die Abgastemperatur T_F ergibt sich aus der Energiebilanz mit der Verbrennungswärme Δh_C und der Wärmeleitung zum Brenner k_{FB}:

$$T_F = T_B - \frac{\Delta h_C \cdot \dot{n}_{B,\mathrm{CH_4}}}{c_{p,\mathrm{CH_4}} \cdot \underline{\dot{n}}_B + k_{FB}} \tag{2.19}$$

Das Abgas strömt an der Grundplatte vorbei. Da die Kontaktfläche klein ist, kann nicht von einer vollständigen Abkühlung des Abgases auf die Temperatur der Grundplatte T_G ausgegangen werden. Deshalb wird ein Faktor k_{FG} eingeführt, der den Anteil der übertragenen Wärme im Vergleich zur vollständigen Abkühlung angibt:

$$T_{FG} = T_F - k_{FG}(T_F - T_G) \tag{2.20}$$

2.2.3.4 chemische Reaktionen

Verbrennungsreaktion Die Brennerleistung wird mit einem elektrisch betätigten Stellventil gesteuert. Der Zusammenhang zwischen Ventilstellung s_v und Erdgasdurchfluss $\dot{n}_V$ wurde experimentell bestimmt und kann mit guter Näherung durch eine lineare Kennlinie beschrieben werden:

$$\dot{n}_V = v_0 + v_1 s_V \tag{2.21}$$

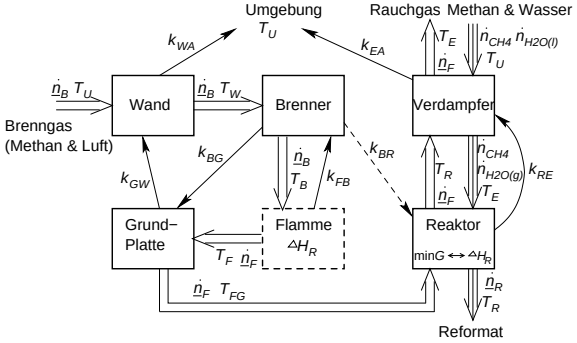


Abbildung 2.8: Struktur des Reformermodells. Die einfachen Pfeile symbolisieren Wärmeströme (durchgezogen als Wärmeleitung und gestrichelt als Strahlung), doppelte Pfeile den Brenngasstrom und dreifache Pfeile den Reformiergasstrom.

Der Brenngasdurchfluss $\underline{\dot{n}}_B$ und der Abgasdurchfluss $\underline{\dot{n}}_F$ hängen von der Ventilstellung und dem Brennerzustand (Gebläse ein/aus, Brenner ein/aus) ab und sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die zweite Spalte gilt bei abgeschaltetem Brenner. Vor der Brennerzündung und nach der Abschaltung wird mit Luft gespült. Dann ist die dritte Spalte gültig. Die rechte Spalte gilt schliesslich im Betrieb und ergibt sich aus Stöchiometrie entsprechend Gleichung (2.18).

Tabelle 2.2: Brenngas(B)- und Abgas(F)-Durchfluss

Gaskomponente	abgeschaltet	Gebläse ein	Brenner ein
$\dot{n}_{B,\mathrm{O_2}}$	0	$2\lambda\dot{n}_V$	$2\lambda\dot{n}_V$
$\dot{n}_{B,\mathrm{N_2}}$	0	$2\cdot\frac{79}{21}\lambda\dot{n}_V$	$2\cdot\frac{79}{21}\lambda\dot{n}_V$
$\dot{n}_{B,\mathrm{CH_4}}$	0	0	$\dot{n}_V$
$\dot{n}_{F,\mathrm{O_2}}$	0	$2\lambda\dot{n}_V$	$2(\lambda-1)\dot{n}_V$
$\dot{n}_{F,\mathrm{N_2}}$	0	$2\cdot\frac{79}{21}\lambda\dot{n}_V$	$2\cdot\frac{79}{21}\lambda\dot{n}_V$
$\dot{n}_{F,\mathrm{CH_4}}$	0	0	0
$\dot{n}_{F,\mathrm{CO_2}}$	0	0	$\dot{n}_V$
$\dot{n}_{F,\mathrm{H_2O}}$	0	0	$2\dot{n}_V$

Reformierungsreaktion Die Reformierungsreaktionen (2.1) und (2.2) laufen im Reaktor mit endlicher Geschwindigkeit ab. Die Reaktionskinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf der Reaktionen. Nach ausreichend langer Reaktionszeit ändert sich die Zusammensetzung nicht mehr. Diese wird als Gleichgewichtszusammensetzung bezeichnet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Verhältnis und dem Durchfluss der Edukte, der Temperatur und dem Druck ab. Die Gleichgewichtszusammensetzung ist hingegen unabhängig vom Durchfluss. Die Berechnung der Gaszusammensetzung am Ausgang des Reaktors kann auf der Grundlage eines Modells der Reaktionskinetik erfolgen ([24, 25]). Da dazu ein nichtlineares Differentialgleichungssystem gelöst werden muss, ist diese Methode numerisch aufwendig.

Falls der Reaktor so dimensioniert ist, dass am Ausgang annähernd die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht wird, kann diese direkt aus thermodynamischen Zusammenhängen berechnet werden [27]. Da die Ausgangszusammensetzung in unserem Fall recht genau der Gleichgewichtszusammensetzung entspricht, wird dieses Verfahren eingesetzt.

Die Gleichgewichtszusammensetzung ist durch das Minimum der freien Enthalpie definiert. Aus den Reformierungsreaktionen (2.1) und (2.2) folgt mit den anfänglichen Stoffmengen $n_{CH_4,e}$ und $n_{H_2O,e}$ folgender Zusammenhang für die Gleichgewichts-Stoffmengen:

$$\underline{n}_R = \begin{pmatrix} n_{CH_4,R} \\ n_{H_2O,R} \\ n_{H_2,R} \\ n_{CO_2,R} \\ n_{CO,R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{CH_4,e} \\ n_{H_2O,e} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \Delta n_0 \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 3 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \Delta n_1 \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{2.22}$$

Die Variablen Δn_0 und Δn_1 sind die Reaktionslaufzahlen. Wegen der übersichtlicheren Schreibweise werden für Herleitung Stoffmengen verwendet. Der Übergang zu Stoffströmen erfolgt durch Ersetzen von n durch $\dot{n}$.

Der Wertebereich der Reaktionslaufzahlen ist durch die Bedingung $n_{i,R} \geq 0$ mit $i \in \{CH_4, \ldots, CO\}$ beschränkt. Mit diesen Bezeichnungen kann die freie Enthalpie G wie folgt geschrieben werden ([28]):

$$G(\Delta n_0, \Delta n_1) = \sum_{i=1}^{N} n_{i,R} \left(g_i(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \right), \qquad p_i = p \frac{n_{i,R}}{\sum_{i=1}^{N} n_{i,R}}$$

Δn_0 und Δn_1 sind so zu bestimmen, dass die freie Enthalpie minimal wird. Das Minimum wird mit $G^\star$ bezeichnet:

$$G^\star\left(\Delta n_0^\star, \Delta n_1^\star\right) = \min_{\Delta n_0, \Delta n_1} G \tag{2.23}$$

Die Gleichgewichtszusammensetzung kann auch aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden, das die Konzentrationen von Produkten und Edukten miteinander verknüpft [6]. Da das Massenwirkungsgesetz über das Minimum der freien Enthalpie hergeleitet werden kann [21], kann es als alternative Formulierung von (2.23) aufgefasst werden.

Bei der Dampfreformierung kann es unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von Graphitablagerungen kommen. Dies ist natürlich im normalen Betrieb zu vermeiden und bei der hier angegebenen Gleichgewichtsberechnung auch nicht berücksichtigt. Graphit-Ablagerungen können unter folgenden Bedingungen vorkommen [29, 17]:

- Die Reaktortemperatur liegt unter 500 bis 600 °C
- Das S/C-Verhältnis ist zu niedrig (kleiner als ca. 2)

Berechnung des chemischen Gleichgewichts Die Berechnung des chemischen Gleichgewichts erfolgt durch Lösung von Gleichung (2.23). Dazu wurde ein random-search-Algorithmus mit „simulated annealing“ eingesetzt. Die Ergebnisse wurden mit Daten aus [2] und [18] überprüft.

Bei der Simulation des Reformermodells muss das chemische Gleichgewicht in jedem Simulationsschritt berechnet werden. Um die relativ aufwendige Lösung von (2.23) bei jedem Simulationsschritt zu umgehen, wurde eine geschlossene, nichtlineare Näherungslösung ermittelt. Diese reduziert den Simulationsaufwand und eignet sich gut für die Anwendung in der Anlagensteuerung unter Echtzeitbedingungen. Die Näherungslösung wird im Folgenden mit $\{\Delta\hat{n}_0^\star, \Delta\hat{n}_1^\star\}$ bezeichnet und gilt für den unten angegebenen Temperatur- und S/C-Bereich. Die Struktur wurde von der mehrdimensionalen Taylorreihe abgeleitet:

$$\begin{aligned} \Delta\hat{n}_0^\star &= \underline{p}_0^{\mathrm{T}} \cdot \underline{u} \cdot n_{\mathrm{H_2O}} \\ \Delta\hat{n}_1^\star &= \underline{p}_1^{\mathrm{T}} \cdot \underline{u} \cdot n_{\mathrm{H_2O}} \end{aligned} \tag{2.24}$$

mit

$$\underline{u} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha & \alpha^2 & \alpha^3 & \beta & \beta^2 & \beta^3 & \alpha\beta & \alpha^2\beta & \alpha\beta^2 \end{pmatrix}^{\mathrm{T}} \tag{2.25}$$

$$\alpha = \frac{T_R - 900\,\mathrm{K}}{100\,\mathrm{K}} \tag{2.26}$$

$$\beta = \frac{n_{\mathrm{H_2O},i}}{n_{\mathrm{CH_4},i}} - 3{,}5 = S/C - 3{,}5 \tag{2.27}$$

Die unabhängigen Variablen S/C und T_R wurden skaliert um das numerische Verhalten zu verbessern. Zur Ermittlung der Parametervektoren $\underline{p}_0$ und $\underline{p}_1$ wurde die Least-Squares-Methode über den Parameterbereich $2 < S/C < 5$ und $500\,^\circ\mathrm{C} < T_R < 800\,^\circ\mathrm{C}$ bei p=3 bar eingesetzt. Das Ergebnis ist:

$$\begin{aligned}\underline{p}_0 = \quad & (195{,}0 \quad 88{,}22 \quad -5{,}504 \quad -9{,}538 \quad -30{,}41 \\ & 7{,}821 \quad -2{,}223 \quad -27{,}16 \quad -4{,}443 \quad 7{,}684)^{\mathrm{T}} \cdot 10^{-3}\end{aligned} \tag{2.28}$$

$$\begin{aligned}\underline{p}_1 = \quad & (134{,}5 \quad 14{,}02 \quad -19{,}62 \quad 2{,}491 \quad -11{,}94 \\ & 0{,}09909 \quad 0{,}3631 \quad 0{,}7817 \quad 2{,}711 \quad -2{,}110)^{\mathrm{T}} \cdot 10^{-3}\end{aligned} \tag{2.29}$$

Abbildung 2.9 zeigt die genauen, auf Basis von Gleichung (2.23) berechneten, und die approximierten Gleichgewichtskonzentrationen für p=3 bar und $S/C = 3$. Die Abweichungen über den gesamten Temperatur- und S/C-Bereich liegen weitgehend unter einem Prozent, die größte Abweichung beträgt 2,2 % bei Methan. In Anbetracht der starken Temperaturabhängigkeit der Methankonzentration ist diese Abweichung vernachlässigbar.

Mit den oben genannten Annahmen ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für die fünf Elemente des Reformermodells:

Wand :

$$C_W \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_W = k_{GW}(T_G - T_W) - k_{WA}(T_W - T_A) - c_{p,B} \cdot \dot{n}_B (T_W - T_A) \tag{2.30}$$

Grundplatte :

$$C_G \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_G = k_{BG}(T_B - T_G) - k_{GW}(T_G - T_W) + k_{FG} \cdot c_{p,F} \cdot \dot{n}_F (T_F - T_G) \tag{2.31}$$

Brenner :

$$C_B \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_B = k_{FB}(T_F - T_B) - c_{p,B} \cdot \dot{n}_B (T_B - T_W) - k_{BR}(T_B^4 - T_R^4) - k_{BG}(T_B - T_G) \tag{2.32}$$

Verdampfer :

$$\begin{aligned}C_E \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_E = \; & k_{RE}(T_R - T_E) + c_{p,F} \cdot \dot{n}_F (T_R - T_E) - \Delta r \cdot \dot{n}_{\mathrm{H_2O},i} - c_{p,\mathrm{H_2O}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{H_2O}} (T_E - T_{\mathrm{H_2O}}) \\ & - c_{p,\mathrm{CH_4}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{CH_4}} (T_E - T_{\mathrm{CH_4}}) - k_{EA}(T_E - T_A)\end{aligned} \tag{2.33}$$

Reaktor :

$$\begin{aligned}C_R \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_R = \; & k_{BR}(T_B^4 - T_R^4) - k_{RE}(T_R - T_E) + c_{p,F} \cdot \dot{n}_F (T_{FG} - T_R) - \Delta h_0 \cdot \Delta \dot{n}_0 \\ & - \Delta h_1 \cdot \Delta \dot{n}_1 - c_{p,\mathrm{H_2O}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{H_2O}} (T_R - T_E) - c_{p,\mathrm{CH_4}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{CH_4}} (T_R - T_E)\end{aligned} \tag{2.34}$$

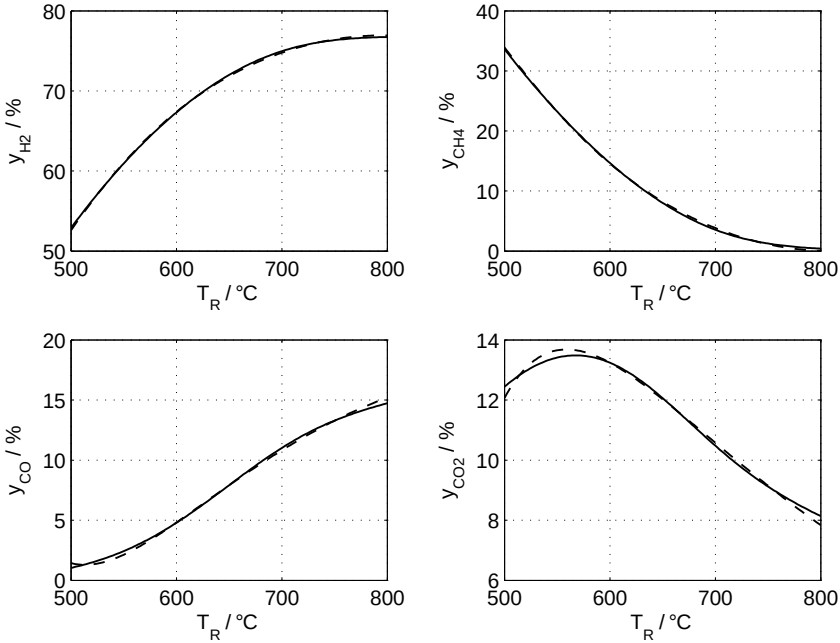


Abbildung 2.9: Gleichgewichtskonzentrationen bei p=3 bar und $S/C = 3$ (bezogen auf trockenes Gas), die durchgezogenen Linien entsprechen dem Minimum der freien Enthalpie (genaue Lösung) und die gestrichelten Linien sind eine Näherungslösung.

2.2.3.5 Parameterbestimmung

Die Modellparameter wurden zuerst soweit möglich theoretisch berechnet. Die Massen und Wärmeübergangsfaktoren wurden aus der Geometrie des Reformers bestimmt. Allerdings waren wegen des komplexen Aufbaus oft vereinfachende Annahmen notwendig. Beispielsweise wurde bei der Wärmestrahlung zwischen Brenner und Reaktor von zwei unendlich langen ineinandergesteckten Zylindern ausgegangen [30]. Die Emissivität des Brenners und Reaktors wurden geschätzt. Um diese Unsicherheiten zu berücksichtigen, sind für manche theoretisch ermittelten Parameter zwei Werte angegeben, die mit jeweils minimalen oder maximalen Schätzwerten berechnet wurden (siehe Tabelle B.4).

Die Ventilkennlinie des Brenners wurde experimentell bestimmt. Die Luftzahl λ wurde aus einer Abgasanalyse berechnet.

Simulationen mit diesen weitgehend theoretisch bestimmten Parametern zeigten zum Teil eine nicht ausreichende Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Deshalb wurden die Modellparameter schliesslich auf der Grundlage experimenteller Daten berechnet (identifiziert).

Zur Identifikation wurde die numerische Optimierungsfunktion *fmincon* aus der *Matlab Optimization Toolbox* [31] eingesetzt. Dieser Algorithmus berechnet das Minimum einer mehrdimensionalen Zielfunktion mittels des SQP-Verfahrens [32]. Die Zielfunktion

$$J = \int_t \sum_{i=1}^{5} k_i \cdot (x_{i,exp} - x_{i,sim})^2 \, \mathrm{dt}, \qquad \underline{x} = (T_B, T_E, T_W, y_{\mathrm{CH_4}}, y_{\mathrm{CO}})^{\mathrm{T}} \tag{2.35}$$

berücksichtigt alle relevanten Temperaturen und Gaskonzentrationen bis auf die Reaktortemperatur T_R, die nicht gemessen wird. Am Reaktorausgang ist zwar ein Thermoelement vorhanden, allerdings steigt dessen Temperatur beim Anlagenstart bezogen auf die Reaktortemperatur verzögert an und bleibt im Betrieb unter dieser (die Reaktortemperatur kann aus der Gasanalyse des Reformats unter der Annahme, dass das chemische Gleichgewicht erreicht wird, berechnet werden). Anstelle der Reaktortemperatur werden in der Zielfunktion die Methan- und die Kohlenmonoxidkonzentration verwendet, da die Konzentrationen dieser beiden Gase wesentlich von der Reaktortemperatur abhängen.

Zur Berechnung der Zielfunktion wurden vier verschiedene Messreihen mit jeweils unterschiedlichen Betriebsfällen (Reformerstart und Abschaltung, Betrieb bei unterschiedlicher Leistung) verwendet. Die damit ermittelten Parameter sind in der Tabelle B.4 in der rechten Spalte enthalten.

2.2.3.6 Ergebnisse

Zur Verifikation des Modells dienen zwei Experimente bei verschiedenen Reformerleistungen. Der Reformer wurde mit geregelter Brennertemperatur betrieben. Zur Simulation des Reformermodells wurden die Eingangsgrößen aus den Experimenten verwendet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 2.10 und 2.11 dargestellt. Die Diagramme a) und b) beinhalten die Eingangsgrößen Ventilposition und Wasser- bzw. Erdgasdurchfluss. Nacheinander wurden jeweils der Erdgasdurchfluss, der Wasserdurchfluss und die Brennertemperatur pulsförmig erhöht bzw. verkleinert.

Die folgenden beiden Diagramme c) und d) zeigen die Temperaturen. Die Brennertemperaturen stimmen sehr gut überein. Bei den Wandtemperaturen ist die Übereinstimmung stationär ebenfalls gut, aber beim Aufheizen sind Unterschiede im dynamischen Verhalten vorhanden. Real steigt die Temperatur hier mit deutlicher Verzögerung an. Diese Verzögerung kann durch die Erwärmung der Wand über die Grundplatte erklärt werden: Die Grundplatte wird vor allem im Zentrum erwärmt und damit steigt die Temperatur aussen verzögert an. Diese Eigenschaft kann in der gewählten Modellstruktur mit wenigen konzentrierten Elementen nur annähernd wiedergegeben werden. Allerdings ist die Wandtemperatur für die Steuerung des Reformers von untergeordneter Bedeutung. Ähnliches gilt für den Verdampfer: Die Temperaturen stimmen annähernd und für die Steuerung ausreichend genau überein. Eine genauere Modellierung des Verdampfers würde eine Unterteilung in mehrere Elemente erfordern und damit ein wesentlich komplexeres Modell ergeben. Die simulierte Reaktortemperatur ist zusammen mit der gemessenen Reaktorausgangstemperatur dargestellt. Allerdings dürfen diese, wie bereits erwähnt, nicht direkt miteinander verglichen werden. Die Temperatur der Grundplatte ist nicht dargestellt, da diese nur intern benötigt wird und auch kein Temperatursensor dafür vorhanden ist.

Die unteren Diagramme e) und f) zeigen die Reformatzusammensetzung bezogen auf trockenes Gas. Bis auf Methan liegt bei allen Gasen eine gute Übereinstimmung vor. Bei Methan liefert das Modell eine um rund 5 % zu hohe Konzentration. Wie Abbildung 2.9 zeigt, liegt bei der Methankonzentration prinzipiell eine sehr hohe Temperaturabhängigkeit vor. So sinkt diese bei einer Erhöhung der Reaktortemperatur um nur ca. 50 K von 15 % auf 10 %. Daher ist eine genaue Prädiktion der Methankonzentration im Reformat ohne ein sehr genaues thermisches Modell praktisch nicht möglich. Das dynamische Verhalten bei Änderungen des Erdgasdurchflusses und der Brennertemperatur stimmt auch bei Methan gut überein. Änderungen des

Wasserdurchflusses werden im Modell tendenziell wiedergegeben. Verbesserungen wären hier durch eine genauere Beschreibung des Verdampfungsvorgangs möglich.

Zusammengefasst ist das Modell in der Lage, den gesamten normalen Betriebsbereich mit für die folgenden Anwendungen ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Verbesserungsmöglichkeiten bestehen in einer feineren Diskretisierung mit mehreren Elementen, insbesondere des Verdampfers und des Wandbereichs, wobei auch die Modellkomplexität deutlich erhöht würde.

Daneben kann auch der Strahlungsaustausch zwischen Brenner, Reaktor und Grundplatte detaillierter beschrieben werden. Hier sei auch noch darauf hingewiesen, dass die am Brenner installierten Thermoelemente durch Strahlung vom Reaktor beeinflusst werden und die reale Brennertemperatur daher von der Thermoelementtemperatur abweichen kann.

Abschliessend soll noch kurz auf die Reaktionskinetik eingegangen werden. Bei der hier betrachteten Anlage hat sich eine auf dem chemischen Gleichgewicht basierende Berechnung der Reformatzusammensetzung als ausreichend herausgestellt. Allerdings kann es aus ökonomischen Gesichtspunkten günstiger sein, den Reaktor kleiner auszulegen, so dass beim Durchströmen des Wasser/Erdgasgemischs die Gleichgewichtszusammensetzung nicht mehr erreicht wird. In diesem Fall ist ein Modell der Reaktionskinetik erforderlich (siehe [24, 25]).

2.3 Gasreinigung

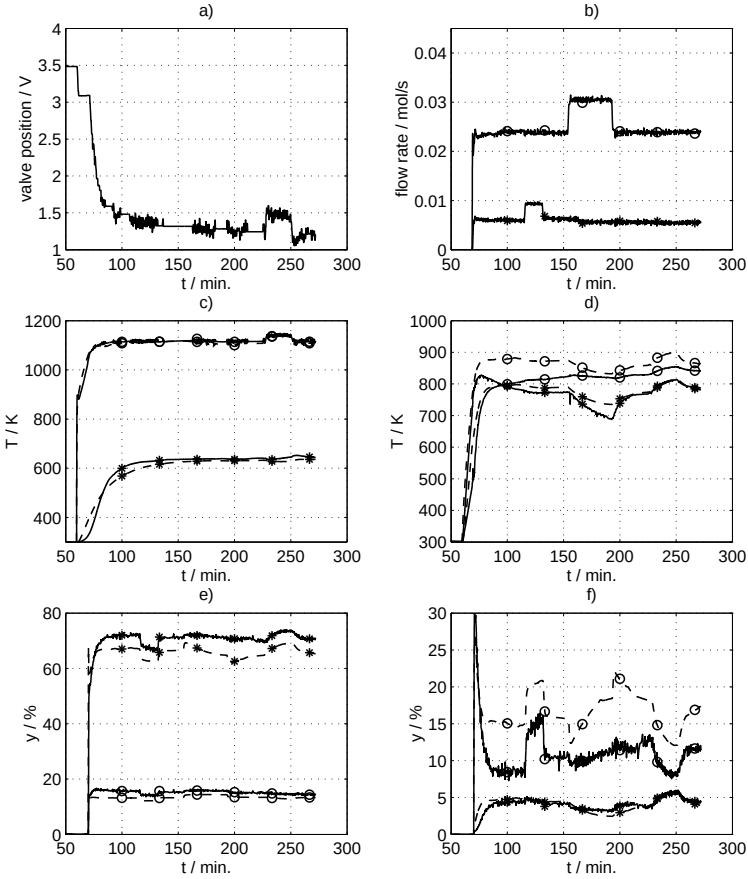
In der Laboranlage werden zwei Shift-Reaktoren und ein PROX-Reaktor eingesetzt.

2.3.1 Shift-Reaktoren

2.3.1.1 Aufbau und Funktion

Entsprechend den Betriebstemperaturen von ca. 370 °C bzw. 180 °C werden die beiden Reaktoren als Hochtemperatur(HT)-Shift und Niedertemperatur(NT)-Shift bezeichnet. Beide Stufen sind mechanisch nahezu identisch aufgebaut, aber mit unterschiedlichen Katalysatoren gefüllt [29]. Die zweistufige Ausführung wurde von industriellen Anlagen übernommen. Eine einstufige Ausführung kann bei Kleinanlagen wegen des geringeren mechanischen Aufwands vorteilhaft sein (siehe Abschnitt 2.3.1.7).

Abbildung 2.12 zeigt ein schematisches Schnittbild durch einen Reaktor. Der Behälter ist mit einer Katalysatorschüttung gefüllt und wird in Längsrichtung durchströmt. Da die Katalysatoren erst bei ausreichend hoher Temperatur aktiv sind,



a)		Ventilposition s_V		
b)	∗	Erdgas-Durchfluss $\dot{n}_{CH_4,i}$	○	Wasser-Durchfluss $\dot{n}_{H_2O,i}$
c)	∗	Wandtemperatur T_W	○	Brennertemperatur T_B
d)	∗	Verdampfertemperatur T_E	○	Reaktortemperatur T_R
e)	∗	H_2-Konzentration	○	CO_2-Konzentration
f)	∗	CO-Konzentration	○	CH_4-Konzentration

Abbildung 2.10: Verifikation des Reformermodells bei 40 % der Nennleistung (durchgezogene Linien: Experiment, gestrichelte Linien: Simulation)

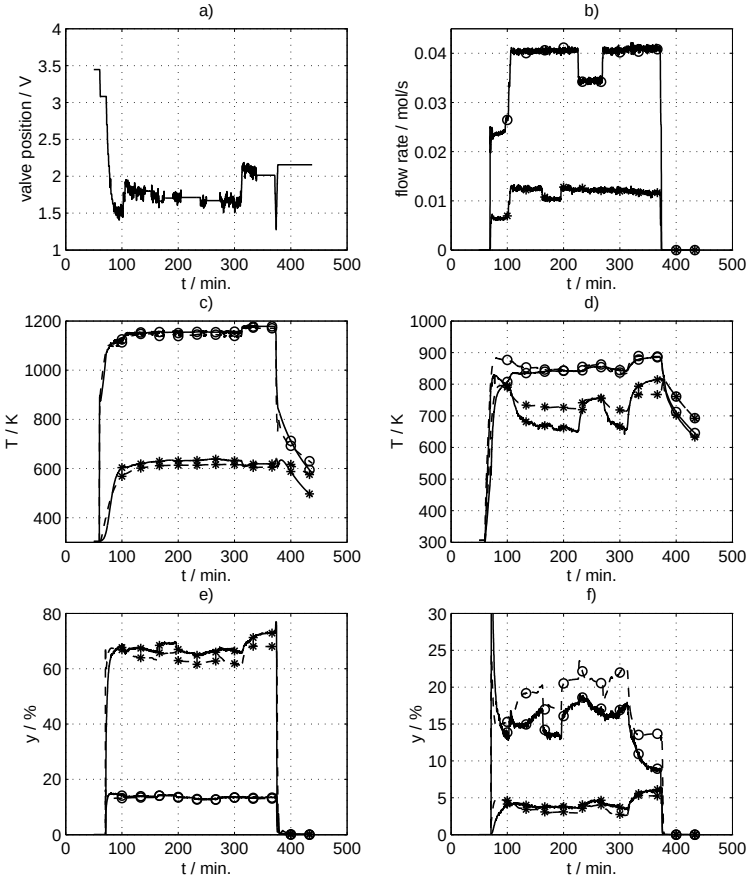


Abbildung 2.11: Verifikation des Reformermodells bei 70 % der Nennleistung, vgl. Abbildung 2.10.

muss der Reaktor beim Anlagenstart elektrisch vorgeheizt werden. Der HT-Shift wird wie gezeigt von unten nach oben durchströmt, der NT-Shift hingegen von oben nach unten (die Strömungsrichtung wurde aus konstruktiven Gründen so festgelegt).

Da die Shift-Reaktion exotherm ist und das Reformat im Reaktor ausserdem abgekühlt wird, muss im Betrieb Wärme abgeführt werden. Dazu ist eine Wasserkühlung in Form einer Rohrwendel eingebaut. Die Kühlleistung wird über den Wasserdurchfluss gesteuert.

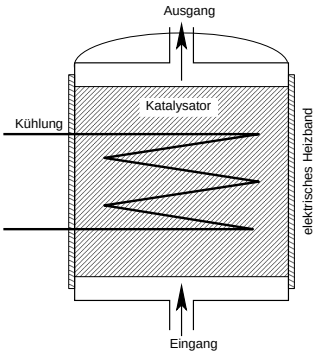


Abbildung 2.12: Schnittbild durch eine Shift-Stufe

Durch die Katalysatorschüttung ergeben sich relativ lange Aufheizzeiten. Andere Bauformen mit einem günstigeren Oberflächen-Volumen-Verhältnis, wie z. B. ein ringförmiger Aufbau [6] oder mehrere kleinere, parallel angeordnete zylinderförmige Schüttungen [33] erlauben kürzere Aufheizzeiten. Eine weitere Verkürzung kann erreicht werden, indem mit dem Reformer aufgeheiztes Gas durch die Schüttung geleitet wird [17].

Die Wasserkühlung führt zu größeren Temperaturunterschieden im Reaktor. Es kann bei eingeschalteter Kühlung auch eine so niedrige Temperatur an der Kühlwendeloberfläche auftreten, dass Wasserdampf aus dem Reformat kondensiert. Dies ist der Fall, falls die Taupunkttemperatur T_{TP} des Reformats unterschritten wird. T_{TP} ergibt sich aus der Gleichung:

$$p_s(T_{TP}) = p_{ref} \cdot \frac{\dot{n}_{ref,\mathrm{H_2O}}}{\dot{n}_{ref,ges}} \tag{2.36}$$

T_{TP} beträgt bei einer typischen Gaszusammensetzung ca. 90 °C.

In Abbildung 2.13 ist ein typischer Temperaturverlauf beim Anfahren dargestellt. Zum Zeitpunkt 0 wurde die Anlage eingeschaltet und ab diesem Zeitpunkt beginnt der Aufheizvorgang der Shift-Reaktoren. Bei ca. 80 min beginnt die Reformierung und bei ca. 530 min wird die Anlage abgeschaltet.

Im Wesentlichen laufen folgende Vorgänge ab, die in einem physikalischen Modell zu berücksichtigen sind: Während der Aufheizphase wird die Heizbandtemperatur auf 350 °C geregelt. Die Reaktorwand wird direkt durch das Heizband auf eine etwas niedrigere Temperatur erwärmt. Allerdings liegt der Temperatursensor für das Heizband zwischen diesem und der Reaktorwand und erfasst damit nur annähernd die Heizbandtemperatur. Da das Heizband nicht ganz gleichmässig über die Wandfläche verteilt ist, treten örtliche Temperaturunterschiede auf. Über die Reaktorwand werden der Boden, der Deckel und die Katalysatorschüttung aufgeheizt. Die Schüttungstemperatur steigt damit von aussen nach innen an. Sie wird mit am Eingang und am Ausgang angebrachten Thermoelementen erfasst. Mit Beginn der Reformierung bei $t = 80$ min strömt heißes Gas von unten in den HT-Shift ein. Dadurch steigt die Schüttungstemperatur im Eingangsbereich schnell an. Der Temperaturanstieg in der Schüttung erfolgt von unten nach oben mit deutlicher Verzögerung. Bei ca. 220 min erreicht die Ausgangstemperatur des HT-Shift den Sollwert von in diesem Beispiel 350 °C. Im weiteren Verlauf sind Schwankungen der Wand- und der Heizbandtemperatur vorhanden, die durch die Kühlung bedingt sind. Bei ca. 250 min steigt die Eingangstemperatur bedingt durch eine höhere Reformerleistung an.

2.3.1.2 Energiebilanz

Zur Abschätzung der Wärmeströme sind in Tabelle 2.3 typische Temperaturen und CO-Konzentrationen für die beiden Shift-Stufen angegeben. Allerdings hängt die Eingangskonzentration des HT-Shift und damit auch alle weiteren Konzentrationen wesentlich von den Betriebsbedingungen des Reformers ab. Die Konvektion entspricht der bei der Abkühlung von der Eintritts- auf die Austrittstemperatur freiwerdenden Wärme ohne Berücksichtigung der chemischen Reaktion. Konvektion und Reaktionswärme zusammen entsprechen der abzuführenden Wärme. Davon wird ein Teil durch die Isolation an die Umgebung abgegeben und der andere Teil durch die Wasserkühlung abgeführt.

Beim HT-Shift ist annähernd ein Kilowatt Wärme abzuführen und beim NT-Shift etwas weniger. Der Hauptteil entfällt allerdings auf die Abkühlung des Reformats. Der Anteil der Reaktionswärme beträgt nur rund 5 bis 10 %.

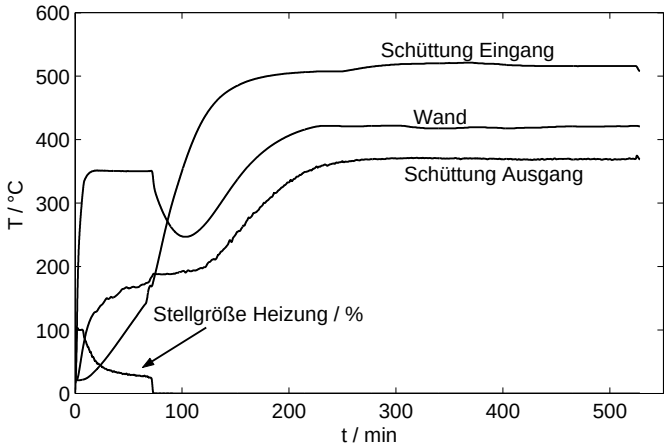


Abbildung 2.13: Typischer Temperaturverlauf HT-Shift (der NT-Shift verhält sich ähnlich)

Tabelle 2.3: Stationäre Energiebilanz für eine typische Reformatzusammensetzung. Der Gesamtdurchfluss bezieht sich auf feuchtes Gas, die CO-Konzentrationen sind hingegen bezogen auf trockenes Gas angegeben. (Betriebsbedingungen des Reformers: $20\,\mathrm{L/min}$Erdgas, $S/C = 3{,}5$, $T_R \approx 650\,^{\circ}\mathrm{C}$)

		HT-Shift	NT-Shift
Eintrittstemperatur	°C	600	370
Austrittstemperatur	°C	370	180
Durchfluss,gesamt	mol/s	0,09 (120 L/min)	0,09 (120 L/min)
Durchfluss, CO,ein	mol/s	0,0034 (6,3 %)	0,0010 (1,8 %)
Durchfluss, CO,aus	mol/s	0,0010 (1,8 %)	0,00014 (0,25 %)
Konvektion	W	-828	-684
Reaktionswärme	W	-98	-35

2.3.1.3 Stand der Technik

Die Bauform der Shift-Reaktoren wird als Festbettreaktor bezeichnet. Deren mathematische Beschreibung wird in der Literatur ausführlich behandelt. Aktuelle Arbeiten, allerdings nicht speziell zur Shift-Reaktion, sind [34] und [35].

Als geeignetsten Ansatz nennt Winterberg [34] das sog. Kontinuumsmodel, bei dem der Stoff- und Wärmetransport im Reaktor mit partiellen Differentialgleichungen beschrieben werden. Die Schüttung wird als homogen angenommen und entweder mit ortsunabhängigen oder bei kreisförmigem Querschnitt von der radialen Position abhängigen Parametern beschrieben. Die Durchströmung der Schüttung kann im einfachsten Fall als Kolbenströmung angenommen werden, also gleichmässig über den Reaktorquerschnitt verteilt. Komplexere Modelle gehen von einer radiusabhängigen Verteilung aus. Im Fall eines zylinderförmigen Reaktors ist die Verwendung von Zylinderkoordinaten zweckmässig. Bei einem dynamischen Modell enthält die resultierende partielle Differentialgleichung dann Ableitungen nach den Ortskoordinaten Radius und Höhe und nach der Zeit.

Informationen über industrielle Shift-Reaktoren und Katalysatoren sind in [18] enthalten, darunter auch Angaben zur Reaktionskinetik. In [36] werden verschiedene Kinetik-Modelle anhand experimenteller Daten eines NT-Shift-Reaktors bewertet.

2.3.1.4 thermisches Verhalten

Eine Beschreibung der Shift-Reaktoren durch partielle Differentialgleichungen ist für regelungstechnische Anwendungen aus zwei Gründen nicht praktikabel. Erstens setzen die meisten regelungstechnischen Verfahren Streckenmodelle in der Form von gewöhnlichen Differentialgleichungen voraus. Zweitens soll die Option bestehen, das Reaktormodell als Beobachter, also online, einzusetzen. Dazu ist ein nicht zu komplexes Modell erforderlich, das mit der begrenzten Rechenleistung einer Anlagensteuerung simuliert werden kann. Eine partielle DGL muss zwar zur numerischen Lösung durch Diskretisierung der Ortsvariablen in eine gewöhnliche DGL überführt werden, allerdings entstehen dabei üblicherweise Differentialgleichungssysteme mit sehr hoher Ordnung. Deshalb wurde ein Ansatz mit konzentrierten Elementen gewählt, der direkt auf eine gewöhnliche Differentialgleichung mit relativ niedriger Ordnung führt. Die Schüttung wurde in wenige Elemente unterteilt und jedem davon eine einheitliche Temperatur zugeordnet.

Abbildung 2.14 zeigt die Aufteilung in ringförmige Elemente. Um eine übersichtliche Struktur zu erhalten, wurde der Behälter entsprechend der Schüttung auf-

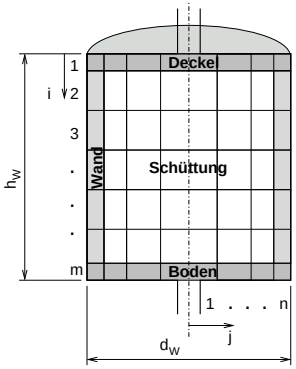


Abbildung 2.14: Unterteilung der Shift-Reaktoren in konzentrierte Elemente (schematisch).

geteilt. Die Schüttungselemente haben jeweils gleiches Volumen. Diese Struktur wird als Matrix mit m Zeilen und n Spalten dargestellt. Die Anzahl der Matrixelemente entspricht der Ordnung der Differentialgleichung des thermischen Teilsystems.

Die Wärmeleitung zwischen benachbarten Elementen veranschaulicht Abbildung 2.15. Damit ergibt sich die folgende Differentialgleichung für ein beliebiges Element an der Stelle (i, j):

$$\begin{aligned} C_{i,j}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}T_{i,j} &= k_{L,i,j}\left(T_{i,j-1}-T_{i,j}\right)+k_{R,i,j}\left(T_{i,j+1}-T_{i,j}\right) \\ &\quad +k_{T,i,j}\left(T_{i-1,j}-T_{i,j}\right)+k_{B,i,j}\left(T_{i+1,j}-T_{i,j}\right) \\ &\quad +q_x \end{aligned} \tag{2.37}$$

Die erste Zeile beschreibt die Wärmeleitung in radialer Richtung und die zweite Zeile die Wärmeleitung in axialer Richtung. Je nach Lage des Elements kommen noch Terme für den Gastransport, die Wärmetönung der Reaktion und die Heizung und Kühlung hinzu. Diese sind in der obigen Gleichung mit q_x zusammengefasst und werden im Folgenden beschrieben.

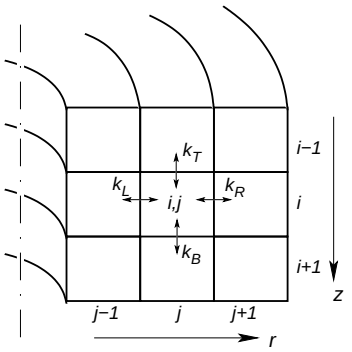


Abbildung 2.15: Wärmeleitung innerhalb der Katalysatorschüttung.

Wärmekapazität Die Elemente der Schüttung haben identisches Volumen und damit identische Wärmekapazität

$$C_{i,j} = c_S \frac{\frac{\pi}{4} d_W^2 \cdot h_W}{(m-1)\cdot(n-1)}, \qquad i \in [2, m-1], \quad j \in [1, n-1] \tag{2.38}$$

Dabei ist c_S die spezifische Wärmekapazität der Schüttung bezogen auf das Volumen und d_W und h_W sind der Reaktordurchmesser und die -höhe. Der Zähler entspricht dem gesamten Schüttungsvolumen und der Nenner entspricht der Anzahl der Schüttungselemente.

Für die Wärmekapazität eines Wand-Elements gilt:

$$C_{W,i,n} = c_W \frac{\pi d_W \cdot s_W \cdot h_W}{m}, \qquad i \in [1, m] \tag{2.39}$$

Dabei ist c_W die spezifische Wärmekapazität der Wand (Stahl) und s_W die Wandstärke. Dementsprechend ergeben sich auch die Wärmekapazitäten der Boden- und Deckelelemente.

Wärmeleitung Die Elemente der Schüttung weisen identische Querschnittsflächen auf. Damit ist auch der Wärmeübergangsfaktor in axialer Richtung für alle Elemente gleich:

$$k_{B,i,j} = k_{T,i+1,j} = (n-1) \cdot \frac{\lambda_s \cdot \frac{\pi}{4} d_W^2}{h_W}, \qquad i \in [2; m-2], \quad j \in [1; n-1] \tag{2.40}$$

Für die Wärmeleitung zwischen Boden bzw. Deckel und Schüttung gelten andere Koeffizienten.

Für die Wand ergibt sich:

$$k_{B,i,n} = k_{T,i+1,n} = (m-1) \cdot \frac{\lambda_W \cdot \pi d_W \cdot s_W}{h_W}, \qquad i \in [1; m-1] \tag{2.41}$$

In radialer Richtung hängen die Wärmeübergangsfaktoren vom Radius ab:

$$k_{L,i,j+1} = k_{R,i,j} = \lambda_s \cdot \frac{h_W}{m-2} \cdot \pi d_W \frac{j}{n-1} \cdot \frac{2(n-1)}{d_W}, \qquad i \in [2; m-1], \quad j \in [1; n-1] \tag{2.42}$$

Zur Wand hin wird ein höherer Übergangswiderstand wieder durch einen zusätzlichen Faktor k_{WS} berücksichtigt.

Die Wärmeleitung im Boden und im Deckel ist analog zur Schüttung. Wärmeverluste von Boden, Wand und Deckel zur Umgebung werden beschrieben durch

$$k_{B,m,j} = \frac{k_{BU}}{n} \tag{2.43}$$

$$k_{R,i,n} = \frac{k_{WU}}{m} \tag{2.44}$$

$$k_{T,1,j} = \frac{k_{DU}}{n} \tag{2.45}$$

Konvektion und Reaktionswärme Innerhalb der Schüttung tritt bei Gasfluss Konvektion auf. Dies wird durch folgenden zusätzlichen, additiven Term in Gleichung 2.37 berücksichtigt:

$$q_C = c_p \cdot \frac{\dot{n}_{ges}}{m-1} \left(T_{i+1,j} - T_{i,j}\right) \tag{2.46}$$

Die Strömungsrichtung ist hier von unten nach oben angegeben, also für den HT-Shift. Der NT-Shift wird in umgekehrter Richtung durchströmt und das unten angrenzende Element mit der Temperatur $T_{i+1,j}$ ist dann durch das oben angrenzende mit der Temperatur $T_{i+1,j}$ zu ersetzen. Unter der Annahme von Kolbenströmung verteilt sich der Gesamtdurchfluss $\dot{n}_{ges}$ zu gleichen Teilen auf die Elemente der Schüttung.

Die Reaktionswärme ergibt sich aus der Änderung der Gaszusammensetzung (vgl. 2.4)

$$q_R = \Delta h \cdot \frac{\dot{n}_{ges}}{m-1} \left(y_{\mathrm{CO},i+1,j} - y_{\mathrm{CO},i,j}\right) \tag{2.47}$$

Heizband Eingangsgröße ist die Leistung des Heizbands P_{el}. Diese teilt sich in gleichen Teilen auf die Wand auf:

$$q_H = \frac{P_{el}}{m} \tag{2.48}$$

Kühlung Die Vorgänge in der Wasserkühlung sind relativ komplex. Der Kühlwasserdurchfluss wird über ein Magnetventil, das mit einem PWM-Signal angesteuert wird eingestellt. Der Schaltvorgang wird nicht betrachtet, da die Zykluszeit im Vergleich zu den thermischen Zeitkonstanten vernachlässigbar klein ist. Damit kann ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Einschaltverhältnis und dem Wasserdurchfluss angenommen werden. Das Wasser wird dem Kühlkreislauf entnommen und hat eine Temperatur von rund 60 °C. In der Kühlwendel wird es aufgeheizt und verdampft zumindest teilweise (die Temperatur am Kühlwasserausgang entspricht der Siedetemperatur).

Diese Vorgänge werden im Modell vereinfacht abgebildet. Eine wesentliche Annahme ist, dass das gesamte Kühlwasser verdampft. Da die Verdampfungswärme wesentlich größer ist als die zur Erwärmung bis zur Siedetemperatur aufzubringende Wärme, wird nur die Verdampfungswärme berücksichtigt. Die gesamte Kühlleistung ist dann mit der molaren Verdampfungswärme r und dem Kühlwasserdurchfluss $\dot{n}_{KW}$ gleich$r \cdot \dot{n}_{KW}$. Die Kühlwendel befindet sich in den Reihen $m_{K,1}$ bis $m_{K,2}$ der Spalte n_K. Die Kühlleistung teilt sich gleichmässig auf die Kühlwendel-Elemente auf:

$$q_K = -\frac{r \cdot \dot{n}_{KW}}{m_{K,2} - m_{K,2}} \tag{2.49}$$

Ausgangstemperaturen Die Ausgangstemperaturen des Shift-Reaktor-Modells sind entsprechend den Einbaupositionen der Temperatursensoren gewählt:

T_W	=	$T_{m/2,n}$	Wandtemperatur in Reaktormitte
T_{ein}	=	$T_{m-1,1}$	Schüttungstemperatur des ersten, zentralen Elements
T_{aus}	=	$T_{2,1}$	Schüttungstemperatur des letzten, zentralen Elements

T_{ein} und T_{aus} sind für den HT-Shift angegeben. Beim NT-Shift ist die Strömungsrichtung entgegengesetzt.

Leitungen Zwischen Reformer und HT-Shift und zwischen HT-Shift und NT-Shift befindet sich jeweils ein kurzes Rohrstück. Um eine ausreichende Übereinstimmung zwischen Modell und Laboranlage zu erzielen, muss das thermische Verhalten dieser Leitungen berücksichtigt werden. Es reicht aus, die Leitung zu einem

Element zusammengefasst zu beschrieben mit der Annahme, dass das Reformat beim Durchströmen die Rohrtemperatur annimmt. Dies ist bei einem kurzen Rohrstück eine deutliche Vereinfachung, ermöglicht aber die Beschreibung basierend auf einer Energiebilanz anstelle von Konvektion. Für die Rohrtemperatur T_R ergibt sich damit folgende Differentialgleichung:

$$c_R \cdot m_R \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_R = c_p \cdot \dot{n}_{ges} (T_e - T_R) - k_{RU} (T_R - T_U) \tag{2.50}$$

Dabei sind $\dot{n}_{ges}$ der Gasdurchfluss und T_e die Gastemperatur vor dem Rohrstück. Wärmeverluste zur Umgebung werden durch k_{RU} berücksichtigt. T_R ist auch die Gaseintrittstemperatur in den Reaktor.

2.3.1.5 chemische Reaktion

Im Gegensatz zum Reformer kann die Reaktionskinetik bei den Shift-Reaktoren nicht mehr vernachlässigt werden. Das chemische Gleichgewicht wird hier, insbesondere bei niedrigen Reaktortemperaturen, im Allgemeinen nicht erreicht.

chemisches Gleichgewicht Das Gleichgewicht der Shift-Reaktion (2.4) kann wie beim Reformer durch die Berechnung des Minimums der freien Enthalpie bestimmt werden. Eine numerisch effizientere Lösung ist allerdings auf Basis der in [18] beschriebenen empirischen Formeln möglich. Demnach gilt für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten k_p:

$$k_p = \frac{\dot{n}_{\mathrm{H_2},g} \cdot \dot{n}_{\mathrm{CO_2},g}}{\dot{n}_{\mathrm{CO},g} \cdot \dot{n}_{\mathrm{H_2O},g}} = \exp(k_{p1} + \frac{k_{p2}}{T}) \quad \text{mit} \tag{2.51}$$

$$k_{p1} = -4,3701, \qquad k_{p2} = 4604\,\frac{1}{K}$$

Der Index g bezeichnet hier den Gleichgewichtszustand. Zu dessen Berechnung bei vorgegebener Eingangszusammensetzung (Index e) wurden in obiger Gleichung die $\dot{n}_g$ durch $\dot{n}_e \pm \Delta\dot{n}$ ersetzt, wobei $\Delta\dot{n}$ die Reaktionslaufzahl ist (für CO und H_2O positiv und CO_2 und H_2 negativ):

$$\dot{n}_{\mathrm{H_2},g} = \dot{n}_{\mathrm{H_2},e} - \Delta\dot{n} \tag{2.52}$$

$$\dot{n}_{\mathrm{CO_2},g} = \dot{n}_{\mathrm{CO_2},e} - \Delta\dot{n} \tag{2.53}$$

$$\dot{n}_{\mathrm{CO},g} = \dot{n}_{\mathrm{CO},e} + \Delta\dot{n} \tag{2.54}$$

$$\dot{n}_{\mathrm{H_2O},g} = \dot{n}_{\mathrm{H_2O},e} + \Delta\dot{n} \tag{2.55}$$

$$\tag{2.56}$$

Auflösen nach $\Delta\dot{n}$ ergibt eine quadratische Gleichung von der nur eine Lösung physikalisch sinnvoll ist:

$$\begin{aligned} \Delta\dot{n} &= \frac{1}{2a}\left(b+\sqrt{b^2-4a\cdot c}\right) \\ & a = k_p - 1 \\ & b = -\left[k_p\cdot\left(\dot{n}_{\mathrm{CO},e}+\dot{n}_{\mathrm{H_2O},e}\right)+\dot{n}_{\mathrm{CO_2},e}+\dot{n}_{\mathrm{H_2},e}\right] \\ & c = k_p\cdot\dot{n}_{\mathrm{CO},e}\cdot\dot{n}_{\mathrm{H_2O},e}-\dot{n}_{\mathrm{CO_2},e}\cdot\dot{n}_{\mathrm{H_2},e} \end{aligned} \tag{2.57}$$

(Eine ähnliche Herleitung wird auch von Mathiak [17] angegeben.)

Zur Abschätzung des Gültigkeitsbereichs und der Genauigkeit wurde dieses Verfahren mit der Gleichgewichtsberechnung durch Minimierung der freien Enthalpie (analog zum Reformermodell aus Abschnitt 2.2.1) verglichen. Die Übereinstimmung ist im relevanten Temperaturbereich sehr gut.

Reaktionskinetik In [18] wird ein Modell für die Reaktionskinetik entwickelt, das auf das hier vorliegende Problem übertragen werden kann:

$$k_r = \frac{\exp\left(k_{r1}-\frac{k_{r2}}{T}\right)}{3600\,s} \tag{2.58}$$

$$\dot{n}_{CO,a} = \dot{n}_{\mathrm{CO},e}+\left(\dot{n}_{\mathrm{CO},g}-\dot{n}_{\mathrm{CO},e}\right)\cdot\frac{1}{\exp\left(\frac{k_r\cdot V\cdot p}{V_M\cdot p_0\cdot\dot{n}_{ges}}\right)} \tag{2.59}$$

Die Berechnung erfolgt in Strömungsrichtung gesehen nacheinander für die einzelnen Elemente der Schüttung. Mit den in [18] angegebenen Werten für k_{r1} und k_{r2} wurde schon ein gute Übereinstimmung mit Messdaten erzielt, die durch Anpassung der beiden Werte noch verbessert werden konnte. Komplexere Modelle der Reaktionskinetik, z. B. [36], wurden deshalb auch nicht eingesetzt.

2.3.1.6 Parameter

Zur Festlegung einer geeigneten Systemordnung wurden Simulationen mit verschiedenen Werten für m und n durchgeführt und diese mit Messdaten verglichen. Die verwendeten Modellstrukturen sind:

Fall	m	n	k_n	k_{m1}	k_{m2}
a)	5	3	2	3	3
b)	7	4	3	3	4
c)	13	7	5	6	9

Die Ergebnisse sind in der Abbildung 2.16 dargestellt. Merkliche Unterschiede zwischen den einzelnen Strukturen sind nur bei der Wandtemperatur und der oberen Schüttungstemperatur feststellbar. Die Übereinstimmung ist bei der Wandtemperatur im Fall a) am besten und im Fall b) geringfügig schlechter. Bei der Schüttungstemperatur liegt im Fall b) die beste Übereinstimmung vor, hingegen sind die anderen Fälle deutlich schlechter. Die Ausgangskonzentration CO ist bei allen Strukturen ähnlich. Die günstige Diskretisierung liegt damit beim Fall b) vor.

Über die thermischen Eigenschaften der Katalysatorschüttung lagen keine Daten vor, deshalb wurden zuerst Schätzwerte von ähnlichen Werkstoffen verwendet [30] und diese dann zusammen mit weiteren Wärmeübergangsfaktoren an experimentelle Daten angepasst (vgl. dazu die Parameterbestimmung beim Reformermodell in Abschnitt 2.2.3.5).

2.3.1.7 Ergebnisse

Das Modell der Shift-Reaktoren wurde als *Simulink S-function* realisiert. Damit war es möglich, die Gleichungen in Matrixschreibweise anzugeben und so die Systemordnung flexibel zu halten. Die Anzahl der Zeilen m und Spalten n werden als Parameter angegeben.

Abbildung 2.17 zeigt experimentelle Daten und die zugehörige Simulation für einen typischen Betriebsfall. Der Reaktor wurde von $t = 0$ bis 75 Minuten vorgeheizt. Die Wandtemperaturen stimmen in diesem Zeitraum sehr gut überein. Geringe Abweichungen sind bei den Ausgangstemperaturen vorhanden. Diese steigen in der Simulation verzögert an. Im Betrieb stimmen die Ausgangstemperaturen gut überein und die Wandtemperatur ist in der Simulation etwas niedriger. Ab ca. $t = 200$ Minuten beginnt die Reaktorkühlung (die Stellgröße ist nicht eingezeichnet). In der Folge ist ab 250 Minuten ein leichtes Absinken der Wandtemperaturen zu beobachten. Bei der CO-Konzentration ist die Übereinstimmung, abgesehen vom Anfangsbereich, sehr gut. Allerdings kann die Gaszusammensetzung nur jeweils an einer Stelle gemessen werden, so dass die tatsächliche Eingangszusammensetzung nicht bekannt ist und stattdessen mit dem Reformermodell berechnet wurde. In die Simulationsergebnisse gehen also auch Ungenauigkeiten des Reformermodells mit ein. Zudem weist die CO-Konzentration eine starke Temperaturabhängigkeit auf (vgl. Abbildung 2.19).

Beim NT-Shift (Abbildung 2.18) treten beim Aufheizvorgang merkliche Abweichungen der Wandtemperaturen auf. Im Betrieb stimmen dann sowohl die Wandtemperaturen als auch die Ausgangstemperaturen gut überein. Bei der gemessenen Ausgangstemperatur sind im Betrieb Schwingungen vorhanden, die durch eine un-

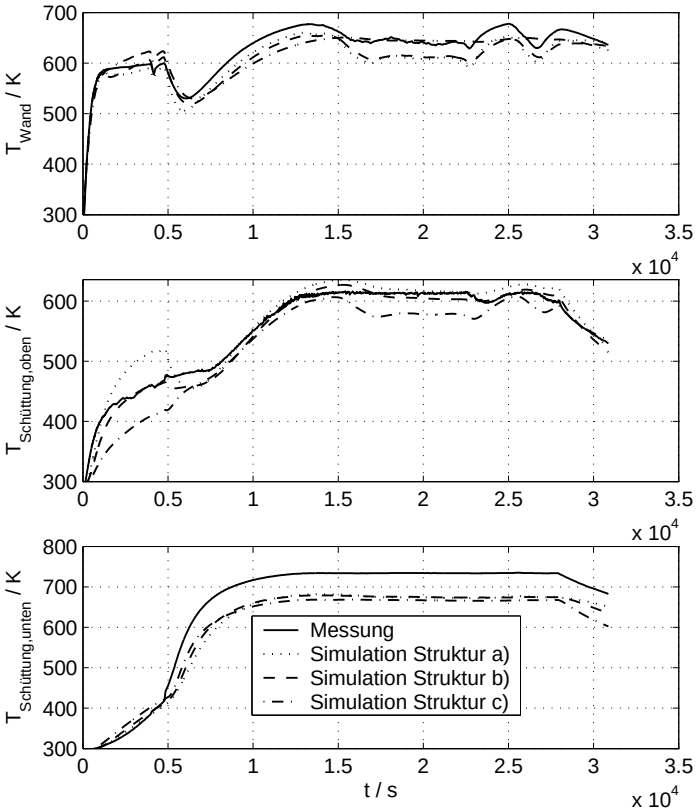


Abbildung 2.16: Simulation HT-Shift mit verschiedenen Modellstrukturen

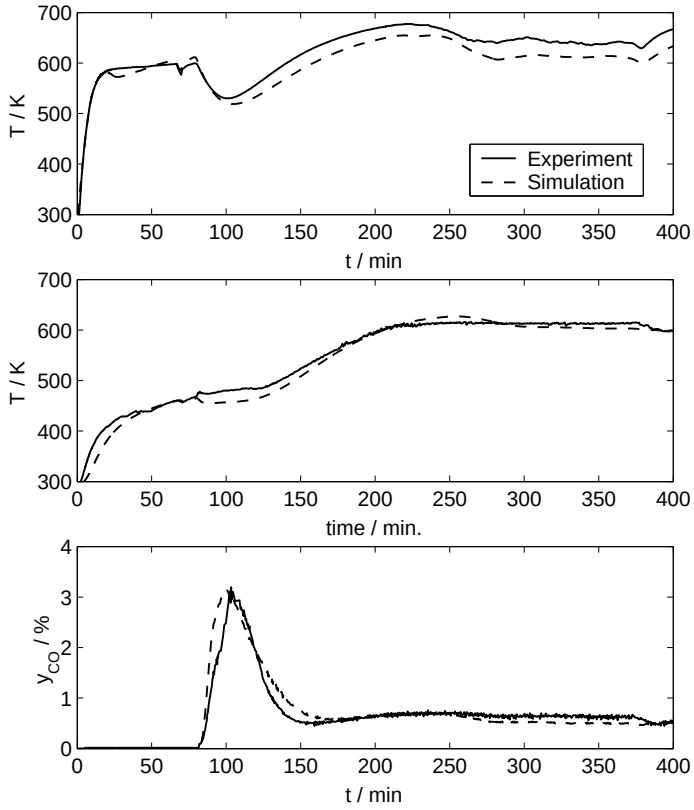


Abbildung 2.17: HT-Shift: Vergleich Simulation / Experiment bei 50 L/min Reformat (trocken), S/C=3,7 und p=3,6 bar. Die Eingangszusammensetzung für die Simulation wurde mit dem Reformermodell ermittelt.
oben: Wandtemperatur
mitte: Ausgangstemperatur
unten: CO-Ausgangskonzentration

günstige Einstellung des Temperaturreglers der Reaktorkühlung bedingt sind. In der Simulation treten diese Schwingungen auch auf, sind aber deutlich geringer. Diese Unterschiede sind auf das vereinfachte Modell der Wasserkühlung zurückzuführen. Bei der CO-Konzentration treten teilweise deutliche Unterschiede auf. Allerdings ist dies wegen der hohen Temperaturabhängigkeit der CO-Konzentration ein prinzipielles Problem. Der Unterschied von 0,03 zu 0,05 % CO entspricht einer Temperaturabweichung von nur rund 20 K.

Um die Ursache für die Abweichungen bei der CO-Konzentration zu verdeutlichen, wurden Simulationsrechnungen unter Annahme einer einheitlichen Reaktortemperatur durchgeführt. Die berechneten Kennlinien sind in der Abbildung 2.19 gezeigt. Dabei wurden jeweils vier verschiedene Fälle, Teillast und Vollast, niedrige und hohe Eingangskonzentration CO angenommen.

Bei HT-und NT-Shift wurde die gleiche CO-Eingangskonzentration verwendet, da beim Anlagenstart der HT-Shift möglicherweise noch zu kalt und damit inaktiv ist. Dann gelangt Reformat mit einer hohen CO-Konzentration vom Reformer bis zum NT-Shift.

Beim HT-Shift ist der Katalysator unterhalb von ca. 250 °C inaktiv. Erst darüber läuft die Shift-Reaktion ab. Abhängig von CO-Eingangskonzentration und Durchfluss wird bei ca. 350 °C eine minimale Ausgangskonzentration erreicht. Bei höheren Temperaturen nimmt die CO-Konzentration wieder zu und entspricht dann auch dem chemischen Gleichgewicht (erkennbar daran, dass die CO-Konzentration unabhängig vom Durchfluss ist).

Beim NT-Shift liegt ein ähnliches Verhalten vor, aber jetzt ist der Katalysator schon bei niedrigeren Temperaturen aktiv. Die minimale CO-Ausgangskonzentration wird bei ca. 180 °C erreicht. Bei niedriger Eingangskonzentration und niedrigem Durchfluss ist auch eine niedrigere Reaktortemperatur möglich. Allerdings liegt in diesem Bereich eine sehr hohe Empfindlichkeit bezüglich der Temperatur vor. Bei etwas niedrigerer Temperatur sinkt die Aktivität des Katalysators schnell ab und die CO-Ausgangskonzentration nimmt dann rapide zu. Für einen zuverlässigen Betrieb in diesem Bereich ist eine genaue Kenntnis des Katalysatorverhaltens und eine genaue Temperaturregelung erforderlich.

Praktisch liegt aber keine einheitliche Reaktortemperatur, sondern eine kontinuierliche Temperaturverteilung vor. Die Eintrittstemperatur wird durch den HT-Shift bestimmt und ist damit relativ hoch. Wenn direkt im Reaktor gekühlt wird, sinkt die Temperatur vom Eingang zum Ausgang hin ab. Dieser Fall ist günstig, da dann bei hoher Temperatur eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt. Beim NT-Shift wird bei Temperaturen über 200 °C praktisch die Gleichgewichtszusammensetzung erreicht. Damit wird im Eingangsbereich des Reaktors schon eine niedrige CO-

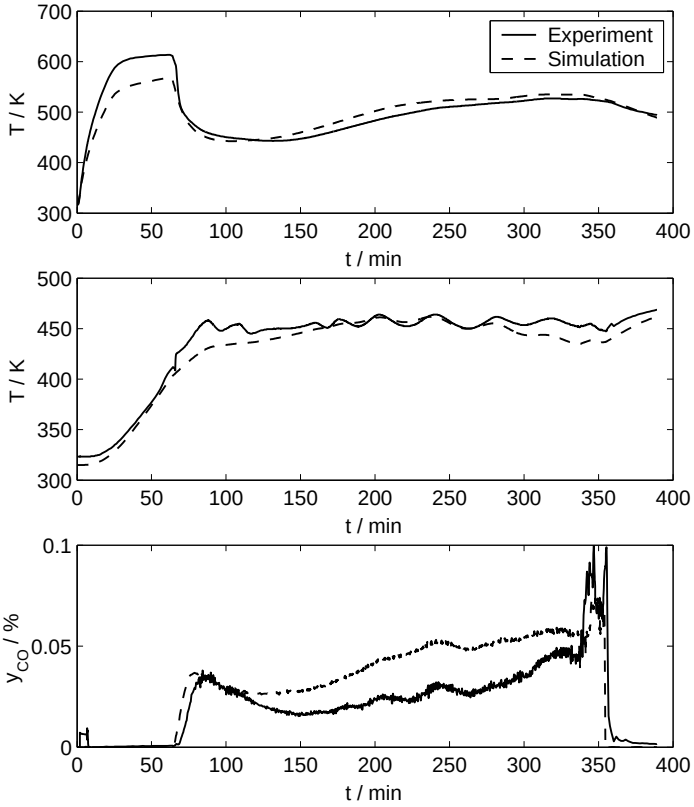


Abbildung 2.18: NT-Shift: Vergleich Simulation / Experiment. Die Betriebsbedingungen entsprechen den bei Abbildung 2.17 angegebenen. Die Eingangszusammensetzung wurde mit dem Reformer- und dem HT-Shift-Modell berechnet.
oben: Wandtemperatur
mitte: Ausgangstemperatur
unten: CO-Ausgangskonzentration

Konzentration erreicht. Wenn zum Ausgang hin die Temperatur abnimmt, fällt auch die CO-Konzentration weiter ab. Es ist dann auch unkritisch, wenn in der Nähe des Ausgangs die Aktivität des Katalysators abnimmt (Abbildung 2.19 sagt nicht aus, dass eine bereits niedrige CO-Konzentration bei niedriger Reaktortemperatur wieder ansteigt).

Als weiteres Ergebnis zeigt die Abbildung 2.19 auch, dass der NT-Shift allein ausreicht um die nach dem Reformer vorliegende hohe CO-Konzentration abzubauen. Damit kann auf den HT-Shift ganz verzichtet und somit ein einfacherer Anlagenaufbau erreicht werden, wie z. B. bei der von Viessmann [6] vorgestellten Anlage.

2.3.2 Gaskühler und Druckregler

2.3.2.1 Gaskühler

Dieses Modell beschreibt einen Gas/Wasser-Wärmetauscher, wie er in der Anlage nach dem NT-Shift und nach der Brennstoffzelle eingesetzt wird. In beiden Fällen wird auf einer Seite ein Gas-Wasserdampf-Gemisch und auf der anderen Seite Kühlwasser durch den Wärmetauscher geleitet. Das Gas kühlt ab und Wasserdampf kondensiert aus.

Das Modell basiert auf folgenden Annahmen:

1. Die Temperaturdifferenz auf der Wasserseite ist vernachlässigbar klein.
2. Das Gas kühlt bis auf die Wassertemperatur ab.
3. Das Gas verlässt den Wärmetauscher mit 100 % relativer Feuchte.

Da nur mit langsamen Änderungen der Eingangstemperaturen zu rechnen ist, wird das dynamische Verhalten vereinfacht beschrieben und der Wärmetauscher zu einem Element zusammengefasst.

Aus der Energiebilanz und unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten ergibt sich folgende DGL für die Ausgangstemperatur T:

$$C\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}T = q_{Kondensat} + c_p \cdot \dot{n}_{trocken}(T_{e,Gas} - T) + c_{\mathrm{H_2O}} \cdot Q_{\mathrm{H_2O}}(T_{e,\mathrm{H_2O}} - T) - k_U(T - T_U) \tag{2.60}$$

Die Kondensationswärme ist $q_{Kondensat} = r \cdot \dot{n}_{Kondensat}$ mit der molaren Verdampfungswärme r und der Kondensatmenge $\dot{n}_{Kondensat}$, die über den Sättigungsdruck von Wasserdampf berechnet wird (der Partialdruck von Wasserdampf am Ausgang ist auf den Sättigungsdruck begrenzt).

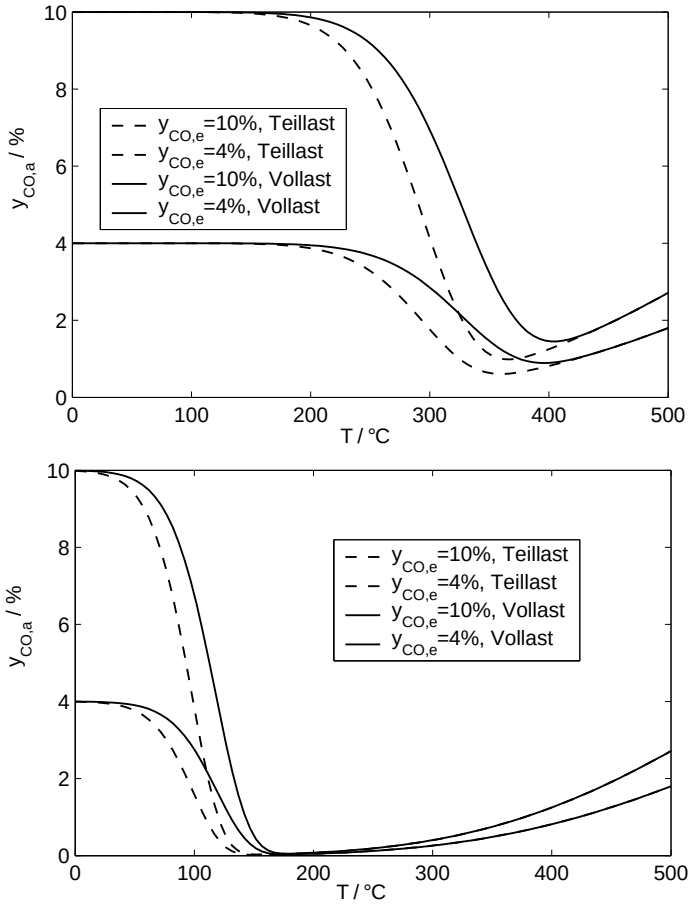


Abbildung 2.19: Ausgangskonzentration CO abhängig von der Reaktortemperatur und der Eingangskonzentration (Teillast: 80 L/min, Vollast: 200 L/min(Reformat mit Wasserdampf); Gaszusammensetzung: 35 % H_2, 5 % CO_2, 50 % H_2O, 2 bzw. 5 % CO, Rest CH_4); oben HT-Shift, unten NT-Shift

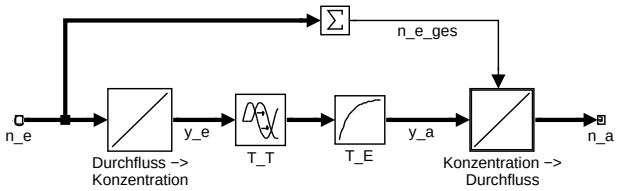


Abbildung 2.20: Beschreibung der Gaslaufzeit

2.3.2.2 Gaslaufzeit

Um eine effiziente Simulation zu ermöglichen, ist das fluidische Verhalten nicht in den einzelnen Teilsystemen beschrieben, sondern für die drei Teilbereiche Gasaufbereitung, Reformatseite der Brennstoffzelle und Luftseite der Brennstoffzelle jeweils zusammengefasst. Der Laufzeit-Baustein beschreibt dabei die Verzögerung des Konzentrationsprofils beim Durchströmen eines Hohlraums (Abbildung 2.20).

Unter der Annahme von Kolbenströmung erscheint der Konzentrationsverlauf um die Laufzeit T_T verzögert am Ausgang. T_T ergibt sich aus dem Volumenstrom Q und dem Hohlraumvolumen V:

$$T_T = \frac{V}{Q} = \dot{n}_{ges} \frac{V \cdot V_M \cdot T \cdot p_0}{T_0 \cdot p} \tag{2.61}$$

In der Realität wird immer eine Vermischung auftreten. Um dies zu berücksichtigen, ist dem Totzeit-Glied ein PT_1-Glied mit einer Zeitkonstanten von $T_E = 0,2T_T$ nachgeschaltet.

Alternativ kann die Gaslaufzeit auch durch eine Reihenschaltung mehrerer Druckbehälter beschrieben werden. Allerdings ist der Simulationsaufwand dann wesentlich höher.

2.3.2.3 Druckregler

Das Modell des Druckreglers ähnelt dem des Druckbehälters (siehe 2.2.2.2). Damit wird das Speicherverhalten basierend auf der allgemeinen Gasgleichung berücksichtigt.

Im Unterschied zum Druckbehälter-Modell ergibt sich der Ausgangsdurchfluss $\dot{n}_{a,ges}$ aus der Differenz zwischen eingangsseitigem Druck p_e und Solldruck p_{Soll}, wobei ein linearer Zusammenhang angenommen wird:

$$\dot{n}_{a,ges} = \begin{cases} \frac{1}{w}(p_e - p_{Soll}) & \text{für} \quad p_e > p_{Soll} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.62}$$

2.3.3 PROX-Reaktor

2.3.3.1 Aufbau

Nach den Shift-Reaktoren ist die CO-Konzentration im Reformat noch zu hoch. In der letzten Gasreinigungsstufe, der CO-Feinreinigung bzw. PROX, wird der CO-Gehalt bis auf wenige ppm reduziert.

Vor dem PROX-Reaktor wird zum Reformat Luft im einstelligen Prozentbereich gemischt. Im Reaktor befindet sich ein Gold-Eisenoxid-Katalysator. An diesem Katalysator oxidiert Kohlenmonoxid bereits nahe Raumtemperatur zu Kohlendioxid. Allerdings reagiert in einer Nebenreaktion auch ein Teil des Sauerstoffs mit Wasserstoff. Die Reaktionsgleichungen sind:

$$\mathrm{CO} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2} \quad \Delta h_{\mathrm{CO}} = -283\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.63}$$

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{H_2O} \quad \Delta h_{\mathrm{H_2}} = -241,8\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \tag{2.64}$$

Weitere Reaktionen (Shift- und Reformierungsreaktionen) wurden experimentell nicht beobachtet und werden in der folgenden Betrachtung ausgeschlossen.

Der PROX-Reaktor besteht aus einem modifiziertem Rohrbündelwärmetauscher. Das Rohrbündel ist mit dem Katalysator gefüllt und wird vom Reformat/Luft-Gemisch durchströmt. Zur Wärmeabfuhr wird durch den Aussenraum Kühlwasser geleitet.

2.3.3.2 Energiebilanz

Im folgenden ist die Energiebilanz für einen typischen Vollastbetrieb zur Abschätzung der auftretenden Wärmeströme angegeben. Der Reformatdurchfluss beträgt z. B. 100 L/min, dazu werden 1,5 L/min Sauerstoff, also ca. 7 % Luft gemischt. Vor dem PROX-Reaktor ist ein relativ hoher Wert von 1 % CO im Reformat enthalten. Am Ausgang seien praktisch kein CO und O_2 mehr vorhanden.

Mit diesen Annahmen ist die Stoffbilanz festgelegt. Für die Reaktion mit CO werden 0,5 L/min O_2 verbraucht, das restliche O_2 reagiert mit H_2 (2 L/min). Das entspricht $7,4 \cdot 10^{-4}$ mol/s CO und $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/s H_2. Die Reaktionswärme ist damit:

$$\begin{aligned} & 7,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 241,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ = \; & 0,21\text{kW} + 0,36\text{kW} \\ = \; & 0,57\text{kW} \end{aligned}$$

Diese Wärme wird mit dem Kühlwasser abgeführt. Falls die Reformattemperatur gleich der Reaktortemperatur ist und Wärmeverluste vernachlässigt werden, ergibt sich bei einem Kühlwasserdurchfluss von 10 L/min(= 0,17 mboxL/s) eine Temperaturdifferenz von $\frac{0,57\text{kW}}{4,2\frac{kJ}{LK} \cdot 0,17 L/s} = 0,8\,K$.

2.3.3.3 Thermisches Verhalten

Die Kühlwassertemperatur ändert sich beim Durchströmen des Reaktors nur geringfügig. Ausserdem kann wegen der niedrigen Wärmekapazität von Gasen davon ausgegangen werden, dass einströmendes Gas schnell die Wassertemperatur erreicht. Damit kann der gesamte Reaktor vereinfachend zu einem Element mit der Temperatur T_R zusammengefasst werden. Die Reaktionswärme q_R wird als zusätzliche Wärmequelle berücksichtigt. Wärmeverluste zur Umgebung werden als proportional zur Temperaturdifferenz $T_R - T_U$ angenommen. Damit ergibt sich folgende Differentialgleichung für die Reaktortemperatur T_R:

$$\begin{aligned} C_R \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_R \; = \; & c_{\mathrm{H_2O}} \cdot Q_{\mathrm{H_2O}} \left(T_{\mathrm{H_2O},e} - T_R \right) + c_p \cdot \dot{n}_{ges} \left(T_{gas,e} - T_R \right) \\ & + k \left(T_U - T_R \right) + q_R \end{aligned} \tag{2.65}$$

Die Wärmekapazität C_R und der Wärmeübergangsfaktor k_U lassen sich gut abschätzen (Werte siehe Anhang B.8). Die Ausgangstemperaturen von Reformat und Kühlwasser entsprechen der Reaktortemperatur:

$$T_{gas,a} = T_{\mathrm{H_2O},a} = T_R \tag{2.66}$$

Das fluidische Verhalten (Druckverlust und Laufzeit) auf der Gasseite wird vernachlässigt, da der vorgeschaltete NT-Shift und der nachfolgende Befeuchter wesentlich größere Volumina aufweisen und der Strömungswiderstand vergleichsweise niedrig ist.

2.3.3.4 Chemische Reaktionen

Die CO-Feinreinigung stellt einen wesentlichen Teil der Gasreinigung dar. Wegen der hohen CO-Empfindlichkeit der PEM-Brennstoffzelle muss eine möglichst niedrige CO-Konzentration sichergestellt sein. Dementsprechend ist im Modell vor allem die Ausgangskonzentration von CO für alle relevanten Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Durchfluss, Gaszusammensetzung) abzubilden. Daneben ist die O_2-Ausgangskonzentration relevant, da durch Sauerstoff die CO-Toleranz der Brennstoffzelle erhöht wird („air bleed“, [2]).

Die Reformatzusammensetzung nach der CO-Feinreinigung ist abhängig von der Eingangszusammensetzung, der Reaktortemperatur und dem Gasdruck:

$$\underline{\dot{n}}_{PROX,a} = f\left(\underline{\dot{n}}_{PROX,e}, T, p\right)$$

Zur Beschreibung dieses Zusammenhangs werden zwei Möglichkeiten betrachtet:

- Eine experimentell bestimmte Kennlinie
- Ein Modell der Reaktionskinetik

Die nicht in den oben angegebenen Reaktionsgleichungen (2.64) vorkommenden Komponenten bleiben unverändert:

$$\dot{n}_{N_2,a} = \dot{n}_{N_2,e} \tag{2.67}$$
$$\dot{n}_{CH_4,a} = \dot{n}_{CH_4,e} \tag{2.68}$$

Aus der Stoffbilanz ist ersichtlich, dass aus zwei bekannten, an der Reaktion beteiligten Ausgangsgrößen die gesamte Ausgangszusammensetzung berechnet werden kann. Eine Kennlinie oder ein Modell muss also nur zwei Ausgangsgrößen liefern. Naheliegend ist die Wahl von CO und O_2, da diese gut messbar und gleichzeitig die wesentlichen Ausgangsgrössen des Modells sind.

Mit bekanntem $\dot{n}_{O_2,a}$ und $\dot{n}_{CO,a}$ ergeben sich die anderen Grössen zu:

$$\dot{n}_{CO_2,a} = \dot{n}_{CO_2,e} + (\dot{n}_{CO,e} - \dot{n}_{CO,a}) \tag{2.69}$$
$$\dot{n}_{H_2,a} = \dot{n}_{H_2,e} - \frac{1}{2}(\dot{n}_{O_2,e} - \dot{n}_{O_2,a}) \tag{2.70}$$
$$\dot{n}_{H_2O,a} = \dot{n}_{H_2O,e} + (\dot{n}_{H_2,e} - \dot{n}_{H_2,a}) \tag{2.71}$$

Kennlinie Zur Bestimmung einer Kennlinie sind experimentelle Daten von praktisch relevanten Arbeitspunkten erforderlich. Im Wesentlichen sind dies:

- $y_{CO,e}$ von 0,1 bis 1 %
- dazu passend $y_{O_2,e}$
- T_R von 20 bis 80 °C
- p von 1 bis 3 bar
- $\dot{n}$ von 40 bis 100 L/min(bzw. allgemein das Reaktorvolumen)

Selbst bei einem sehr groben Raster ist der experimentelle Aufwand sehr hoch. Die Messdaten können im Modell beispielsweise als Tabelle abgelegt werden, wobei Zwischenwerte durch Interpolation bestimmt werden. Ein anderer Weg ist die Ermittlung eines funktionalen Zusammenhangs, z. B. in Form eines neuronalen Netzes.

Ein solches experimentelles Modell eines PROX-Reaktors wird von Dudfield et. al. [37] vorgestellt. Die Autoren verwenden die aus Messdaten berechnete Aktivität und Selektivität des Katalysators.

Modell der Reaktionskinetik Zur Berechnung der Ausgangszusammensetzung wird ein Modell der Reaktionskinetik verwendet. Da über den eingesetzten Katalysator kaum Daten verfügbar sind, wird von einigen einfachen Annahmen für die Reaktionskinetik ausgegangen (Über ähnliche Katalysatoren wird in [38] berichtet). Der Vorteil dieses Vorgehens ist, dass dadurch die Modellstruktur festgelegt ist. Zur Ermittlung der Modellparameter genügen dann schon relativ wenig Messdaten.

Folgende Reaktionen werden betrachtet:

$$CO + H_2 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \tag{2.72}$$
$$H_2 + H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O + H_2O \tag{2.73}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r [1/s] wird als proportional zu den Konzentrationen angenommen [39]. Damit ergibt sich mit den Geschwindigkeitskonstanten $k_{r,i}$:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_{r,1} \cdot [CO] \cdot [H_2] \cdot [O2] \\ r_2 &= k_{r,2} \cdot [H_2] \cdot [H_2] \cdot [O2] \end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit von $k_{r,i}$ wird mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k_{r,i} = k_{r,i,0} \cdot e^{\frac{-E_{a,i}}{R \cdot T_R}}$$

Anstelle der Konzentrationen werden die Gleichungen für die Stoffmengen formuliert. Die Konzentration $[x]$ wird durch $\frac{n_x}{n_{ges}}$ ausgedrückt. Dabei wird als weitere Vereinfachung von einer konstanten Gesamtstoffmenge n_{ges} ausgegangen. Dies ist gerechtfertigt, da die Reaktanden nur einen kleinen Teil des gesamten Gasgemisches ausmachen. n_{H_2} kann wegen der hohen Konzentration von ca. 70 % ebenfalls als näherungsweise konstant angenommen werden.

Das aus den Gleichungen (2.72) und (2.73) resultierende Differentialgleichungs-System wird zuerst zeitabhängig formuliert:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} n_{CO} = -\frac{n_{CO} \cdot n_{H_2,e} \cdot n_{O_2} \cdot k_{r,1}}{n_{ges}^3} \tag{2.74}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} n_{O_2} = -\frac{n_{H_2,e}^2 \cdot n_{O_2} \cdot k_{r,2}}{n_{ges}^3} \tag{2.75}$$

Bei hohem Sauerstoffüberschuss (bezogen auf CO) reagiert der meiste Sauerstoff mit Wasserstoff. Der Teil O_2, der mit CO reagiert, wird vernachlässigt.

Ausgehend von einem bekannten Ausgangsgemisch läuft die Reaktion ab dem Zeitpunkt 0 bis zur Durchlaufzeit τ ab. Unter der Annahme von Kolbenströmung ergibt sich τ zu:

$$\tau = \frac{V \cdot p}{\dot{n}_{ges} \cdot V_m \cdot p_0} = \frac{V \cdot p}{\dot{n}_{ges} \cdot R \cdot T}$$

V_m ist das Molvolumen und p_0 der Druck bei Standardbedingungen.

Die Parameter des Kinetikmodells wurden mit einem numerischen Optimierungsverfahren ermittelt (*Matlab fmincon*). Dabei hat sich ein konstanter Wert für $k_{r,1}$ ergeben. Die Temperatur hat also im betrachteten Bereich keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der CO-Oxidation. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hingegen durch andere Faktoren, z. B. Diffusion begrenzt [40].

Zur Validierung des Modells wurden 76 experimentelle Datensätze mit CO-Eingangskonzentrationen zwischen 500 und 5000 ppm verwendet und dafür die Ausgangskonzentrationen von CO und O_2 berechnet. Tabelle 2.4 enhält einige Meßergebnisse.

Mit den im Anhang B.8 angegebenen Parametern wird generell eine gute Übereinstimmung erreicht, wobei allerdings das Modell bei höheren CO-Ausgangskonzentrationen sehr empfindlich ist. Das heisst, kleine Änderungen der

Tabelle 2.4: Verifikation des Kinetikmodells

Nr	Eingangsgrößen					Messwerte		Modell	
	T	$\dot{n}_{ges}$	y_{H_2}	$y_{CO,e}$	$y_{O_2,e}$	$y_{CO,a}$	$y_{O_2,a}$	$y_{CO,a}$	$y_{O_2,a}$
	°C	L/min	%	%	%	%	%	%	%
1	30	40	70	0,24	0,9	0,001	0,3	0,000	0,30
2	55	40	70	0,33	0,9	0,005	0,0	0,008	0,00
3	30	40	70	0,35	1,5	0,001	0,75	0,000	0,50
4	45	40	70	0,48	1,5	0,002	0,2	0,000	0,07
5	40	40	70	0,31	1,2	0,001	0,27	0,000	0,14
6	60	40	70	0,11	1,2	0,000	0,0	0,003	0,00
7	45	33	69	0,038	0,93	0,002	0,02	0,000	0,00
8	45	32	70	0,038	0,44	0,004	0,02	0,002	0,00
9	55	31	68	0,027	0,94	0,002	0,02	0,001	0,00
10	55	31	71	0,026	0,24	0,014	0,02	0,012	0,00
11	60	71	68	0,015	0,75	0,002	0,0	0,003	0,04
12	60	71	68	0,015	0,66	0,006	0,0	0,004	0,03
13	50	69	72	0,018	0,68	0,001	0,01	0,000	0,09
14	50	69	72	0,018	0,51	0,005	0,01	0,003	0,07

Eingangskonzentrationen (CO oder O_2) führen zu einer erheblichen Änderung der CO-Ausgangskonzentration (dieses Verhalten wurde auch experimentell bestätigt).

Abbildung 2.21 zeigt mit diesem Modell berechnete CO- und O_2-Ausgangskonzentrationen für verschiedene Betriebsbedingungen. Die CO-Eingangskonzentration ist konstant. Die Ausgangskonzentrationen sind über der Temperatur für verschiedene O_2-Eingangskonzentrationen und Reformatdurchflüsse aufgetragen. Die O_2-Ausgangskonzentration nimmt mit steigender Temperatur bis auf 0 ab. Bei gleicher Temperatur und Eingangskonzentration bleibt bei höherem Durchfluss mehr O_2 übrig. Dies kann durch die bei hohem Durchfluss kürzere Reaktionszeit erklärt werden.

Die CO-Ausgangskonzentration ist bei niedrigen Temperaturen immer verschwindend klein. Mit steigender Temperatur nimmt CO schnell zu, da der zugeführte Sauerstoff durch die Nebenreaktion mit H_2 zu schnell verbraucht wird.

Das Modell gilt nur für den betrachteten Temperaturbereich, da für niedrigere Temperaturen nicht von einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit $k_{r,1}$ ausgegangen werden kann, sondern ein Verlauf entsprechend der Arrheniusgleichung zu erwarten ist.

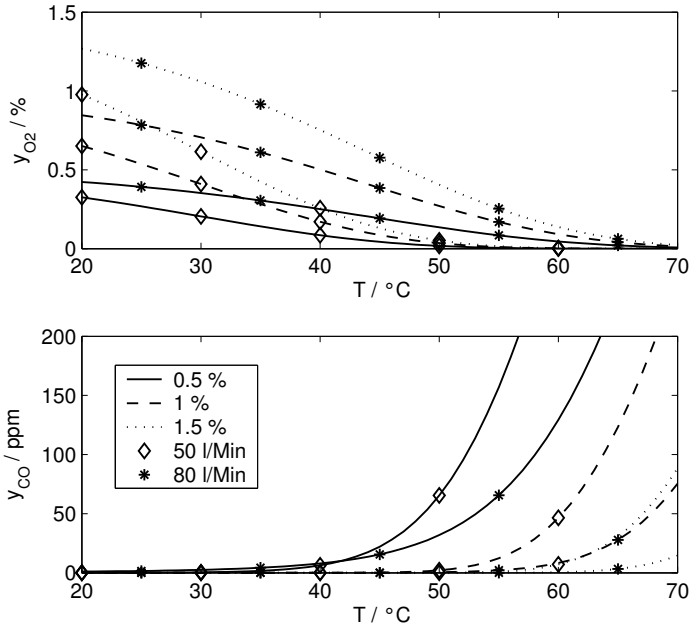


Abbildung 2.21: Kennlinie des PROX-Reaktors für verschiedene O_2-Eingangskonzentrationen und Reformatdurchflüsse (weitere Betriebsbedingungen: $p = 1,4\,\text{bar}$, $y_{H_2} = 70\,\%$, $y_{CO,e} = 2000\,\text{ppm}$)

2.3.3.5 Durchflussregler / MFC

Mass-Flow-Controller (MFC) sind für die Luftversorgung der Brennstoffzelle und die Luftbeimischung zum Reformat vorgesehen. Die Luft wird dem gebäudeweiten Druckluftnetz entnommen.

Die MFC verfügen über eingebaute Durchflussregler, die relativ schnell und stationär genau sind. Daher wird als Modell ein PT_1-Glied mit der Ersatzzeitkonstante T_E verwendet.

Der Sollwert entspricht dem Gesamtdurchfluss. Mit dem Parameter y_{Luft} wird die Luftzusammensetzung angegeben. Bei einem Taupunkt von 5 °C beträgt diese 20,81 % O_2, 78,3 % N_2 und 0,89 % H_2O.

Ergänzend zum Durchflussregler liefert das Modell „Luftverdichter“ die zur adiabaten Kompression notwendige elektrische Leistung (vgl. Abschnitt 2.2.2.1). Die Parameter sind im Anhang B.9 enthalten.

2.3.4 Befeuchter

Die Membran der PEM-Brennstoffzelle ist nur im feuchten Zustand protonenleitend. Bei den Betriebsbedingungen einer BZ-HEV ist eine Befeuchtung von Luft und Reformat angebracht.

Bei einer entsprechenden Auslegung der Gasreinigung kann auf einen Befeuchter für das Reformat verzichtet werden, da es von der Gasaufbereitung bereits Wasserdampf enthält.

In der Laboranlage werden für Luft und Reformat Düsenbefeuchter eingesetzt. Diese bestehen aus einem zylindrischen Druckbehälter, der von unten nach oben vom Gas durchströmt wird. Im oberen Teil des Behälters befindet sich eine Düse, durch die Wasser aus dem Kühlwasserkreislauf zerstäubt wird. Das Gas nimmt beim Durchströmen des Sprühnebels Feuchtigkeit auf. Überschüssiges Wasser sammelt sich am Behälterboden und wird über Kondensatabscheider zurück in den Wasserkreislauf geleitet. Die Gasfeuchtigkeit kann über den Wasserdurchfluss eingestellt werden. Dazu werden elektrisch betätigte Proportionalventile eingesetzt.

Die Befeuchter werden außerdem durch elektrische Heizbänder beheizt.

Im Modell ist der Behälter zu einem Element mit Temperatur T und Wärmekapazität C zusammengefasst. Mit der Annahme, dass einströmendes Gas und Wasser bis auf die Behältertemperatur erwärmt bzw. abgekühlt werden und den Behälter

mit dieser Temperatur verlassen ($T_a = T$), ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} C\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}T &= \dot{n}_e \cdot c_p(T_{gas,e} - T) + Q_{\mathrm{H_2O},e} \cdot c_{\mathrm{H_2O}}(T_{\mathrm{H_2O},e} - T) \\ &\quad -k(T - T_U) + P_H \cdot u_H - r \cdot \Delta\dot{n}_{\mathrm{H_2O}} \end{aligned} \tag{2.76}$$

Wärmeverluste werden als proportional zur Temperaturdifferenz zur Umgebung angenommen. Das Heizband liefert die Leistung P_H und wird mit der binären Stellgröße $u_H = \{0;\ 1\}$ geschaltet. Der letzte Term entspricht der Verdampfungswärme. Die Berechnung von $\Delta\dot{n}_{\mathrm{H_2O}}$ erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird mittels einer Kennlinie die relative Feuchte am Ausgang $\phi_a = f(T, Q_{\mathrm{H_20},e}, \dot{n}_e)$ bestimmt. Diese Kennlinie kann experimentell ermittelt werden. Vereinfachend wurde ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Wasserdurchfluss $Q_{\mathrm{H_20},e}$ und der relativen Feuchte ϕ_a angenommen, d. h. $\phi_a = k_1 \cdot Q_{\mathrm{H_2O},e}$.

Daraus wird dann über den Sättigungsdruck von Wasserdampf p_{sat} die im Ausgang enthaltende Wassermenge berechnet:

$$\dot{n}_{\mathrm{H_2O},a} = \phi_a \cdot \dot{n}_{e,trocken} \cdot \frac{p_{sat}(T)}{p - p_{sat}(T)} \tag{2.77}$$

Die verdampfte Wassermenge entspricht der Differenz

$$\Delta\dot{n}_{\mathrm{H_2O}} = \dot{n}_{\mathrm{H_2O},a} - \dot{n}_{\mathrm{H_2O},e} \tag{2.78}$$

Der Wasserdurchfluss wird durch ein Proportionalventil mit der Steuerspannung u_V eingestellt. Die Ventilkennlinie wird vereinfacht als proportional angenommen:

$$Q_{\mathrm{H_2O},e} = k_V \cdot u_V \tag{2.79}$$

Die Modellparameter sind in Tabelle B.10 aufgeführt.

2.4 PEM-Brennstoffzelle

In der Laboranlage wird eine 40zellige PEM-Brennstoffzelle mit 560 cm^2 Zellfläche eingesetzt. Diese Baureihe wurde in [41] ausführlich vorgestellt, wobei allerdings die eingesetzte Brennstoffzelle ein Prototyp mit teilweise abweichenden Daten ist.

Über die Modellierung von Brennstoffzellen wurden in den letzten Jahren unzählige Arbeiten veröffentlicht. Ein Großteil davon befasst sich mit einzelnen Baugruppen wie der Membran, Gasdiffusionslagen oder Bipolarplatten. Diese Teilmodelle

können zwar zu einer kompletten Brennstoffzelle zusammengefügt werden. Allerdings würde dann ein sehr komplexes, praktisch kaum mehr einsetzbares Modell entstehen. Für die Anwendung auf Systemebene kann aber auf eine detaillierte Beschreibung der internen Abläufe verzichtet werden. Im Vordergrund steht der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung abhängig von den Betriebsbedingungen (Gaszufuhr, -zusammensetzung, Temperatur, usw.).

Dieses elektrochemische Verhalten wird meistens zweigeteilt beschrieben. Der erste Teil beschreibt die Leerlaufspannung, die aus thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden kann und der zweite Teil modelliert verschiedene Spannungsverluste, die in der Elektrochemie als Überspannungen bezeichnet werden [2].

Ein detailliertes dynamisches Modell einer wasserstoffbetriebenen PEM-Brennstoffzelle wird in [42] vorgestellt. Die Eingangsgrößen dieses Modells sind der Gasdruck, der Luftdurchfluss und die Stromdichte, die Ausgangsgrößen sind der Wasserstoffverbrauch und die Zellspannung. Zur Berechnung der Zellspannung werden von der Leerlaufspannung die Spannungsverluste durch Diffusion, Polarisation und ohmschem Widerstand abgezogen. Das Modell ist eindimensional in Strömungsrichtung.

Im folgenden wird ein ähnlich strukturiertes, aber deutlich vereinfachtes Modell beschrieben. Die Dynamik der elektrochemischen Prozesse kann vernachlässigt werden, da deren Zeitkonstanten unter 1 s liegen [43] und die Gasaufbereitung im Vergleich dazu wesentlich langsamer ist.

2.4.1 Modell

2.4.1.1 thermisches Verhalten

Die Brennstoffzelle wird zu einem Element mit einheitlicher Temperatur T_{BZ} zusammengefasst.

Das Modell berücksichtigt die Wärmeströme der einströmenden Medien (Luft, Reformat und Kühlwasser) basierend auf Energiebilanzen. Daneben werden Wärmeverluste zur Umgebung und die Abwärme der chemischen Reaktionen berücksichtigt. Die Differentialgleichung für T_{BZ} ist damit:

$$\begin{aligned} c_{BZ} \cdot m_{BZ} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_{BZ} \;=\; & c_{\mathrm{H_2O}} \cdot Q_{\mathrm{H_2O}} (T_{\mathrm{H_2O}} - T_{BZ}) \\ & + c_p \cdot \dot{n}_A (T_{A,e} - T_{BZ}) + c_p \cdot \dot{n}_K (T_{K,e} - T_{BZ}) \\ & + q_{BZ} + q_{ab} \\ & - k_U (T_{BZ} - T_U) \end{aligned} \tag{2.80}$$

Die ersten zwei Zeilen beschreiben die Wärmeströme von Kühlwasser, Reformat (Index A) und Luft (Index K). In der dritten Zeile ist die Abwärme der Hauptreaktion q_{BZ} und der durch das air-bleed verursachten Nebenreaktion q_{ab} enthalten. Die letzte Zeile beschreibt Wärmeverluste zur Umgebung. Die spezifische Wärmekapazität c_{BZ} gilt für Graphit. Die Wärmeverluste (Parameter k_U) sind geschätzt.

Bei Zumischung von Luft zum Reformat verbrennt der Sauerstoff in der Brennstoffzelle. Dies wird durch den Wärmestrom q_{ab} berücksichtigt. Dieser ist allerdings bei niedrigen O_2-Konzentrationen gegenüber q_{BZ} vernachlässigbar.

Die Ausgangstemperatur von Luft, Reformat und Kühlwasser wird gleich T_{BZ} angenommen.

2.4.1.2 Elektrochemie

Im folgenden wird die Abhängigkeit der Zellspannung U_{EZ} vom Strom I_{BZ} und den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle beschrieben. Die Gesamtspannung ist – unter der Annahme identischer Zellen – gleich der Summe der Zellspannungen, bzw. mit der Anzahl der Zellen N:

$$U_{BZ} = N \cdot U_{EZ} \tag{2.81}$$

Auf real auftretende Unterschiede der einzelnen Zellen wird im Abschnitt 2.4.3 eingegangen.

Die Zellspannung ergibt sich aus der Leerlaufspannung U_0 abzüglich verschiedener Spannungsverluste [2]:

$$U_{EZ} = U_0 - R_M \cdot I_{int} - U_{P,K} - U_{P,A} - U_D - U_{X,A} - U_{X,K} \tag{2.82}$$

Leerlaufspannung U_0 Die (thermodynamische) Leerlaufspannung ist [3]

$$U_{BZ,th} = \frac{-\Delta g_{H_2}}{2F} = 1,229\,V \tag{2.83}$$

Die Temperaturabhängigkeit von $U_{BZ,th}$ wird vernachlässigt. Die Abhängigkeit von den Partialdrücken der Reaktanden wird berücksichtigt, da damit das Absinken der Spannung bei der Abschaltung beschrieben werden kann. Nach [2] gilt für die Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung U_0:

$$b = \frac{p_{H_2}}{p_A} \cdot \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_K}} \tag{2.84}$$

$$U_0 = \max\left(0, \quad U_{BZ,th} + \frac{R \cdot T_{BZ}}{2F} \cdot \ln b\right) \tag{2.85}$$

p_{H_2} und p_{O_2} sind die Partialdrücke von Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Aus Gründen der numerischen Stabilität wird anstelle von (2.85) folgende Näherung verwendet:

$$U_O(b) = U_{BZ,th} \cdot \left[1 - \exp(k_{U0,1} \cdot b)\right] \cdot \left[1 + k_{U0,2} \cdot (1-b)\right] \tag{2.86}$$

ohmscher Widerstand R_M Die Membran ist nicht ideal elektrisch (für Elektronen) isolierend. Dieser Leckstrom wird mit I_0 bezeichnet und zum Laststrom I_{BZ} addiert. Die effektive Belastung der Brennstoffzelle ist damit $I_{int} = I_{BZ} + I_0$.

Der ohmsche Widerstand der Brennstoffzelle setzt sich aus den Widerständen von Membran, Gasdiffusionslage und Bipolarplatten zusammen. Typische Werte liegen in der Größenordnung von $0{,}15\,\Omega/\mathrm{cm}^2$ für die Membran [44], $0{,}01\,\Omega/\mathrm{cm}^2$ für die GDL [45] und $0{,}005\,\Omega/\mathrm{cm}^2$ für die Bipolarplatte [46]. Vereinfachend wird nur der Membranwiderstand berücksichtigt.

Der Membranwiderstand hängt wesentlich vom Wassergehalt der Membran ab und kann abhängig von den Betriebsbedingungen stark schwanken [47, 48]: Die Membran ist nur dann protonenleitend, wenn sie Wasser enthält. Als Maß für den Wassergehalt wird λ = Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe definiert. Unabhängig vom Stromfluss durch die Membran besteht zwischen dem Wassergehalt der Membran und der Feuchtigkeit des Anoden- bzw. Kathodengases ein dynamisches Gleichgewicht, d. h. umso feuchter die Gase sind, umso leitfähiger ist die Membran. Bei Stromfluss treten weitere Effekte auf: Erstens entsteht auf der Kathodenseite Wasser, das dort die Membranfeuchtigkeit erhöht. Zweitens werden bei Stromfluss Wassermoleküle mitgerissen (bezeichnet als electroosmotic drag) und dadurch nimmt der Wassergehalt auf der Anodenseite ab. Drittens tritt bei ungleicher Wasserverteilung in der Membran Diffusion auf. Für ein detailliertes Modell des Wasserhaushalts sei auf [49] hingewiesen.

In dieser Arbeit wird der Membranwiderstand als konstant angenommen. Die Berücksichtigung eines variablen Membranwiderstands erschien wegen der recht komplexen Zusammenhänge und der geringen Auswirkungen für die folgenden Anwendungen nicht gerechtfertigt. Abbildung 2.22 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtspannung von der Gasfeuchtigkeit. Dazu wurde die relative Feuchtigkeit der Luft und später des Reformats in mehreren Stufen geändert. Bei Änderungen der Luftfeuchtigkeit ist eine geringe Auswirkung auf die Spannung erkennbar. Allerdings sind die Auswirkungen auf die einzelnen Zellen unterschiedlich (siehe Abschnitt 2.4.3). Die Feuchtigkeit des Reformats hat praktisch keinen Einfluss auf die Spannung. Die überlagerten Schwingungen resultieren aus dem Betrieb nahe der Umsatzbegrenzung (siehe ebenfalls 2.4.3).

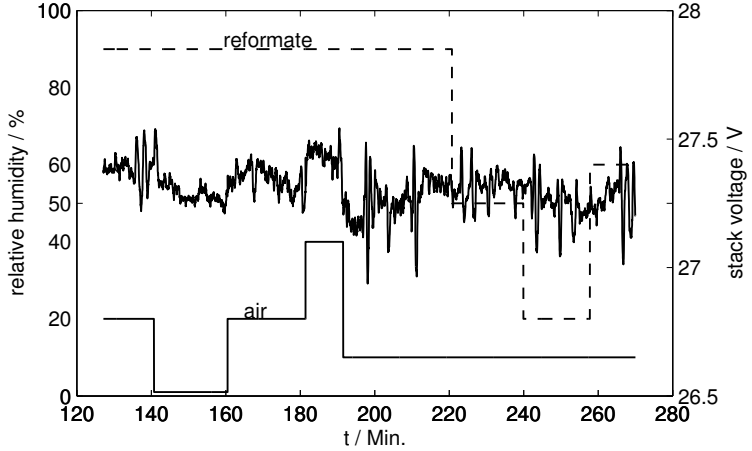


Abbildung 2.22: Zusammenhang zwischen der relativen Feuchte von Luft und Reformat (gezeigt ist der jeweilige Sollwert) und der Gesamtspannung (bei 80 A, Umsatz Kathode 20 %, Anode 46 %, 50 °C)

Die Abwärme q_{BZ} ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Heizwert des verbrauchten Wasserstoffs und der elektrischen Leistung zu

$$q_{BZ} = N \cdot I_{int} \cdot \left(\frac{\Delta h_{\mathrm{H_2}}}{2F} - U_{EZ} \right) \tag{2.87}$$

kathodenseitige Aktivierungsüberspannung $U_{P,K}$ Bei den Elektrodenreaktionen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, d. h. Oxidation und Reduktion finden andauernd und auch ohne äußeren Stromfluss statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Austauschstromdichte $j_{P0,K}$ beschrieben werden. Im Gleichgewicht laufen die Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit $j_{P0,K}$ ab. Ein äusserer Strom I_{int}, bzw. als Stromdichte $j_{int} = I_{int}/A_M$, führt zur Änderung der Gleichgewichtslage und damit der Potentialdifferenz. Diese wird durch die Tafel-Gleichung beschrieben [2]:

$$U_{P,K} = \begin{cases} A_K \ln \frac{j_{int}}{j_{P0,K}} & \text{für} \quad j_{int} > j_{P0,K} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.88}$$

anodenseitige Aktivierungsüberspannung $U_{P,A}$ Die Aktivierungsüberspannungen von Anode und Kathode sind nicht identisch. Die Austauschstromdichte an der Anode ist wesentlich höher als an der Kathode. Damit treten auf der Anodenseite deutlich kleinere und im Normalfall im Vergleich zur Kathodenseite vernachlässigbare Überspannungen auf. Kohlenmonoxid belegt allerdings die Oberfläche des Katalysators und verringert dessen Aktivität und die Austauschstromdichte [2]. Damit nimmt $U_{P,A}$ zu. Die Gleichung ist analog zur Kathode, wobei $j_{P0,A}$ nicht konstant ist:

$$U_{P,A} = \begin{cases} A_A \ln \frac{j_{int}}{j_{P0,A}} & \text{für } j_{int} > j_{P0,A} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.89}$$

$j_{P0,A}$ hängt – stationär betrachtet – von der CO-Konzentration und der O_2-Konzentration (air-bleed) im Reformat ab. Daneben besteht auch eine deutliche Temperaturabhängigkeit (Hochtemperaturbrennstoffzellen vertragen wesentlich höhere CO-Konzentrationen). Da die Betriebstemperatur auf einen relativ kleinen Bereich beschränkt ist, wird diese hier nicht weiter betrachtet.

Die Dynamik der CO-Vergiftung wird im Modell durch ein PT_1-Glied für $U_{P,A}$ mit der Zeitkonstante T_E berücksichtigt.

Die folgenden Herleitungen beruhen auf experimentellen Daten aus [50, 51]. Es wird das Verhalten von Membran-Elektroden-Einheiten bei verschiedenen CO- und O_2-Konzentrationen beschrieben und die Ergebnisse in Form von Diagrammen angegeben. Im folgenden wird auf Grundlage dieser Literaturangaben ein einfacher empirischer Zusammenhang $I_{P0,A} = f(y_{CO}, y_{O_2})$ bestimmt.

Aus den Diagrammen wurde $j_{P0,A}$ graphisch bestimmt und ein funktionaler Zusammenhang für CO und für O_2 bestimmt:

$$j_{P0,A} = \frac{k_1}{y_{CO}} \left(1 + k_2 \frac{y_{O_2}}{y_{CO}} \right) \tag{2.90}$$

Mit diesem Ansatz und der PT_1-Dynamik wird das prinzipielle Verhalten bei CO-Vergiftung ausreichend genau beschrieben.

Diffusionsüberspannung U_D Bei Überschreiten einer bestimmten Stromschwelle I_{d0} können die Elektroden auch bei hohem Gasdurchfluss nicht mehr ausreichend mit Reaktanden versorgt werden. Das Gas wird dann schneller verbraucht als es durch die Gasdiffusionslage nachströmen kann. Dies führt zum Spannungsabfall U_D [2]:

$$U_D = -B \ln \left\{ 1 - \frac{I_{int}}{I_{d0}} \right\} \tag{2.91}$$

U_D ist nach diesem Modell bei Strömen I_{int} bis nahe an I_{d0} vernachlässigbar klein und steigt dann sehr schnell an.

Umsatzbegrenzung $U_{X,A}, U_{X,K}$ Ein ähnliches Verhalten wie bei der Diffusionsüberspannung tritt auf, falls der Gasdurchfluss bezogen auf den Strom I_{int} zu niedrig ist.

Als Kenngröße dient der Umsatz X_A bzw. X_K, der das Verhältnis des bei der elektrochemischen Reaktion verbrauchten Reaktanden bezogen auf den insgesamt zugeführten Reaktanden angibt:

$$X_A = \frac{N\, I_{int}/(2F)}{\dot{n}_{\mathrm{H}_2,A,e}} \qquad X_K = \frac{N\, I_{int}/(4F)}{\dot{n}_{\mathrm{O}_2,K,e}} \tag{2.92}$$

Bei steigendem Umsatz bricht die Zellspannung ab einem bestimmten Grenzwert ein. Da dieser Grenzwert durch Unterschiede in den einzelnen Zellen variiert, existiert kein scharfer Umsatzgrenzwert für den gesamten Stack.

Zur Beschreibung dieses Verhaltens wurde ein empirischer Zusammenhang zwischen dem Umsatz X und dem Spannungsabfall U_X ermittelt (angegeben für die Kathode):

$$U_{X,K} = \begin{cases} k_{X,K}\,(X_K - X_{K,max})^2 & \text{für } X_K > X_{K,max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.93}$$

Das anodenseitige Verhalten $U_{X,A}$ wird mit der gleichen Funktion beschrieben. Die Parameter für den Kathodenumsatz wurden an der Laboranlage ermittelt. Für die Anodenseite wurde $X_{A,max}$ nach [52] festgelegt und $k_{X,A}$ von der Kathodenseite übernommen.

2.4.1.3 Stoffbilanz

Der Protonenstrom $\dot{n}_{H^+}$ durch die Membran ist proportional zum Strom I_{int}:

$$\dot{n}_{H^+} = \frac{N}{F} \cdot I_{int} \tag{2.94}$$

Durch den „drag“-Effekt wird Wasser von der Anode zur Kathode transportiert [48]:

$$\dot{n}_{\mathrm{H_2O,drag}} = \alpha \cdot \dot{n}_{H^+} \tag{2.95}$$

α wird vereinfachend als konstant angenommen.

Damit ergibt sich die Stoffbilanz (Abbildung 2.23):

$$\dot{n}_{H_2,A,a} = \dot{n}_{H_2,A,e} - \frac{1}{2}\dot{n}_{H^+} \tag{2.96}$$

$$\dot{n}_{H_2O,A,a} = \dot{n}_{H_2O,A,e} - \dot{n}_{H_2O,\text{drag}} \tag{2.97}$$

$$\dot{n}_{O_2,K,a} = \dot{n}_{O_2,K,e} - \frac{1}{4}\dot{n}_{H^+} \tag{2.98}$$

$$\dot{n}_{H_2O,K,a} = \dot{n}_{H_2O,K,e} + \frac{1}{2}\dot{n}_{H^+} + \dot{n}_{H_2O,\text{drag}} \tag{2.99}$$

Die Verbrennungsreaktionen von Sauerstoff mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei „air-bleed“ wurden der Übersichtlichkeit halber hier weggelassen, sind aber im Modell zu berücksichtigen.

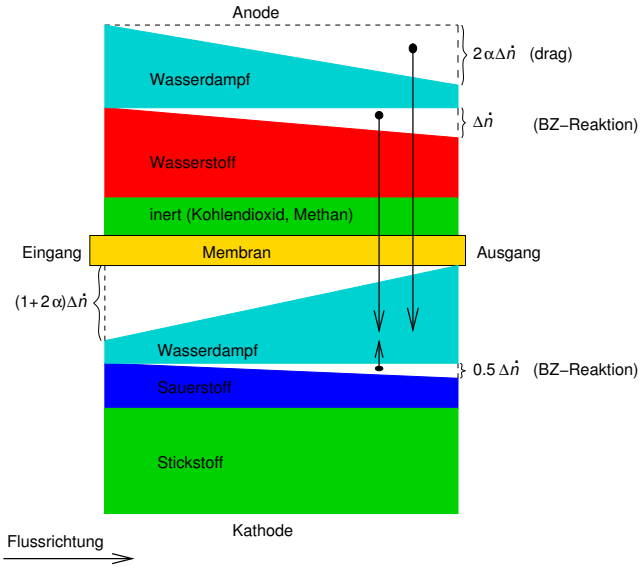


Abbildung 2.23: Stofftransport in der Brennstoffzelle ($\Delta\dot{n} = \frac{1}{2}\dot{n}_{H^+}$)

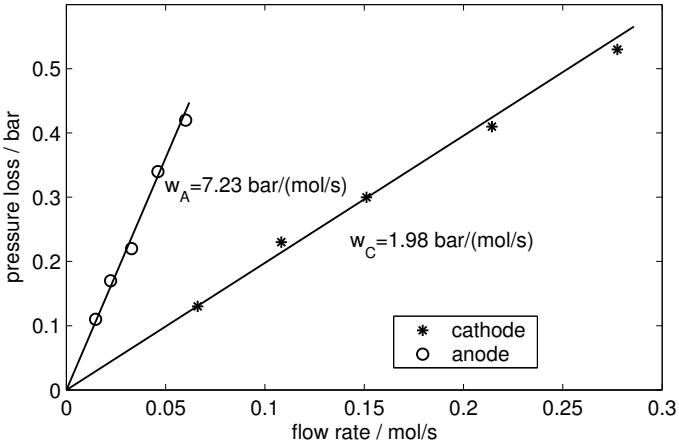


Abbildung 2.24: Zusammenhang zwischen mittlerem Durchfluss und Druckabfall. Die Messpunkte wurden bei 30 bis 130 A, 50 % Anodenumsatz und 23 % Kathodenumsatz aufgenommen [52].

2.4.1.4 fluidisches Verhalten

Für den Druckabfall kann für die Anoden- und die Kathodenseite ein proportionaler Zusammenhang zum Durchfluss angenommen werden (Abbildung 2.24). Der Druckabfall wird aus dem Mittelwert von Eingangs- und Ausgangsdurchfluss berechnet:

$$\Delta p_j = w_j \cdot \frac{\dot{n}_{j,e} + \dot{n}_{j,a}}{2} \qquad j = \{A;\ K\} \tag{2.100}$$

2.4.2 Validierung

Abbildung 2.25 zeigt einen gemessenen Spannungsverlauf unter verschiedenen Betriebsbedingungen im Vergleich mit dem Modell. Das Experiment umfasste mehrere praktisch relevante Betriebsfälle, die vom Modell gut wiedergegeben werden, im einzelnen:

80–120 Minuten: in mehreren Stufen (25, 35, 45, 55, 65, 75 A) bis auf 80 A steigende Belastung. Die Spannung fällt mit höherer Belastung ab. Bei $t = 95$ min wurde der Kathodenumsatz verringert. Dadurch stieg die Span-

nung bei gleicher Belastung wieder an. In diesem Bereich ist ersichtlich, dass das Modell etwas weniger auf zu hohen Umsatz reagiert.

120–300 Minuten: In diesem Bereich wurde die Brennstoffzelle mit konstanter Belastung und konstantem Umsatz (nur der Anodenumsatz wurde bei $t = 210\,\text{min}$ geringfügig geändert) betrieben. Die Gasfeuchtigkeit wurde wie in Abbildung 2.22 gezeigt variiert. In der Gesamtspannung sind keine Auswirkungen erkennbar.

300–330 Minuten: In diesem Bereich wurde die CO-Konzentration in Stufen erhöht. Bei 60 ppm CO tritt noch kein erkennbarer Spannungsabfall auf. Bei 150 ppm ab $t = 325\,\text{min}$ fällt die Spannung ab. Nach dem Rückgang der CO-Konzentration bei $t = 330\,\text{min}$ steigen beide Spannungen wieder an. Im Modell sind die Auswirkungen von CO etwas geringer.

360–380 Minuten: Der Kathodenumsatz wurde in Stufen von 2 % von 23 auf 29 % Prozent erhöht und wieder reduziert. Der Spannungseinbruch durch die Umsatzerhöhung wird vom Modell sehr gut beschrieben.

>380 Minuten: sinkende Belastung und Abschaltung

2.4.3 Streuung der Zellspannungen

Das bislang beschriebene Modell stellt die Brennstoffzelle als Reihenschaltung von 40 identischen Zellen dar. In der Realität treten jedoch Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen auf. Im folgenden werden einige dieser experimentell beobachteten Effekte gezeigt und mögliche Ursachen diskutiert.

Aus Aufwandsgründen werden nicht 40 Einzelzellspannungen sondern 20 Zellpaarspannungen erfasst. Deren Verhalten kann dennoch auf die einzelnen Zellen übertragen werden.

2.4.3.1 Einfluss der Befeuchtung

Abbildung 2.22 hat für die Gesamtspannung einen geringen Einfluss der Gasfeuchte gezeigt. Die entsprechenden Zellpaarspannungen zeigt Abbildung 2.26. Daraus sind zwei Gruppen erkennbar: Die erste Gruppe zeigt keine Reaktion auf Änderungen der Gasfeuchte, während die zweite nur auf Änderungen der Luftfeuchtigkeit

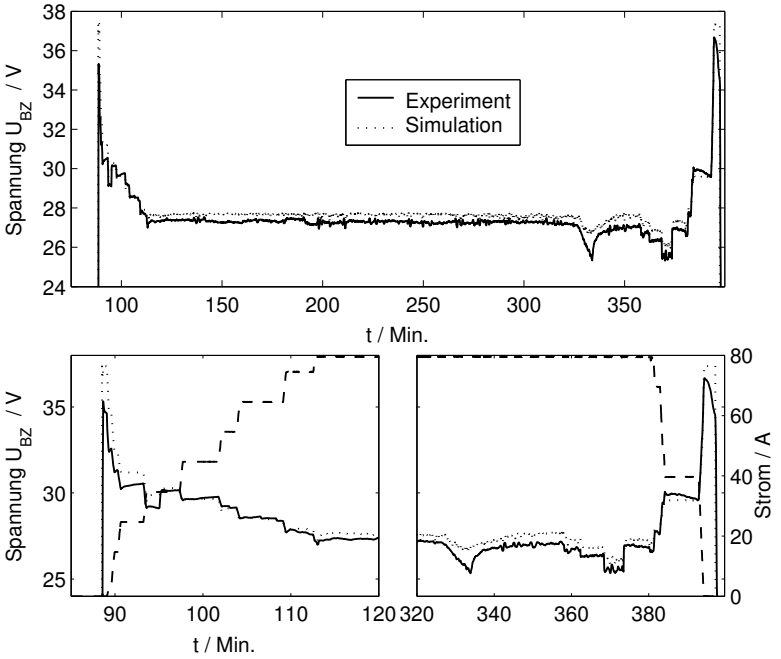


Abbildung 2.25: Validierung des PEM-BZ-Modells

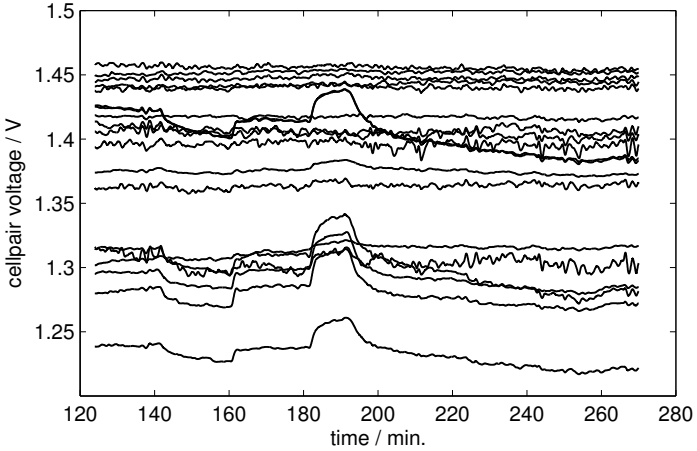


Abbildung 2.26: Abhängigkeit der Zellpaarspannungen 1–20 von der Befeuchtung (vgl. Abbildung 2.22)

reagiert. Die zweite Gruppe umfasst die Zellpaare 1, 8, 9, 15, 16, 18, 19 und 20[1]. Ein ähnliches Verhalten wird auch von Schmitz [53] beschrieben.

Extreme Betriebsbedingungen, die zu einer Austrocknung einzelner Membranen oder im Gegensatz zu einer Überflutung der Kathode führen, konnten an der Laboranlage nicht dargestellt werden.

2.4.3.2 CO-Vergiftung

Abbildung 2.27 zeigt, dass bei höheren CO-Konzentrationen ein Zellpaar besonders empfindlich reagiert (Nr. 18), während einige andere nur gering (4, 19 und 20) oder kaum erkennbar betroffen sind. Der starke Spannungsabfall von Zellpaar 18 deutet darauf hin, dass beide Zellen dieses Paares empfindlich auf CO reagieren, während bei den anderen Paaren nur jeweils eine Zelle betroffen ist.

Ein weiteres Beispiel für eine CO-Vergiftung zeigt Abbildung 2.28. In diesem Fall wurde die Brennstoffzelle beim Anfahren der Anlage kurzzeitig mit CO-Konzentrationen bis ca. 300 ppm beaufschlagt. In diesem Fall waren insbesondere die Zellpaare Nr. 18, 19 und 20 betroffen.

[1] Die Zellpaarnummern sind angegeben, um zu zeigen, dass bei den verschiedenen Ursachen jeweils verschiedene Paare betroffen sind. Später wird gezeigt, dass damit beim Auftreten eines Spannungsabfalls aus der Verteilung auf die Einzelzellen bzw. Zellpaare auf die Ursache geschlossen werden kann (siehe Abschnitt 4).

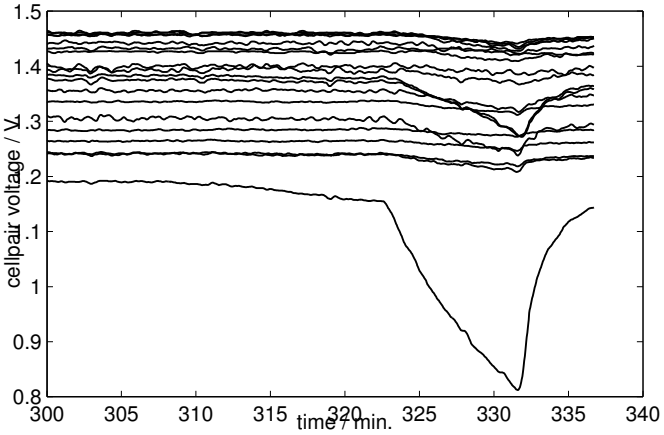


Abbildung 2.27: Verhalten der Zellpaarspannungen bei CO-Vergiftung. Die CO-Konzentration wurde von < 20 ppm auf ca. 60 ppm (307 Minuten) und weiter auf 150 ppm (322 Minuten) erhöht.

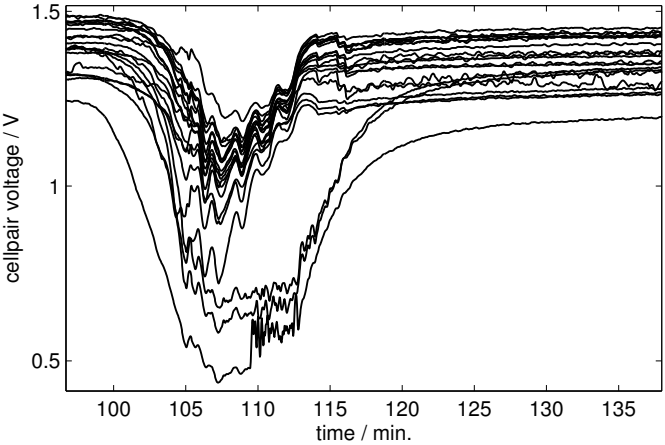


Abbildung 2.28: Spannungseinbruch nach dem Anlagenstart durch eine kurzzeitig erhöhte CO-Konzentration (bis zu 300 ppm).

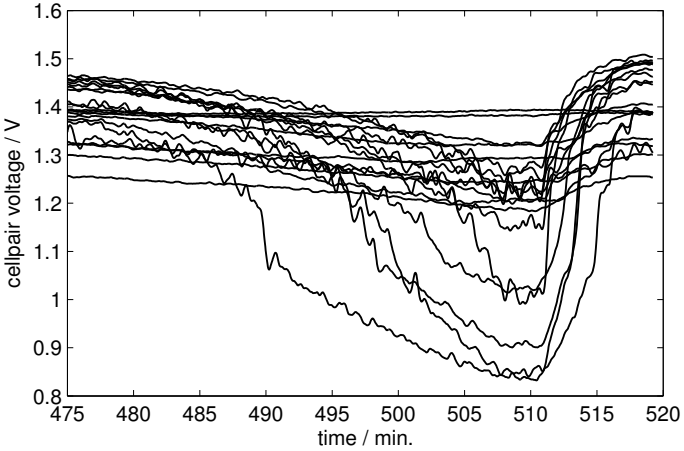


Abbildung 2.29: Abhängigkeit der Zellpaarspannungen vom Luftdurchfluss. Der Luftdurchfluss wurde im Zeitraum von 475 bis 508 Minuten von 223 L/min rampenförmig auf 155 L/min verringert und damit der Umsatz erhöht. Anschliessend wurde der Durchfluss wieder erhöht ($I_{BZ} = 70A$).

2.4.3.3 Einfluss des Umsatzes

Abbildung 2.29 zeigt den Einfluss des Kathodenumsatzes auf die Zellpaarspannungen. Am empfindlichsten sind die Zellpaare 2, 4, 10, 14 und 17.

Bei zu hohem Anodenumsatz tritt ein ähnliches Verhalten auf. Hier sinkt zuerst die Zellpaarspannung 5 ab (vgl. Abbildung 2.27). Im Vergleich zur Kathode treten bei zu hohem Anodenumsatz Spannungsschwankungen auf, die durch Schwankungen des Reformatdurchflusses bedingt sind.

Das unterschiedliche Verhalten der Zellen bei einer Umsatzänderung (gleichbedeutend mit einer Änderung des Gasdurchflusses bei gleichbleibendem Strom) kann durch eine ungleiche Strömungsverteilung erklärt werden. Die Zellen sind gasseitig parallel geschaltet. Der Gasdurchfluss stellt sich damit entsprechend dem Strömungswiderstand der einzelnen Zellen ein. Durch Fertigungstoleranzen können einige Zellen einen höheren Strömungswiderstand aufweisen (z. B. durch flachere Gaskanäle in der Bipolarplatte). Durch diese fliesst dann weniger Gas und entsprechend ergibt sich für diese Zelle ein höherer Umsatz bzw. bricht die Zellspannung bei steigendem Umsatz früher ein.

2.5 Energieauskopplung

2.5.1 Wechselrichter

Der Wechselrichter arbeitet stromgeregelt, d. h. der Brennstoffzellenstrom I_{BZ} (Istwert) wird durch eine integrierte Regelung einem vorgegebenen Sollwert $I_{BZ,soll}$ nachgeführt. Die Regelung arbeitet sehr schnell (Zeitkonstante $< 1\,s$), ohne Überschwingen und stationär genau. Damit kann der Regelkreis mit einem PT_1-Glied beschrieben werden:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} I_{BZ} = \frac{1}{T_E}\left(I_{BZ,soll} - I_{BZ}\right) \tag{2.101}$$

Die ins Netz eingespeiste Leistung ist:

$$P_{el,Netz} = \eta_{WR} \cdot U_{BZ} \cdot I_{BZ} \tag{2.102}$$

2.5.2 Restgasbrenner

Der Restgasbrenner[2] ist eine auf Reformatbetrieb umgebaute handelsübliche Erdgas-Wandtherme. Der Brenner besteht aus mehreren zylindrischen Sinterkörpern, durch die das Brenngas austritt. Das Abgas strömt durch einen oberhalb liegenden und mit dem Heizwasserkreislauf verbundenen Wärmetauscher.

Das einströmende Reformat liefert bei der Verbrennung den Wärmestrom $q_{\mathrm{CH_4}} = \Delta h_{\mathrm{CH_4}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{CH_4}}$ für den Methananteil und $q_{\mathrm{H_2}} = \Delta h_{\mathrm{H_2}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{H_2}}$ für den Wasserstoffanteil. Diese Wärme geht an das durchströmende Wasser über.

$$\begin{aligned} C\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} T_{\mathrm{H_2O},a} \;=\; & \eta\left(q_{\mathrm{CH_4}} + q_{\mathrm{H_2}}\right) \\ & + c_{\mathrm{H_2O}} \cdot Q_{\mathrm{H_2O}}\left(T_{\mathrm{H_2O},e} - T_{\mathrm{H_2O},a}\right) \\ & + k_U\left(T_U - T_{\mathrm{H_2O},a}\right) \end{aligned} \tag{2.103}$$

Der erste Summand enthält die Verbrennungswärme. Durch den Wirkungsgrad η werden Abgasverluste berücksichtigt, d. h. die Verbrennungswärme geht nicht vollständig an das Wasser über. Der zweite Summand beschreibt den Wärmeübergang an das Kühlwasser und der dritte Wärmeverluste zur Umgebung.

[2] Bei neueren Anlagenkonzepten wird auf einen separaten Restgasbrenner verzichtet und stattdessen das Anodenabgas zur Beheizung des Reformers verwendet.

2.5.3 Kühlwasserkreislauf

2.5.3.1 Wasserbehälter und Kühlwasserpumpe

Der Wasserbehälter wird als Rührkessel modelliert.

Die Kühlwasserpumpe wird binär angesteuert und hat damit entweder die Fördermenge 0 oder Q_p. Die elektrische Leistung beträgt

$$P_{el} = \eta \cdot Q_p \cdot \Delta p \tag{2.104}$$

Dabei ist Δp die Druckdifferenz an der Pumpe bzw. der Druckabfall im Kühlwasserkreislauf.

Wärmeverluste sind zwar bei den einzelnen Teilsystemen berücksichtigt, allerdings sind darin nicht die Rohrleitungen enthalten. Die Verluste im Leitungsnetz sind durch den weitläufigen Aufbau der Laboranlage nicht vernachlässigbar und werden zusammengefasst beim Wasserbehälter berücksichtigt. Bei einer kompakt gebauten Anlage sollten diese Verluste allerdings vernachlässigbar sein.

In das Behältermodell integriert ist die Bilanzierung der ein- und ausströmenden Wassermengen. Damit kann die Wasserbilanz der Anlage berechnet werden (siehe Anhang A.2).

2.5.3.2 Wärmetauscher und Stellventil

Der Kühlkreislauf der Brennstoffzelle (primär) ist durch einen Wärmetauscher vom Heizwasserkreislauf (sekundär) getrennt. Zur Temperaturregelung der Brennstoffzelle dient ein elektrisch betätigtes Stellventil. Mit diesem Ventil wird der Wasserdurchfluss auf der Sekundärseite und damit der übertragene Wärmestrom stufenlos eingestellt.

Das Modell beschreibt den Wärmetauscher mit mehreren in Strömungsrichtung liegenden konzentrierten Elementen. Jedes dieser Elemente besteht aus Primärseite und Sekundärseite.

2.6 Anlagenmodell

Dieser Abschnitt beschreibt die Kombination der Teilmodelle zum Gesamtmodell der Laboranlage. Das entsprechende Simulink-Modell ist im Anhang C.1 zu finden.

Die Anlage ist im Simulink-Modell in vier Blöcke aufgeteilt. Der erste Block enthält die Gasaufbereitung, der zweite die Brennstoffzelle mit Peripherie und der dritte den Kühlwasserkreislauf. Der vierte Block enthält die Anlagensteuerung.

In der Gasaufbereitung sind die Teilsysteme entsprechend der Gasflussrichtung von links nach rechts angeordnet. Das Modell des Erdgasverdichters und der Dosierpumpe sind in einem Block „Medienzufuhr“ zusammengefasst. Darauf folgen der Reformer und der HT- und NT-Shift. Der Gaskühler und der Druckregler sind ebenfalls in einem Block kombiniert.

Im Brennstoffzellenteil ist die Brennstoffzelle selbst zusammen mit den Bypassventilen, die beim Anlagenstart das Gas an der Brennstoffzelle vorbeileiten, zu einem Block zusammengefasst.

Zum Nachvollziehen der Stoffströme sind an wesentlichen Stellen Anzeige-Elemente eingefügt. Diese stellen typische stationäre Betriebsdaten dar. Gaskonzentrationen sind immer bezogen auf trockenes Gas angegeben.

In diesem Beispiel liegen nach dem Reformer 8,2 % Methan und 6,3 % Kohlenmonoxid vor. Der Durchfluss (mit Wasserdampf, die Gaskonzentrationen beziehen sich hingegen auf trockenes Gas) beträgt 116 L/min. Nach dem HT-Shift liegen noch 1,7 % CO und nach dem NT-Shift noch 0,2 % CO vor. Danach wird das Reformat abgekühlt und damit der Wasserdampf zum Großteil auskondensiert. Der Reformatdurchfluss (praktisch trocken) beträgt dann noch 76 L/min.

Die Luftzumischung zum Reformat erfolgt in zwei Teilen. Der erste Teil wird vor dem PROX-Reaktor zugegeben. Der zweite Teil wird danach zugegeben und dient als „air-bleed“ für die Brennstoffzelle. Nach dem PROX-Reaktor liegen 70,5 % H_2, 18 % CO_2, 7,6 % CH_4, 3,6 % N_2, 0,25 % O_2 und 35 ppm CO vor. Der Durchfluss am Eingang der Brennstoffzelle beträgt 86 L/min und ist damit durch die Luftzumischung und die Befeuchtung etwas höher als nach dem NT-Shift. Nach der Brennstoffzelle ist der Durchfluss auf etwas mehr als die Hälfte gefallen und im Anodenabgas sind immer noch 51 % H_2 enthalten.

Die Brennstoffzelle wird mit 108 A belastet und liefert dabei eine Spannung von 25,5 V. Dies führt zu einer ins Stromnetz eingespeisten Leistung von 2393 W. Zielsetzung bei der Entwicklung der Laboranlage war die Demonstration der technischen Machbarkeit. Die energetische Optimierung war nicht vorrangiges Ziel, was den niedrigen Wirkungsgrad erklärt.

Im Simulink-Modell wurde eine Steuerung realisiert, die weitgehend der Funktionalität der SPS-Steuerung der Laboranlage entspricht (siehe 2.1.2.5).

Zur Simulation des Gesamtmodells wird das Integrationsverfahren *ode2 (Heun)* mit einer festen Schrittweite von 4 s eingesetzt. Mit einem 1,5 GHz PC sind für einen Simulationszeitraum von einer Stunde ca. 17 s Rechenzeit erforderlich.

3 Wirkungsgradgünstiger Betrieb

Erdgasbetriebene BZ-HEV werden über ca. zehn Stellgrößen gesteuert, von denen einige aus technischer Sicht nicht eindeutig festgelegt sind. Damit verbleiben Freiheitsgrade zur wirtschaftlichen Optimierung der Anlage. Im folgenden werden diese zur Optimierung des elektrischen Wirkungsgrades genutzt.

Dazu werden folgende Wirkungsgrade definiert:

$$\text{elektrischer Wirkungsgrad} \quad \eta_{el} = \frac{P_{el}}{\Delta h_{\mathrm{CH_4}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{CH_4},ges}} \tag{3.1}$$

$$\text{thermischer Wirkungsgrad} \quad \eta_{th} = \frac{q_H}{\Delta h_{\mathrm{CH_4}} \cdot \dot{n}_{\mathrm{CH_4},ges}} \tag{3.2}$$

$$\text{Gesamt-Wirkungsgrad} \quad \eta_{ges} = \eta_{el} + \eta_{th} \tag{3.3}$$

Dabei ist q_H die abgegebene thermische Leistung, $h_{u,\mathrm{CH_4}}$ der Brennwert von Erdgas und $\dot{n}_{\mathrm{CH_4},ges}$ der gesamte Erdgasdurchfluss einschließlich des Brenngases für den Reformer. P_{el} entspricht der netto ins Stromnetz eingespeisten Leistung:

$$P_{el} = \eta_{WR} \cdot U_{BZ} \cdot I_{BZ} - P_{el,Peripherie} \tag{3.4}$$

Die Anlage soll so gesteuert werden, dass bei einer vorgegebenen elektrischen Leistung P_{el} der elektrische Wirkungsgrad η_{el} maximal wird. Natürlich ist auch eine Auslegung nach anderen Bewertungskriterien, z. B. nach der Stromkennzahl ([53]) möglich. Der Gesamtwirkungsgrad wird wegen der Äbhängigkeit von der Wärmenutzung nicht betrachtet.

Eine anschauliche Lösung für dieses Problem ist nicht zu erwarten. Zwar können für Teilprobleme einfache Lösungen angegeben werden (z. B. für den Luftdurchfluss, siehe unten und in [53]), aber in der Gesamtanlage bestehen komplexe Abhängigkeiten, die eine integrierte Betrachtung erfordern.

Im Gegensatz zur von Schmitz [53] durchgeführten Auslegung einer BZ-HEV, bei der einzelne Anlagenteile beginnend mit dem Reformer unabhängig voneinander dimensioniert wurden, wird hier das Optimum des Wirkungsgrads unmittelbar basierend auf dem mathematischen Modell der Gesamtanlage berechnet. Dazu ist ein Modell des statischen Verhaltens der Anlage $\eta_{el} = f(\underline{u})$ mit den Stellgrößen $\underline{u}$ erforderlich. Die Berechnung erfolgt mit einem numerischen Optimierungsverfahren.

Tabelle 3.1: Bei der Optimierung berücksichtigte Stellgrößen

Variable	Bedeutung	minimal	maximal
$\dot{n}_{Luft}$	Luftdurchfluss Brennstoffzelle	100 L/min	400 L/min
$\dot{n}_{CH_4}$	Durchfluss Reformier-Erdgas	10,5 L/min	31 L/min
$\dot{n}_{H_2O}$	Durchfluss Reformier-Wasser	0,001 L/min	0,067 L/min
T_R	Reaktortemperatur Reformer	500 °C	850 °C
T_{BZ}	Temperatur Brennstoffzelle	55 °C	75 °C
p_R	Druck Gasaufbereitung	1.5 bar	3 bar

Die Lösung wird zuerst für das im vorigen Kapitel 2.6 vorgestellte Modell der Laboranlage berechnet. Da dieses Modell einer realisierten Anlage entspricht,konnten die Ergebnisse mit experimentellen Daten validiert werden. Seit der Fertigstellung der Laboranlage wurden Verbesserungen der Anlagentechnik von BZ-HEV bekannt. Die Ergebnisse basierend auf der Laboranlage werden deshalb nur kurz dargestellt.

Danach wird ein modifiziertes Modell vorgestellt, das dem Stand der Technik entspricht und im Folgenden als state-of-the-art-Modell bezeichnet wird. Die damit erzielten Ergebnisse werden ausführlich vorgestellt, mit Literaturangaben verglichen und schliesslich die praktische Umsetzung diskutiert.

3.1 Relevante Stellgrößen und Nebenbedingungen

Einige Stellgrößen haben offensichtlich einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Wirkungsgrad und werden nicht weiter berücksichtigt. Die verbleibenden sechs Stellgrößen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Die beiden Stellgrößen T_{BZ} und p_R wurden bei der state-of-the-art-Anlage weggelassen, da sich bereits bei der Laboranlage ein relativ geringer Einfluss herausgestellt hat. Dadurch sinken die Komplexität der Optimierungsaufgabe und der Rechenaufwand.

Die Stellgrößenbegrenzungen orientieren sich am Stellbereich der eingesetzten Aktoren. Für die Optimierung wurde dieser etwas eingeschränkt, damit noch Reserven zur Ausregelung von Störgrößen zur Verfügung stehen [54].

Die Untergrenze von $\dot{n}_{Luft}$ entspricht dem Mindestdurchfluss, der für einen stabilen Betrieb der Brennstoffzelle notwendig ist.

Die Stellgröße p_R nimmt eine Sonderstellung ein, da der Druck in der Gasaufbereitung manuell eingestellt wird und von der Steuerung nicht veränderbar ist. Es

wird sich zeigen, dass der Druck möglichst niedrig sein sollte und nur einen geringen Einfluss auf den Wirkungsgrad hat.

Beim eingesetzten Optimierungsverfahren ist aus numerischen Gründen eine Normierung der Stellgrößen vorteilhaft. Deshalb wurden diese auf den Bereich [0;1] entsprechend den Begrenzungen aus Tabelle 3.1 skaliert:

$$u_{\text{skaliert}} = \frac{u - u_{\min}}{u_{\max} - u_{\min}} \tag{3.5}$$

Technische Einschränkungen werden in der Optimierungsaufgabe in Form von Nebenbedingungen berücksichtigt.

Beim Reformermodell wurde der S/C-Wert als das Verhältnis von $\dot{n}_{H_2O}$ zu $\dot{n}_{CH_4}$ definiert und auf die Gefahr der Rußbildung bei zu niedrigen Werten hingewiesen (siehe Abschnitt 2.2.3.4). Für die Optimierung ist dieser Wert auf den Bereich von 2 bis 5 begrenzt. Die obere Grenze ergibt sich aus dem Gültigkeitsbereich der zur Berechnung der Reformatzusammensetzung verwendeten Näherungslösung (Abschnitt 2.2.3.4).

Eine weitere Nebenbedingung ergibt sich aus einer Einschränkung des Druckregler-Modells. Dieses setzt voraus, dass der Druck nach dem Ventil niedriger ist als der Druck davor (siehe 2.3.2.3), also $p_R > p_{BZ}$.

Ausserdem wurden Stellgrößenbegrenzungen der Temperaturregelkreise von Reformer und Kühlung, $s_{V,ref}$ und $s_{V,BZ}$, berücksichtigt.

Die Aufgabenstellung ist damit:

$$\begin{aligned}
\eta_{el}^{\star} &= \max_{\underline{u}} \eta_{el}(\underline{u}) = \eta_{el}^{\star}(\underline{u}^{\star}) \\
&\text{mit} \\
\underline{u} &= \left(\dot{n}_{Luft},\quad \dot{n}_{CH_4},\quad \dot{n}_{H_2O},\quad T_R,\quad T_{BZ},\quad p_R\right) \\
&\text{unter den Nebenbedingungen:} \\
&\quad P_{el} = P_{el,soll} \in [P_{el,min}; P_{el,max}] \\
&\quad 2 < S/C < 5 \\
&\quad p_R > p_{BZ} \\
&\quad 1V < s_{V,ref} < 3V \\
&\quad 0 < s_{V,BZ} < 7{,}5V
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Die optimalen Stellgrößen $\underline{u}^{\star}$ hängen von der vorgegebenen Leistung $P_{el,soll}$ ab und können prinzipiell in Form von Kennlinien abgelegt werden (Abbildung 3.1). Die Verwendung von I_{BZ} als Zwischengröße ist naheliegend, da der Verbrauch der Reaktanden in der Brennstoffzelle direkt proportional dazu ist.

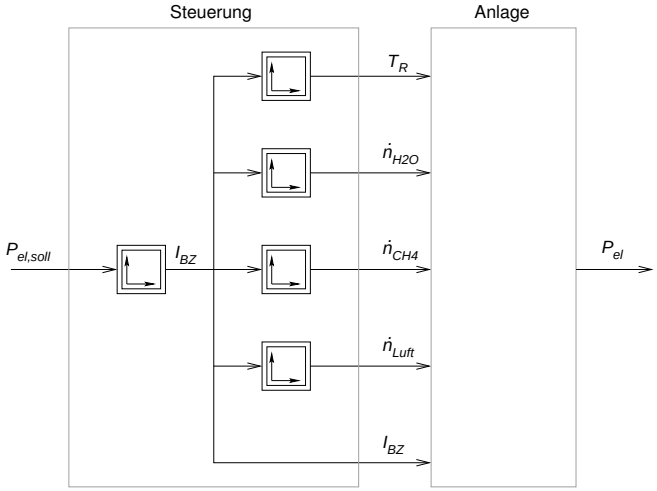


Abbildung 3.1: Prinzipielle Struktur der Steuerung. Die Kennlinien resultieren aus der Optimierung für verschiedene Arbeitspunkte.

3.2 Optimierungsalgorithmus

Zur Optimierung wurde die Funktion *fmincon* aus der *Matlab Optimization Toolbox* (ein SQP-Algorithmus) angewendet. Dieses Verfahren ist für das vorliegende Problem besonders geeignet, da Stellgrößenbeschränkungen und nichtlineare Nebenbedingungen direkt berücksichtigt werden.

Die Berechnung des Wirkungsgrads η_{el} und der in den Nebenbedingungen enthaltenen Größen S/C, p_R, $s_{V,ref}$ und $s_{V,BZ}$ erfolgt mit dem im Kapitel 2.6 vorgestellten Anlagenmodell. Dabei handelt es sich um ein dynamisches Modell in Form eines Differentialgleichungssystems. Deshalb wird eine Simulation mit konstanten Stellgrößen $\underline{u}$ durchgeführt. Da das System asymptotisch stabil ist, wird nach ausreichend langer Simulationszeit der stationäre Arbeitspunkt erreicht.

Die Simulation wurde mit dem Integrationsverfahren nach Heun (*Matlab ode2*) mit einer festen Schrittweite von 4 s und einer Simulationszeit von 30000 s durchgeführt.

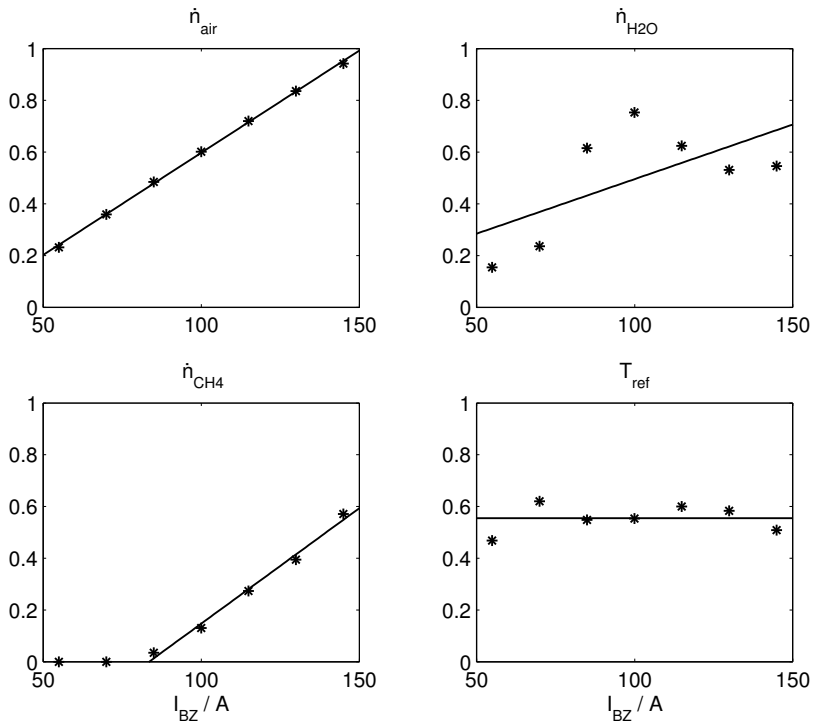


Abbildung 3.2: Verlauf der Stellgrößen abhängig vom Strom Ibz

3.3 Ergebnisse für die Laboranlage

Die optimalen Stellgrößen (skaliert) abhängig vom Strom I_{BZ} sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Ausserdem sind P_{el} und verschiedene weitere Größen angegeben.

Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Stellgrößen vom Arbeitspunkt. Für den Luftdurchfluss (links oben) ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Der Wasserdurchfluss (rechts oben) zeigt einen komplexeren Verlauf mit deutlichen Abweichungen von der angegebenen Ausgleichsgeraden. Dabei verschlechtert sich der Wirkungsgrad beim Ersetzen der Optimalwerte durch Werte der Ausgleichsgeraden nur gerinfügig, d. h. in diesem Bereich liegt eine geringe Empfindlichkeit des Wirkungsgrades bezogen auf den Wasserdurchfluss vor. Aus diesem Grund ist eine lineare Näherung gerechtfertigt.

Tabelle 3.2: Optimierungsergebnisse mit dem Modell der Laboranlage (Stellgrößen skaliert)

I_{BZ} / A	55	70	85	100	115	130	145
$\dot{n}^{\star}_{Luft}$	0,232	0,360	0,485	0,602	0,720	0,837	0,942
$\dot{n}^{\star}_{\mathrm{H_2O}}$	0,155	0,237	0,616	0,754	0,625	0,531	0,546
$\dot{n}^{\star}_{\mathrm{CH_4}}$	0	0	0,034	0,130	0,274	0,395	0,571
$T^{\star}_{R}$	0,468	0,620	0,548	0,554	0,600	0,584	0,509
$T^{\star}_{BZ}$	0	0	0	0	0	0	0
$p^{\star}_{R}$	0	0	0	0	0	0,022	0,048
$P_{el,BZ}$ / W	1552	1902	2221	2544	2843	3014	3044
P_{el} / W	423	665	862	1049	1196	1221	1110
P_{th} / W	5065	5293	6699	8158	9318	10593	12824
η_{el} / %	3,68	5,17	5,80	6,11	6,17	5,85	4,82
η_{th} / %	44,0	41,1	45,0	47,5	48,1	50,8	55,7
$X_{\mathrm{H_2}}$	0,52	0,54	0,55	0,55	0,56	0,59	0,62
$X_{\mathrm{O_2}}$	0,23	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26

Der Erdgasdurchfluss (links unten) weist wieder einen linearen Verlauf auf, wobei die ersten zwei Werte an der unteren Begrenzung liegen. Die Reformertemperatur (rechts unten) hängt kaum vom Arbeitspunkt ab.

Für T_{BZ} ist ein möglichst niedriger Wert günstig, allerdings ist der Einfluss auf den Wirkungsgrad praktisch vernachlässigbar. Für p_R sollte ebenfalls ein möglichst niedriger Wert gewählt werden, wobei hier nur ein geringer Einfluss besteht.

Der niedrige elektrische Wirkungsgrad hängt damit zusammen, dass mit der dem Modell zugrundeliegenden Anlage die technische Machbarkeit demonstriert werden sollte und eine wirkungsgradgünstige Auslegung nicht im Vordergrund stand. Die Anlage verfügt z. B. über groß dimensionierte Pumpen und Gebläse mit einem entsprechend hohen Eigenverbrauch.

Die Optimierung wurde dennoch mit dem Modell der bestehenden Anlage durchgeführt, da damit eine experimentelle Validierung der Ergebnisse möglich ist.

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurde der Wirkungsgrad der Laboranlage für verschiedene Stellgrößen im Bereich des Optimums ermittelt. Für die Experimente wurde ein relativ niedriger Strom $I_{BZ} = 70$ A gewählt, da damit ein vergleichsweise weiter Variationsbereich der Stellgrößen zur Verfügung steht.

Dennoch ergab sich für einzelne Stellgrößen ein sehr eingeschränkter Variationsbereich. Die Experimente wurden deshalb bei einem etwas vom berechneten Op-

Tabelle 3.3: Vergleich mit experimentellen Ergebnissen (bei I_{BZ}=70 A)

Fall	A	B	C	D	E	F	G	H
Stellgrößen								
$\dot{n}_{Luft}$ / L/min	223	223	223	191	255	288	223	223
$\dot{n}_{CH_4}$ / L/min	16,8	17,2	17,0	17,1	17,1	17,0	15,2	12,9
$\dot{n}_{H_2O}$ / mL/min	28,1	27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	27,8	27,8
T_R / °C	620	641	657	658	658	659	660	662
Experiment								
y_{CH_4} / %	10,2	7,2	4,8	4,7	4,7	4,6	3,5	2,1
η_{el} / %	2,0	2,4	2,4	2,5	2,1	1,8	2,4	2,8
η_{th} / %	35,2	37,0	35,9	36,9	36,0	36,0	36,5	35,7
Simulation								
y_{CH_4} / %	11,3	9,3	7,6	7,5	7,5	7,4	6,3	4,9
η_{el} / %	3,2	4,0	4,1	4,1	3,8	3,3	4,3	4,0
η_{th} / %	52,6	50,9	49,8	50,3	49,3	49,1	47,5	45,1

timum abweichenden stabileren Arbeitspunkt durchgeführt, beim dem ein größerer Variationsbereich erreichbar ist.

Ausgehend von diesem Arbeitspunkt wurden der Luftdurchfluss, der Erdgasdurchfluss und die Reformertemperatur jeweils stufenweise geändert und dazu der Wirkungsgrad bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

In den Fällen A bis C wurde die Reformertemperatur schrittweise erhöht. Die maximal mögliche Temperatur wurde bei C erreicht und beträgt 658 °C. Allerdings handelt es sich experimentell um die Reaktorausgangstemperatur (vgl. 2.2.3.5), die etwas niedriger als die Temperatur im Reaktor selbst ist. Die Methankonzentration nach dem Reformer wurde angegeben, da damit auf die eigentliche Reaktortemperatur geschlossen werden kann. Für die Simulation wurde die gemessene Reaktorausgangstemperatur als T_R vorgegeben.

Abbildung 3.3 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Reformertemperatur. Die relative Übereinstimmung ist sehr gut, allerdings besteht eine systematische Abweichung von ca. 1,5 %.

In den Fällen D bis F wurde der Luftdurchfluss variiert. Der Variationsbereich ist nach unten durch den Spannungseinbruch einzelner Zellen und nach oben durch den maximalen Eingangsdruck der Brennstoffzelle begrenzt. Abbildung 3.4 zeigt ebenfalls eine gute relative Übereinstimmung bei gleicher systematischer Abweichung.

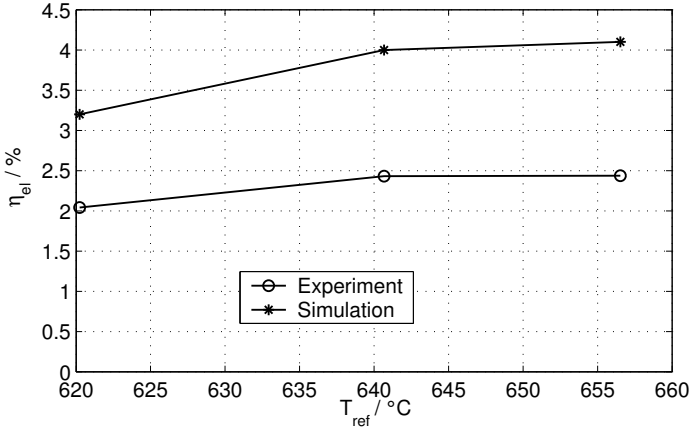


Abbildung 3.3: Abhängigkeit des el. Wirkungsgrades von der Reformertemperatur

In den Fällen G und H wurde der Erdgasdurchfluss verringert. Abbildung 3.5 zeigt einen vergleichsweise kleinen Einfluss.

Der schlechtere thermische Wirkungsgrad der Laboranlage im Vergleich zur Simulation (vgl. Tabelle 3.3) ist durch hohe Wärmeverluste (nicht isolierte Kühlwasserleitungen und ein weitläufiger Aufbau der Anlage) zu erklären.

3.4 Ergebnisse für das state-of-the-art-Modell

Im vorigen Abschnitt wurde durch den Vergleich mit experimentellen Daten die Anwendbarkeit des Optimierungsverfahrens gezeigt. Im folgenden wird die Optimierung mit einem verbesserten Modell, das dem aktuell veröffentlichen Entwicklungsstand entspricht, durchgeführt. Dieses wurde vom Modell der Laboranlage abgeleitet und wird im weiteren als „state-of-the-art-Modell“ bezeichnet.

Die Änderungen sind im einzelnen:

1. Die Brennstoffzelle wird mit höherem Umsatz betrieben. Grenzwerte sind ein Kathodenumsatz von 50 % (bisher 16 %) und ein Anodenumsatz von 80 % (bisher 50 %) [41].

2. Der Reformerbrenner wird mit dem Anodenabgas der Brennstoffzelle beheizt (Abbildung 3.6). Der Restgasbrenner fällt weg. Das Reformermodell wur-

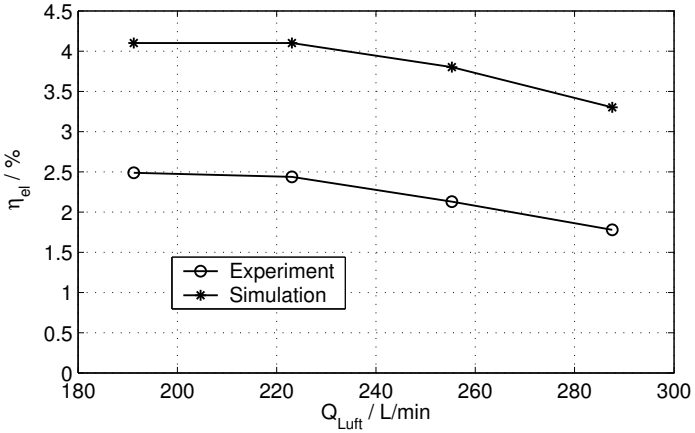


Abbildung 3.4: Abhängigkeit des el. Wirkungsgrades vom Luftdurchfluss

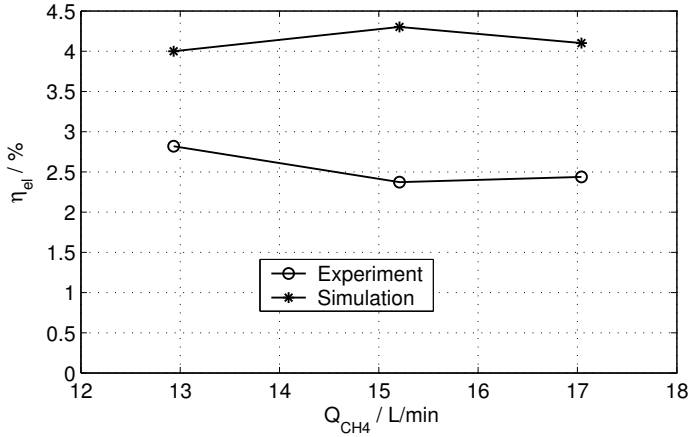


Abbildung 3.5: Abhängigkeit des el. Wirkungsgrades vom Erdgasdurchfluss

de so modifiziert, dass dem Brenner ein zusätzlicher Methanstrom zugeführt wird. Der im Anodenabgas enthaltene Wasserstoff wird entsprechend seinem Brennwert in Methan umgerechnet. Inerte Bestandteile des Anodenabgases bleiben unberücksichtigt.

Falls zuviel Anodenabgas zugeführt wird, könnte die Brennertemperatur über den eingestellten Sollwert steigen. Nach [53] reicht das Anodenabgas allein aber nicht zur Beheizung des Reformers aus. Dies wird auch durch die folgenden Ergebnisse bestätigt.

3. Der Reformerbrenner wird ohne Gebläse betrieben (wie der bisherige Restgasbrenner).

4. Das Abgas des Reformerbrenners wird durch einen Wärmetauscher geleitet und damit die Abwärme dem Kühlwasserkreislauf zugeführt (vgl. 2.3.2.1).

5. Das Reformier-Erdgas und Wasser werden durch das Produktgas des Reformers vorgewärmt (siehe Abbildung 3.6). Dazu ist zwischen Reformer und Shift-Reaktor ein Wärmetauscher angeordnet. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Eingangstemperatur des Shift-Reaktors nicht zu weit absinkt. Eine weitere Verbesserung wäre der Einbau eines zweiten Wärmetauschers nach dem Shift-Reaktor [6]. Dies wurde hier nicht berücksichtigt.

6. Der Druckabfall der Brennstoffzelle wurde auf ca. 0,1 bar bei maximalem Durchfluss reduziert.

7. Der Druckabfall im Kühlwasserkreislauf (und damit die Leistungsaufnahme der Kühlwasserpumpe) wurde auf 0,5 bar gesenkt.

8. Die Leistungsaufnahme der Steuerung wurde von 140 auf 40 W reduziert.

Die Optimierungsergebnisse mit den vier Stellgrößen $\dot{n}_{Luft}$, $\dot{n}_{CH_4}$, $\dot{n}_{H_2O}$ und T_R sind in Tabelle 3.4 enthalten.

Für die Anwendung der Optimierungsergebnisse ist die Empfindlichkeit bezüglich Stellgrößen, Störgrößen und der Modellungenauigkeit zu berücksichtigen.

Um die Abhängigkeit von den Stellgrößen zu beurteilen, wurde jeweils eine Stellgröße variiert und der Wirkungsgrad dazu berechnet (Abbildung 3.7). Beim ersten Diagramm (links oben) wurde der Luftdurchfluss variiert. Die vier Kurven sind bezogen auf $I_{BZ} = 85,\ 115,\ 145$ und 175 A. Der Kreis kennzeichnet jeweils das Optimum. Die Abbildung zeigt, dass der Wirkungsgrad nur geringfügig vom Luftdurchfluss abhängt.

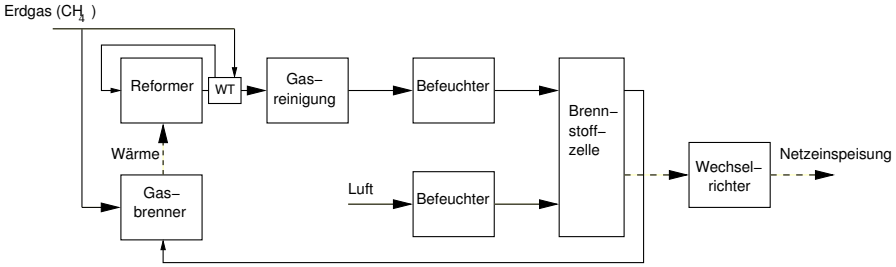


Abbildung 3.6: Anlagenstruktur des state-of-the-art-Modell

Tabelle 3.4: Optimierungsergebnisse basierend auf dem state-of-the-art-Modell

I_{BZ} / A	85	100	115	130	145	160	175	190	205
$\dot{n}^{\star}_{Luft}$ (skaliert)	0,191	0,191	0,304	0,397	0,458	0,527	0,627	0,645	0,654
$\dot{n}^{\star}_{H_2O}$ (skaliert)	0,145	0,326	0,327	0,395	0,434	0,503	0,618	0,628	0,724
$\dot{n}^{\star}_{CH_4}$ (skaliert)	0,013	0,233	0,222	0,297	0,373	0,449	0,532	0,596	0,685
$T^{\star}_{R}$ (skaliert)	0,412	0,325	0,358	0,368	0,389	0,395	0,370	0,412	0,409
$\dot{n}^{\star}_{Luft}$ / L/min	157	157	191	219	238	258	288	294	296
$\dot{n}^{\star}_{H_2O}$ / L/min	0,0183	0,0286	0,0287	0,0325	0,0348	0,0387	0,0452	0,0458	0,0513
$\dot{n}^{\star}_{CH_4}$ / L/min	10,8	15,3	15,0	16,6	18,2	19,7	21,4	22,7	24,5
$T^{\star}_{R}$ / K	917	887	898	902	909	911	902	917	916
S/C	2,10	2,44	2,37	2,44	2,38	2,44	2,63	2,51	2,60
$P_{el,BZ}$ / W	2334	2715	3035	3384	3717	4044	4333	4671	4968
P_{el} / W	1971	2285	2560	2849	3127	3396	3622	3910	4158
P_{th} / W	3557	4605	5308	6179	7013	7884	8774	9610	10547
η_{el} / %	25,2	25,0	25,4	25,4	25,3	25,2	25,0	24,9	24,7
η_{th} / %	45,4	50,4	52,8	55,1	56,8	58,6	60,5	61,2	62,5
X_{H_2}	0,81	0,73	0,80	0,80	0,80	0,80	0,81	0,80	0,79
X_{O_2}	0,37	0,44	0,41	0,40	0,41	0,42	0,41	0,44	0,47
s_V / V	1,21	1,31	1,51	1,68	1,84	2,00	2,12	2,32	2,49
T_{refbr} / °C	853	866	872	884	895	904	906	917	921
$y_{CH_4,BZ}$ / %	6,9	9,0	7,7	7,1	6,8	6,4	6,7	5,8	5,7
$y_{CO,BZ}$ / ppm	28	3	5	3	3	3	2	3	3

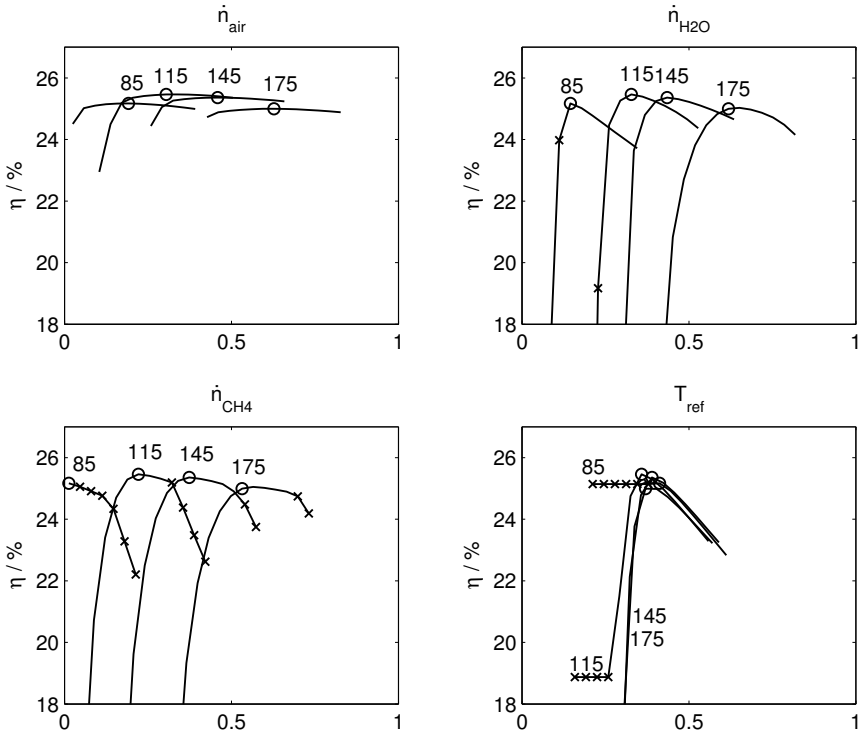


Abbildung 3.7: Verlauf des Wirkungsgrads bei Variation der skalierten Stellgrößen ($0 \leq u_i \leq 1$, Parameter Laststrom I_{BZ}).

Eine größere Empfindlichkeit liegt beim Wasser- und beim Erdgasdurchfluss vor (Diagramme rechts oben bzw. links unten). Insbesondere niedrigere Durchflüsse führen zu einem deutlichen Wirkungsgradabfall. Die Kreuze zeigen an, dass an dieser Stelle eine Nebenbedingung verletzt wird. Die relevante Nebenbedingung ist bei niedrigerem Wasserdurchfluss bzw. bei höherem Erdgasdurchfluss die Untergrenze des S/C-Verhältnisses. Der Betrieb in diesem Bereich ist wegen möglicher Russbildung zu vermeiden.

Bei der Reformertemperatur ist der Verlauf weitgehend unabhängig vom Strom. Nebenbedingungen werden bei 85 A und bei 115 A hin zu niedrigeren Temperaturen verletzt. In diesen Fällen wird die untere Begrenzung des Brenngasdurchflusses erreicht, d. h. die Temperatur des Reformers kann nicht weiter gesenkt werden.

Tabelle 3.5: Einfluss verschiedener Modellparameter auf den Wirkungsgrad zur Abschätzung von Exemplarstreuungen ($I_{BZ} = 160\,\mathrm{A}$)

Parameter	+/-	Wert	η_{el} / %
Optimal			25,2
Stellgrößen:			
$\dot{n}_{Luft}$	+	$0{,}211\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$	25,2
$\dot{n}_{Luft}$	-	$0{,}173\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$	25,2
$\dot{n}_{H_2O}$	+	$7{,}09 \cdot 10^{-7}\,\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{s}}$	25,1
$\dot{n}_{H_2O}$	-	$5{,}80 \cdot 10^{-7}\,\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{s}}$	24,8
$\dot{n}_{CH_4}$	+	$0{,}0161\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$	25,0
$\dot{n}_{CH_4}$	-	$0{,}0147\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{s}}$	24,2
T_R	+	941 K	24,6
T_R	-	881 K	18,1
Parameter BZ:			
$X_{A,max}$	-	0,72	23,8
$X_{K,max}$	-	0,45	25,2
Reformer:			
λ	+	1,87	24,5
λ	-	1,53	25,9
Δh_C	-	$-723600\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$	23,1
k_{BR}	+	$1{,}45 \cdot 10^{-9}\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}^4}$	25,2
k_{BR}	-	$1{,}19 \cdot 10^{-9}\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{K}^4}$	25,2

Die Auswirkungen von Exemplarstreuungen können mit dem Anlagenmodell durch Änderung von Modellparametern abgeschätzt werden. Dazu wurden für Modellparameter, für welche ein merklicher Einfluss auf den Wirkungsgrad anzunehmen ist, eine sinnvolle Abweichung vom Nominalwert definiert und damit der Wirkungsgrad berechnet (Tabelle 3.5). Die angegebenen Werte weichen (sofern sinnvoll) jeweils um 10 % nach unten bzw. oben vom Nominalwert ab.

Die Luftzahl λ des Brenners hat einen geringen Einfluss auf den Wirkungsgrad. Ein kleineres λ würde sogar zu einem besseren Wirkungsgrad führen. Ein kleinerer Wert für Δh_C entspricht Erdgas mit niedrigerem Heizwert. Damit kann der Einfluss von verschiedenen Gasqualitäten bewertet werden. Der Parameter k_{BR} beschreibt die thermischen Eigenschaften von Brenner und Reaktor. Eine Änderung dieses Werts wirkt sich nicht merklich auf den Wirkungsgrad aus.

Exemplarstreuungen der Brennstoffzelle werden durch die Umsatzgrenzwerte $X_{A,max}$ und $X_{K,max}$ beschrieben. In diesem Fall sind nur niedrigere Grenzwerte interessant, da dann die Brennstoffzelle bezogen auf den Strom I_{BZ} mit zu wenig Reaktanden versorgt wird. Damit sinkt die Spannung U_{BZ} und in der Folge der Wirkungsgrad. Der Wirkungsgradabfall erscheint hier noch akzeptabel, allerdings sind im Modell nicht die Streuungen einzelner Zellen berücksichtigt. Durch einen hohen Spannungsabfall einzelner Zellen könnte ein sicherer Betrieb in diesem Bereich nicht mehr möglich sein.

In [6] wird ein Prototyp einer BZ-HEV mit 2 kW elektrischer Leistung beschrieben. Diese Anlage ist ähnlich dem hier vorgestellten state-of-the-art-Modell aufgebaut und verfügt z. B. auch über eine Gasrückführung zur Beheizung des Reformers. Der elektrische Wirkungsgrad wird mit 28 % und der Gesamtwirkungsgrad mit 76 % angegeben. Diese experimentellen Daten stimmen gut mit den hier erzielten Ergebnissen überein.

3.5 Steuerungskonzept

Die Abhängigkeit der Stellgrößen vom Strom I_{BZ} zeigt Abbildung 3.8. Daraus ist ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen den ersten drei Stellgrößen und I_{BZ} ersichtlich. Die vierte Stellgröße $T_R^\star$ ist hingegen annähernd konstant.

Abbildung 3.9 oben zeigt den Zusammenhang zwischen Brennstoffzellenstrom I_{BZ} und elektrischer Leistung P_{el} mit optimalen Stellgrößen. Die Ausgleichsgerade wurde für den Bereich von 50 bis 250 A berechnet. Über 260 A sinkt die Leistung wieder ab, d. h. ein Betrieb bei mehr als 260 A ist ausser bei hohem Wärmebedarf nicht sinnvoll.

Das untere Diagramm zeigt den Wirkungsgrad η_{el}. Dieser ist über den Bereich von 70 A bis 260 A weitgehend konstant. Bei niedrigem Strom sinkt der Wirkungsgrad durch den dann unverhältnismäßig hohen Eigenverbrauch ab. Bei hohem Strom sinkt der Wirkungsgrad ab, da die Obergrenzen für den Gasdurchfluss zur Brennstoffzelle erreicht werden. Damit stehen nicht mehr ausreichend Reaktanden zur Verfügung und die Spannung der Brennstoffzelle, bzw. deren elektrische Leistung nimmt ab.

Die Diagramme aus Abbildung 3.9 wurden durch Simulation mit einer langsam ansteigenden Stromrampe (quasistationär) und mit einer Steuerung nach Abbildung 3.1 unter Berücksichtigung der Stellgrößenbeschränkungen erstellt.

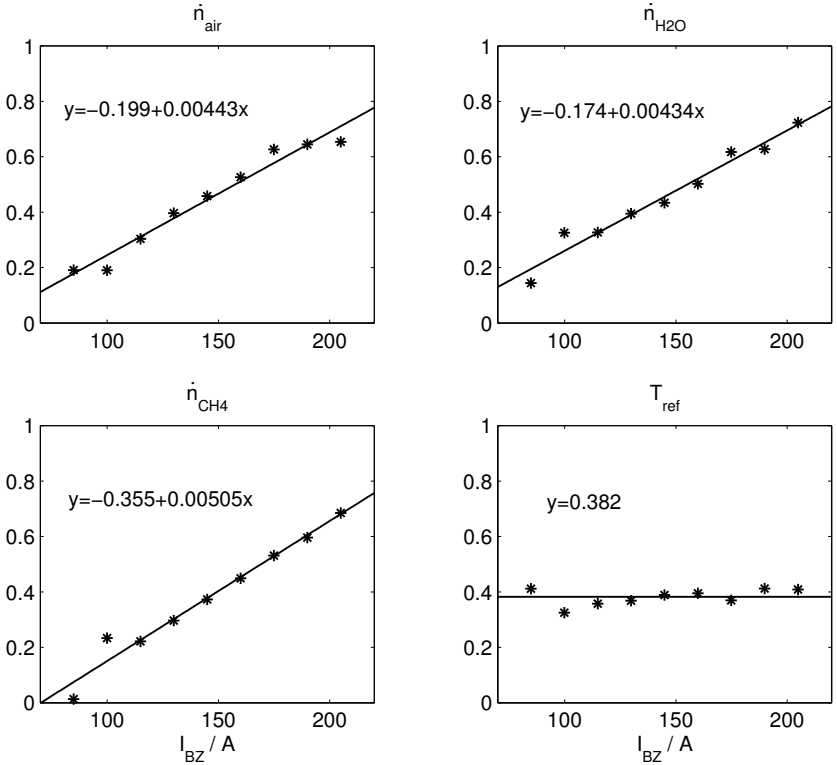


Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen I_{BZ} und den optimalen Stellgrößen (skaliert nach Tabelle 3.1). Die Kennlinien werden für eine Steuerung nach Abbildung 3.1 benötigt.

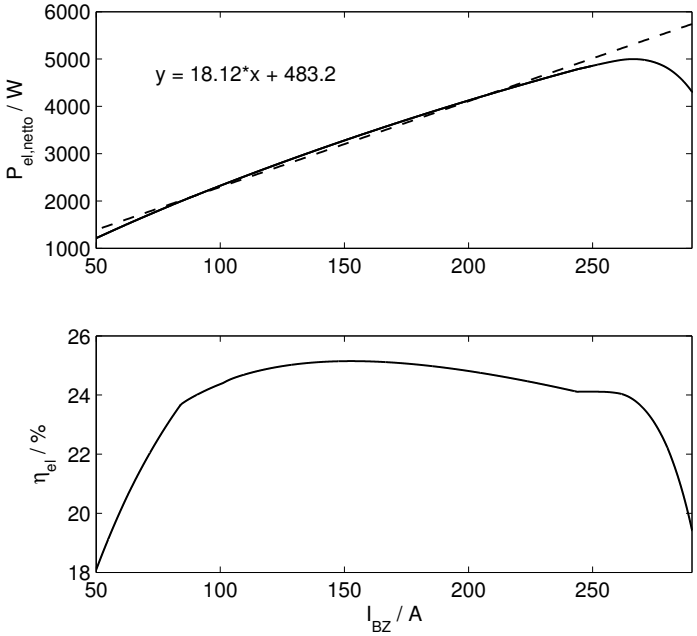


Abbildung 3.9: Abhängigkeit von P_{el} und η_{el} vom Arbeitspunkt (Brennstoffzellen-Strom I_{BZ}) bei optimalen Stellgrößen.

3.5.1 Online-Optimierung

Mit den bisherigen Ergebnissen kann eine Steuerung nach Abbildung 3.1 realisiert werden. Allerdings führen

1. Ungenauigkeiten bzw. Vereinfachungen bei der Erstellung des Modells,
2. Störgrößen und
3. Exemplarstreuungen

dazu, dass der mit dem Modell berechnete optimale Betriebspunkt i. a. nicht genau für die reale Anlage zutrifft.

Um diese Probleme bei der Übertragung der Optimierungsergebnisse vom Modell auf eine reale Anlage zu vermeiden, könnte die Optimierungsrechnung direkt im laufenden Betrieb an der Anlage durchgeführt werden. Aus folgenden Gründen ist dies nicht möglich:

- Für das eingesetzte Optimierungsverfahren muss der Gradient des Wirkungsgrades berechnet werden. Durch Messunsicherheiten ist dies nur annähernd möglich und würde zu schlechter oder fehlender Konvergenz des Optimierungsverfahrens führen.
- Nach jeder Stellgrößenänderung muss der Einschwingvorgang mit einer Dauer von bis zu einigen Stunden abgewartet werden. Da der Wirkungsgrad wiederholt berechnet werden muss, ergeben sich sehr lange Optimierungszeiten. Die Anlage müsste während dieser Zeit durchgehend und bei konstanter Leistung betrieben werden.

3.5.2 Umsetzung der wirkungsgradgünstigen Steuerung

3.5.2.1 Luftdurchfluss

Aus Tabelle 3.4 ist ersichtlich, dass der optimale Arbeitspunkt im Bereich der Umsatzgrenzen $X_{A,max} = 80\,\%$ und $X_{K,max} = 50\,\%$ liegt (Abbildung 3.10). Für den Kathoden-Umsatz X_K kann diese Eigenschaft einfach begründet werden. Abbildung 3.11 zeigt die Abhängigkeit der elektrischen Leistung vom Luftdurchfluss. $P_{el,Peripherie}$ ist der Eigenverbrauch. Vereinfachend wird wegen der Leistungsaufnahme des Gebläses eine lineare Abhängigkeit vom Luftdurchfluss angenommen. P_{BZ} ist die von der Brennstoffzelle gelieferte Leistung und mit $\eta_{WR} = 1$ auch die ins Netz eingespeiste Leistung.

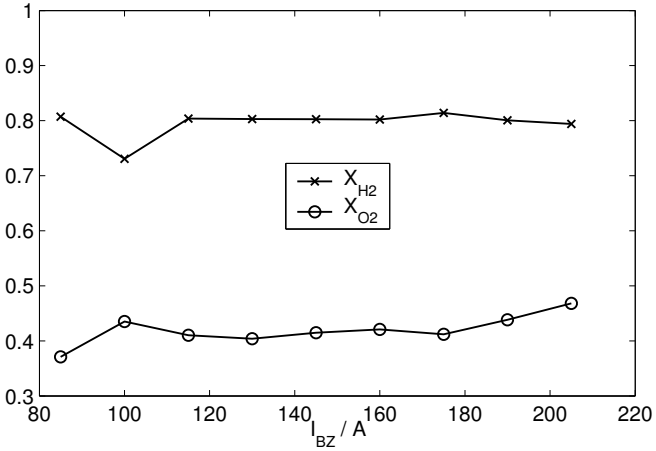


Abbildung 3.10: Anoden- und Kathodenumsatz für die optimalen Stellgrößen

Bei konstantem Strom I_{BZ} ist die Spannung der Brennstoffzelle U_{BZ} im Bereich $X_K < X_{K,max}$ weitgehend unabhängig vom Umsatz X_K. Bezogen auf den Durchfluss $\dot{n}_{Luft}$ entspricht dies $\dot{n}_{Luft} > \dot{n}_{Luft,min}$. Erst beim Überschreiten von $X_{K,max}$, bzw. beim Unterschreiten des entsprechenden Durchflusses $\dot{n}_{Luft,min}$ fällt U_{BZ} ab und die Leistung P_{BZ} geht zurück.

Der Wirkungsgrad ist entsprechend Gleichung (3.1) dann maximal, wenn $P_{el} = P_{BZ} - P_{el,Peripherie}$ maximal ist. Dieses Maximum liegt im Bereich des maximalen Umsatzes $X_{K,max}$.

Daraus ergibt sich, dass das Maximum von P_{el} und damit auch von η_{el} im Bereich des maximalen Umsatzes liegt.

Für die Reformatseite gilt ein ähnlicher, aber etwas komplexerer Zusammenhang. Erstens wird der Reformatdurchfluss indirekt über die drei Stellgrößen Erdgas- und Wasserdurchfluss und Reformertemperatur bestimmt. Zweitens besteht eine Rückkopplung durch die Beheizung des Reformers mit Anodenabgas.

Praktisch bedeutet dies, dass der Luft- bzw. Reformatdurchfluss so eingestellt werden sollten, dass ein Betrieb bei maximal möglichem Umsatz erfolgt. Bei einer Steuerung (der Durchfluss wird anhand einer Kennlinie aus dem Strom I_{BZ} bestimmt) muss ein etwas unterhalb dieser Grenze liegender Umsatz eingestellt werden. Durch Störeinflüsse könnte ansonsten ein instabiler Betrieb auftreten. Allerdings verschlechtert sich damit auch der Wirkungsgrad.

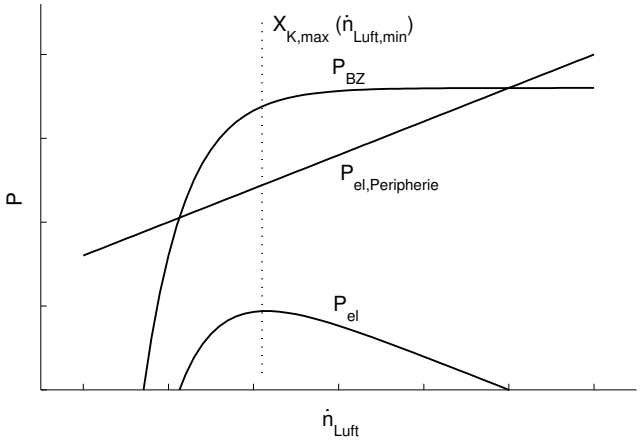


Abbildung 3.11: Zur Abhängigkeit des elektrischen Wirkungsgrades vom Luftdurchfluss ($I_{BZ} = const$).

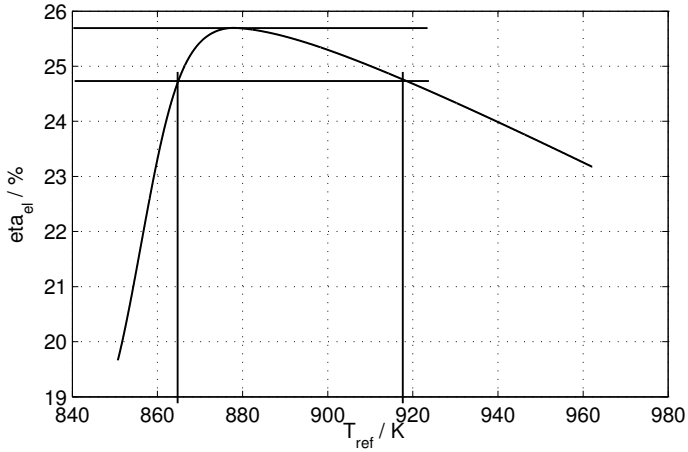


Abbildung 3.12: Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Reformertemperatur für $I_{BZ} = 150\,\mathrm{A}$

Vorteilhafter ist die Regelung der Gasversorgung so, dass die Brennstoffzelle immer an dieser Umsatzgrenze betrieben wird. Um dies zu erreichen, muss die Umsatzgrenze im normalen Betrieb erfasst werden. Dazu wird im folgenden Abschnitt 4 eine Methode zur Erfassung des Betriebszustands der Brennstoffzelle vorgestellt. Diese liefert Indikatoren für die Gasversorgung der Brennstoffzelle mit denen eine entsprechende Regelung realisiert werden kann.

3.5.2.2 Reformatdurchfluss

Der Reformatdurchfluss kann über den Erdgasdurchfluss gesteuert werden. Da das S/C-Verhältnis nahezu konstant ist (vgl. Tabelle 3.4), kann der Wasserdurchfluss proportional zum Erdgasdurchfluss eingestellt werden.

3.5.2.3 Reformertemperatur

Abbildung 3.12 zeigt η_{el} in Abhängigkeit von der Reformertemperatur. Zu niedrigen Temperaturen hin fällt der Wirkungsgrad schnell ab. Um eine robustere Steuerung zu erhalten, sollte die Reformertemperatur deshalb über dem Optimalwert festgelegt werden, da zu höheren Temperaturen nur ein geringer Wirkungsgradabfall auftritt.

3.6 Zusammenfassung

Das resultierende Steuerungskonzept ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die einzelnen Elemente sind:

1. Ergebnis der Optimierungsrechnung sind Kennlinien, über die die einzelnen Stellgrößen abhängig von der geforderten Leistung $P_{el,soll}$ vorgegeben werden. Wegen der physikalischen Bedeutung und der damit einfacheren Struktur wird der Brennstoffzellenstrom I_{BZ} als Zwischengröße verwendet.

2. Damit die Leistung $P_{el,soll}$ genau erreicht wird, wird der Strom I_{BZ} mit einem Bypassregler korrigiert.

3. Für die Reformertemperatur hat sich ein annähernd konstanter Wert ergeben. Um die Robustheit zu erhöhen, wird die Reformertemperatur etwas oberhalb des optimalen Werts festgelegt (vgl. Abbildung 3.12).

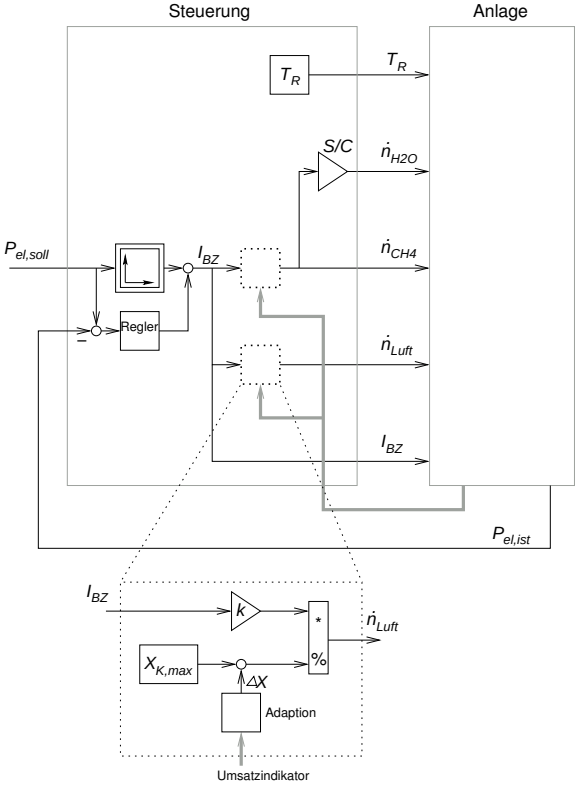


Abbildung 3.13: Realisierungskonzept eines wirkungsgradgünstigen Betriebs

4. Für den Luftdurchfluss und den Reformatdurchfluss hat sich eine annähernd proportionale Abhängigkeit von I_{BZ} ergeben. Die Proportionalitätskonstante wird entsprechend Gleichung (2.92) durch den Umsatz X ausgedrückt.

5. Aus der Erfassung des Betriebszustands der Brennstoffzelle wird ein Indikator für den Umsatzgrenzwert ermittelt. Damit wird eine Regelung realisiert mit der die Brennstoffzelle mit jeweils maximal möglichem Umsatz betrieben wird.

4 Klassifikation von Zellspannungsmustern

4.1 Zielsetzung

Beim PEM-Brennstoffzellen-Modell (Abschnitt 2.4.3) wurde bereits auf das unterschiedliche Verhalten einzelner Zellen hingewiesen. Im folgenden wird gezeigt, dass diese Unterschiede zur Überwachung und zur Regelung der Brennstoffzelle genutzt werden können.

Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf der Zellspannungen (genauer Zellpaarspannungen) bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Anfangs wird die Brennstoffzelle mit einem niedrigen Strom bei ausreichender Gasversorgung belastet. Die Zellspannungen sind annähernd identisch. Bei $t \approx 8\,000\,\mathrm{s}$ wurde der Strom erhöht. Dadurch geht die Spannung aller Zellen zurück. Ab diesem Zeitpunkt ist die Wasserstoffzufuhr unzureichend. Dies führte zu einem für die einzelnen Zellen individuell verschiedenen Spannungsabfall. Besonders gut erkennbar ist dies bei $t \approx 10\,000\,\mathrm{s}$ bei einem der ersten Zellpaare. Im Bereich um $t \approx 14\,000\,\mathrm{s}$ wurde ausserdem die Luftzufuhr reduziert. Der Luftmangel führte zum Spannungsabfall an anderen Zellen.

In mehreren Experimenten hat sich gezeigt, dass einzelne Zellen charakteristisch und reproduzierbar auf Betriebszustände wie Wasserstoff- oder Luftmangel reagieren. Die Zellpaarspannungen zeigen individuelle Muster, die zur Überwachung und zur Regelung der Brennstoffzelle eingesetzt werden.

Die Überwachung umfasst die Erkennung hoher CO-Konzentrationen im Reformat und die Erkennung von Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmangel.

Eine hohe CO-Konzentration führt zur „Vergiftung“ des Katalysators und in der Folge zum Absinken der Zellspannung. Dieser Fall kann z. B. kurzzeitig beim Anfahren der Anlage auftreten, falls der Shift-Reaktor noch nicht ausreichend aktiv ist und damit die CO-Konzentration nur unzureichend reduziert wird. Falls eine CO-Vergiftung der Brennstoffzelle erkannt wird, besteht eine Gegenmaßnahme in einer höheren Luftbeimischung vor dem PROX-Reaktor.

Mangel an den Reaktanden O_2 oder H_2 kann insbesondere bei dynamischen Betriebsbedingungen auftreten (Anlagenstart, Lastwechsel). Für die Realisierung der wirkungsgradgünstigen Steuerung aus dem vorigen Kapitel ist die Detektion von Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmangel erforderlich. Damit wird ein Regelungskon-

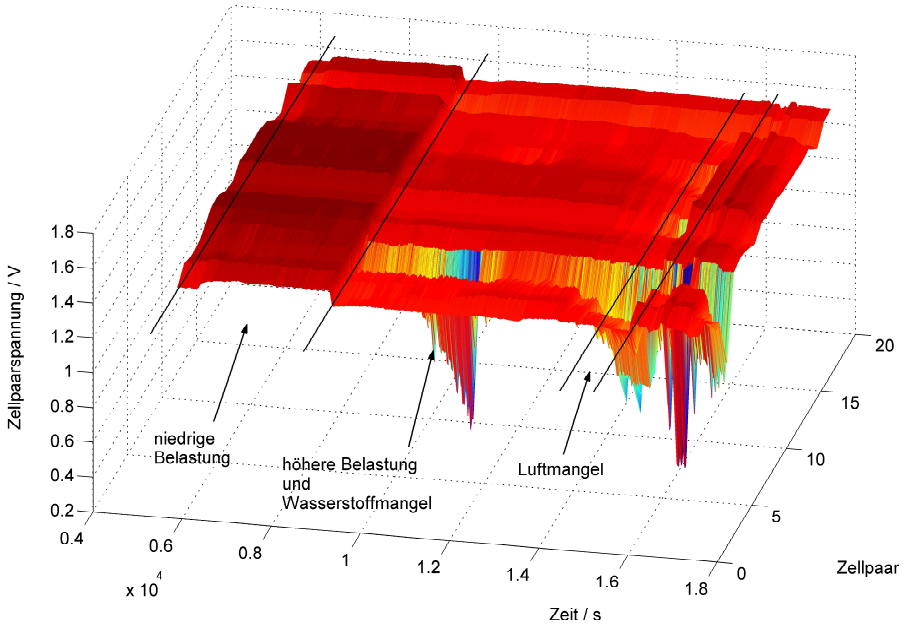


Abbildung 4.1: Beispiel für die Verteilung der Zellspannungen eines 40zelligen Stacks bei Wasserstoff- und Luftmangel (vgl. Indikatorwerte in Abbildung 4.7 unten)

zept realisierbar, das den Betrieb der Brennstoffzelle beim jeweils maximal möglichen Umsatz ermöglicht (siehe. 3.5).

4.2 Stand der Technik

Im folgenden werden in der Literatur beschriebene Verfahren zur Erfassung des Betriebszustandes von PEM-Brennstoffzellen vorgestellt und die Unterschiede zum hier beschriebenen Verfahren angegeben.

Boehm et. al. [55] beschreiben Regelungskonzepte zur Vermeidung von Sauerstoffmangel. Zur Detektion dieses Betriebszustands werden Verfahren basierend auf der Messung der Stackspannung oder der Messung der Wasserstoffkonzentrati-

on im Kathodenabgas (luftseitig) vorgeschlagen. Beim ersten Verfahren basierend auf der Messung der Stackspannung wird der Luftdurchfluss variiert und damit der Gradient $\mathrm{d}U_{BZ}/\mathrm{d}X_K$ gebildet. Bei Betrieb mit ausreichend Sauerstoff ist $\mathrm{d}U_{BZ}/\mathrm{d}X_K$ klein, bei zunehmendem Sauerstoffmangel steigt $\mathrm{d}U_{BZ}/\mathrm{d}X_K$ an. Allerdings hängt die Zellspannung neben der Sauerstoffversorgung auch von anderen Faktoren ab, so dass dieser Wert allein nur eingeschränkt aussagefähig ist. Der Gradient $\mathrm{d}U_{BZ}/\mathrm{d}X_K$ kann auch für einzelne Zellen berechnet werden. Dabei besteht auch die Möglichkeit eine besonders empfindliche Zelle im Stack zu integrieren.

Beim zweiten Verfahren wird ausgenutzt, dass bei Sauerstoffmangel auf der Kathodenseite Wasserstoff entsteht, der in der Abluft gemessen werden kann. Als Beispiel wird eine Wasserstoffkonzentration von 20 ppm angegeben. Die praktische Anwendung würde einen robusten und kostengünstigen Wasserstoffsensor erfordern, der nicht verfügbar ist.

Pukrushpan et. al. [56] beschreiben einen Regler für die Luftversorgung zur Vermeidung von Sauerstoffmangel. Zur Erkennung von Sauerstoffmangel wird die Stackspannung zusammen mit dem Luftdurchfluss und dem Brennstoffzellenstrom einem Beobachter zugeführt, der damit den Betriebszustand der Brennstoffzelle ermittelt. Es wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass die Messung der Stackspannung allein zur Erkennung von Sauerstoffmangel nicht ausreicht.

Kirik [57] beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Ermittlung des Betriebszustandes basierend auf der Messung der Stackspannung. Die Methode ist vor allem für sprunghaft auftretende Fehlerfälle geeignet (Sauerstoffmangel, Wasserstoffmangel, CO-Vergiftung). Allerdings sind auch dazu Hilfsgrößen, wie beispielsweise Durchfluss-Messwerte, erforderlich.

Cremer [58] behandelt die Regelung des air-bleeds zur Vermeidung von CO-Vergiftung. Dazu werden im Brennstoffzellen-Stack mehrere besonders CO-empfindliche Zellen eingebaut. Die Spannungen dieser Zellen werden mit den anderen Zellspannungen verglichen und daraus auf die CO-Konzentration geschlossen.

Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren verwendet das hier beschriebene Verfahren in einem realen Brennstoffzellen-Stack vorhandene Streuungen der Zellspannungen aus, um daraus, ohne weitere Hilfsgrößen zu verwenden, auf den Betriebszustand der Brennstoffzelle zu schliessen.

4.3 Algorithmus

Die Auswertung der Zellpaarspannungen kann als Mustererkennungs-Aufgabe aufgefasst werden [59].

Ein typisches Mustererkennungssystem besteht aus den Stufen Vorverarbeitung, Merkmalsextraktion und Klassifikation. Die Muster (Eingangsgrößen) sind die Zellspannungen, bzw. im Fall der Laboranlage die Zellpaarspannungen. Ob einzelne Zellen oder Zellgruppen verwendet werden, ist für das Grundprinzip des Algorithmus belanglos.

4.3.1 Struktur

Die Zellspannungsauswertung soll folgende drei Betriebs- bzw. Fehlerfälle erkennen und unterscheiden können:

1. Wasserstoffmangel
2. Sauerstoffmangel
3. hohe CO-Konzentration (CO-Vergiftung)

Neben dem Vorliegen eines dieser Fälle soll auch deren Intensität festgestellt werden. Dies ist insbesondere für die Fälle Wasserstoffmangel und Sauerstoffmangel wichtig, da damit die Umsatzgrenzen der Brennstoffzelle bestimmt werden können. Diese werden für die wirkungsgradgünstige Steuerung benötigt (siehe Abschnitt 3.5).

Ausgangsgrößen sind entsprechend den drei Fehlerarten drei Indikatoren. Im Normalbetrieb haben diese den Wert Null. Beim Vorliegen eines Fehlers nimmt der zugehörige Indikator einen Wert größer Null an. Zwischen dem Wert und der Fehlerintensität (als Spannungsabfall bezogen auf den Normalbetrieb) soll ein monoton steigender Zusammenhang bestehen.

Die Struktur des Verfahrens zeigt Abbildung 4.2. Die 20 Zellpaarspannungen werden zu einem Vektor $\underline{U}_{cp}$ zusammengefasst:

$$\underline{U}_{cp} = \left(U_{cp,1}, \quad \ldots, U_{cp,N}\right)^{\mathrm{T}} \tag{4.1}$$

Eine Vorverarbeitung, z. B. Filterung oder Glättung kann bei verrauschten Messwerten vorteilhaft sein, erhöht aber auch die Ansprechzeit.

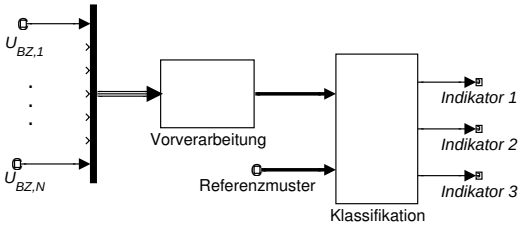


Abbildung 4.2: Struktur der Zellspannungsauswertung

Da alle Zellspannungen von der Belastung der Brennstoffzelle abhängen, aber die Information in den Unterschieden der Zellspannungen enthalten ist, wird der Spannungsmittelwert subtrahiert:

$$\Delta \underline{U}_{cp} = \underline{U}_{cp} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} U_{cp,i} \tag{4.2}$$

Im Idealfall sind alle Zellspannungen identisch und $\Delta \underline{U}_{cp}$ ist ein Nullvektor. Praktisch treten jedoch geringe Unterschiede auf.

In einem zweiten Schritt werden die im Normalbetrieb vorhandenen Streuungen der Zellspannungen eliminiert, d. h. von $\Delta \underline{U}_{cp}$ wird ein gemessenes Referenzmuster für den Normalbetrieb $\Delta \underline{U}_{cp,normal}$ abgezogen. Daraus resultiert ein Merkmalsvektor $\underline{z}$:

$$\underline{z} = \Delta \underline{U}_{cp} - \Delta \underline{U}_{cp,normal} \tag{4.3}$$

Im Normalbetrieb ist $\underline{z}$ idealisiert ein Nullvektor. Im folgenden wird angenommen, dass die Auslenkung von $\underline{z}$ in charakteristischer Weise vom aufgetretenen Fehler abhängt. Der Betrag von $\underline{z}$ soll der Intensität des Fehlers entsprechen. Aufgrund der Beobachtung, dass $\underline{z}$ für einen Fehlerfall k in eine gleichbleibende Richtung zeigt, kann ein Indikator e durch skalare Multiplikation des Merkmalsvektors $\underline{z}$ mit einem entsprechenden Referenzvektor $\underline{r}_k$ berechnet werden:

$$e_k = \underline{r}_k^T \cdot \underline{z} \tag{4.4}$$

Geometrisch entspricht dies der Projektion des Merkmalsvektors $\underline{z}$ in Richtung des Referenzvektors $\underline{r}_k$. Die Referenzvektoren für die einzelnen Fehlerfälle sind $\underline{r}_{Wasserstoffmangel}$, $\underline{r}_{Luftmangel}$ und $\underline{r}_{CO-Vergiftung}$.

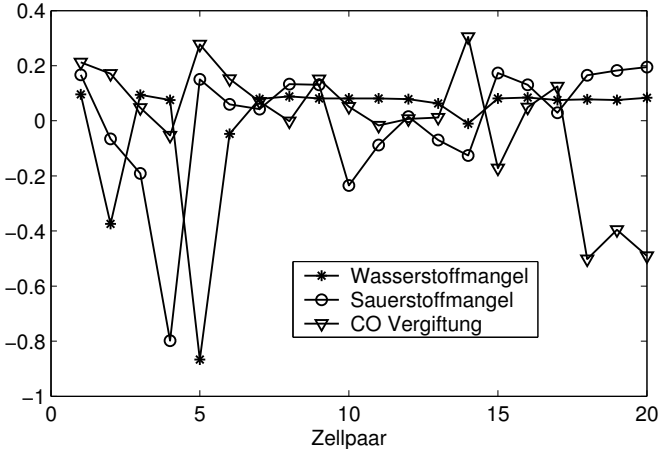


Abbildung 4.3: Referenzvektoren

Die Referenzvektoren können experimentell durch das gezielte Herbeiführen des jeweiligen Fehlers erstellt werden. Vorteilhaft ist die Mittelung mehrerer Fehlerereignisse. Die Referenzvektoren werden auf die Länge 1 normiert (Abbildung 4.3):

$$\underline{r}_k = \underline{z}_k \cdot \frac{1}{|\underline{z}_k|} \tag{4.5}$$

Damit hat e_k die Dimension Volt und ist proportional zur durch den Fehlerfall k verursachten Spannungsänderung.

4.3.2 Orthogonalität

Ideal sollte bei einem Fehlerfall, z. B. Luftmangel, nur der zugehörige Indikator ansprechen. Dies setzt die Orthogonalität der Referenzvektoren, also $\underline{r}_k^{\mathrm{T}} \cdot \underline{r}_l = 0$ für $k \neq l$ voraus.

Falls dies nicht erfüllt ist, nehmen beim Auftreten eines Fehlers auch die nicht betroffenen Indikatoren Werte ungleich Null an. Ein negativer Wert ist für die Fehlererkennung belanglos, da nur positive Werte als Fehler gewertet werden. Positive Werte hingegen würden als Fehler gewertet. In diesem Fall ist eine eindeutige Aussage nur dann möglich, wenn von nur jeweils einem einzigen Fehler ausgegangen wird. Dann wird nur der Indikator mit dem größten Betrag übernommen. Für den

Fall mehrerer gleichzeitig auftretender Fehler sind hingegen die Querempfindlichkeiten bei der weiteren Auswertung zu berücksichtigen.

Im vorliegenden Fall sind die Referenzvektoren nicht orthogonal, d. h. es besteht eine Querempfindlichkeit. Für die Laboranlage beträgt diese:

$$\begin{aligned} \underline{r}_{Wasserstoffmangel} \cdot \underline{r}^{\mathrm{T}}_{Luftmangel} &= -0,10 \\ \underline{r}_{Wasserstoffmangel} \cdot \underline{r}^{\mathrm{T}}_{CO-Vergiftung} &= -0,38 \\ \underline{r}_{Luftmangel} \cdot \underline{r}^{\mathrm{T}}_{CO-Vergiftung} &= -0,19 \end{aligned}$$

Beispielsweise würde bei Luftmangel mit $e_{Luftmangel}$=1 V der Indikator $e_{Wasserstoffmangel}$ einen Wert von -0,1 V liefern. Da ein Fehlerfall nur bei positiven Werten vorliegt, ist dieser Fall unkritisch.

Bei der Anwendung zur Regelung des Umsatzes für die wirkungsgradgünstige Steuerung ist die Querempfindlichkeit nur im Bezug auf die Kopplung der Regelkreise von Belang. Die Umsatzregelung hält die beiden Indikatoren für Luftmangel und Wasserstoffmangel auf einem konstant kleinen Wert. Der Fehlerfall CO-Vergiftung kann damit ohne Beinflussung durch die Gasversorgung erfasst werden. Fehler in der Gasversorgung können nicht mehr direkt mit den Indikatoren erkannt werden, da diese durch die Regelung konstant gehalten werden. Eine indirekte Erkennung wäre stattdessen anhand der Stellgröße des Reglers möglich.

4.3.3 Ermittlung der Referenzvektoren

Die Streuungen der Zellspannungen sind von Brennstoffzelle zu Brennstoffzelle individuell verschieden. Die Referenzvektoren müssen also für jeden Brennstoffzellen-Stack neu ermittelt werden. Dies erfordert eine den Normalfall und alle relevanten Fehlerfälle umfassende Messreihe. Dies kann beispielsweise bei der Fertigung im Rahmen der Endkontrolle ohne wesentlichen Zusatzaufwand erfolgen. Die dabei ermittelten Referenzvektoren können dann in die Anlagensteuerung übertragen werden.

Durch die zufällige Streuung ist nicht sichergestellt, dass die einzelnen Fehler voneinander unterscheidbar sind (falls zwei Referenzvektoren parallel zueinander sind).

Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass bei der Fertigung bewusst unterschiedliche Zellen eingesetzt werden. Eine Zelle ist z. B. besonders empfindlich für CO, eine andere für Sauerstoffmangel und eine weitere für Wasserstoffmangel.

Die Empfindlichkeit für Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmangel kann z. B. durch verengte Gaskanäle auf der entsprechenden Membranseite erreicht werden. Da die

Zellen gasseitig parallel geschaltet sind, ergibt sich bei einem verengten Gaskanal ein geringerer Durchfluss.

Da in diesem Fall die Position dieser empfindlichen Zellen bekannt ist, kann auf eine Lernphase bei der Inbetriebnahme verzichtet werden.

Allerdings sind diese Maßnahmen auch mit einer geringfügigen Verschlechterung der Stackleistung verbunden.

4.4 Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildungen 4.4 bis 4.7 zeigen die Auswertung von vier Versuchen mit verschiedenen Fehlerfällen.

Die Abbildungen sind identisch aufgebaut. Das erste Diagramm enthält alle Zellpaarspannungen und den Brennstoffzellenstrom. Im zweiten Diagramm sind der Luftdurchfluss und der Reformatdurchfluss gezeigt. Aus dem Reformatdurchfluss wurde über die Wasserstoffkonzentration der Wasserstoffdurchfluss berechnet.

Das dritte Diagramm zeigt die CO-Konzentration im Reformat. Im unteren Diagramm ist das Ergebnis der Zellspannungsauswertung gezeigt.

Beim in Abbildung 4.4 gezeigten Versuch wurde die Brennstoffzelle dauernd bei leichtem Wasserstoffmangel betrieben. Der entsprechende Indikator liegt zwischen 0,1 und 0,4. Bei $t = 190$ min trat ein Spannungseinbruch auf, der zu einem Anstieg des Indikators führte. Bei $t = 330$ min führte eine hohe CO-Konzentration von rund 150 ppm zu einem Spannungsabfall und dem Ansprechen des entsprechenden Indikators.

Beim zweiten Versuch (Abbildung 4.5) lag bis $t = 270$ min ein annähernd linear zunehmender Wasserstoffmangel vor. Der zugehörige Indikator steigt dementsprechend an.

Beim dritten Versuch (Abbildung 4.6) lag beim Anlagenstart kurzzeitig eine hohe CO-Konzentration vor, die zu einem Einbruch der Zellspannungen und einem Ansprechen des Indikators für CO führte. Bei $t = 300$ min führte die Reduktion des Luftdurchflusses zum Betrieb bei Sauerstoffmangel und dem Anstieg des zugehörigen Indikators. Ab diesem Zeitpunkt trat auch eine etwas erhöhte CO-Konzentration auf, die zwar im Zellspannungsverlauf nicht erkennbar ist, aber zu einem geringfügigen Anstieg des CO-Indikators führte. Schliesslich wurde ab $t = 470$ min der Luftdurchfluss rampenförmig reduziert. Der Indikator für Sauerstoffmangel steigt entsprechend dazu an.

Die gezeigten Versuche umfassen alle Einzelfehler und ausserdem die Kombinationen Wasserstoffmangel/CO-Vergiftung und Wasserstoffmangel/Luftmangel.

Abbildung 4.8 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Anodenumsatz X_A und dem Indikator für Wasserstoffmangel und dem Kathodenumsatz X_K und dem Indikator für Sauerstoffmangel. Die beiden Kurven sind unabhängig und nur zum besseren Vergleich in einem Diagramm dargestellt.

Bei steigendem Umsatz tritt ab einer unscharfen Grenze Luftmangel bzw. Wasserstoffmangel auf. Bei Luftmangel ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf: Bei steigendem Umsatz nimmt der Wert des Indikators zu. Bei Wasserstoffmangel tritt eine größere Streuung auf. Diese resultiert aus durch die Gasaufbereitung bedingten Schwankungen des Gasdurchflusses und der H_2-Konzentration.

Das gezeigte Verfahren zur Auswertung der Zellspannungsverteilung liefert die Istwerte für die Umsatzregelung der wirkungsgradgünstigen Steuerung (Abschnitt 3.5). Die Implementierung wird in Abschnitt 5.3.2.4 beschrieben.

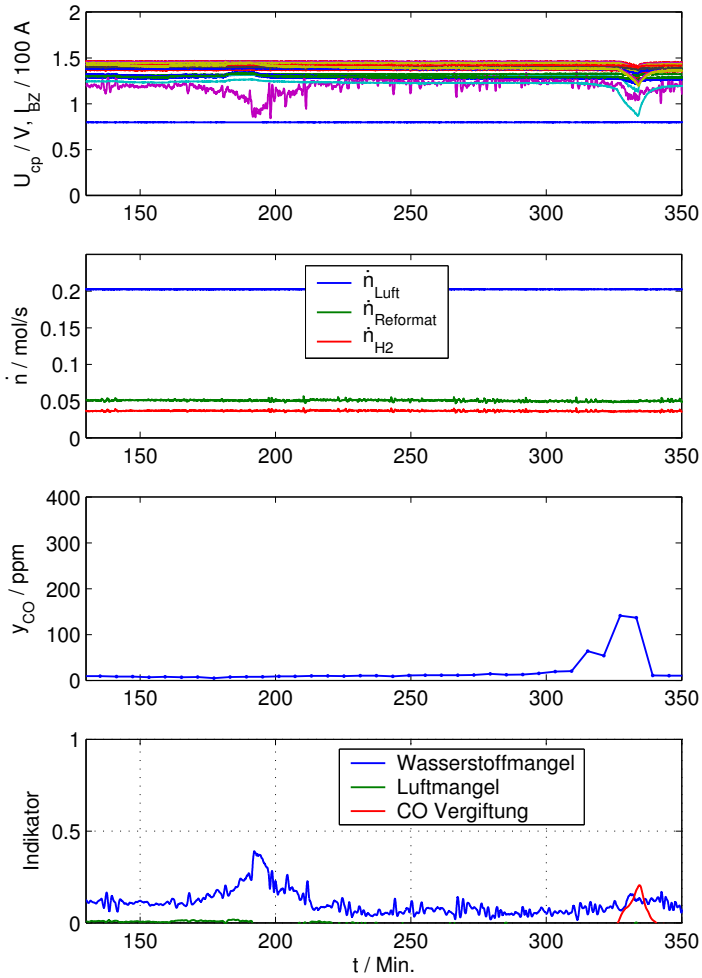


Abbildung 4.4: Versuch 1: Wasserstoffmangel (dauernd) und kurzzeitig CO-Vergiftung (bei $t = 340\,\text{min}$)

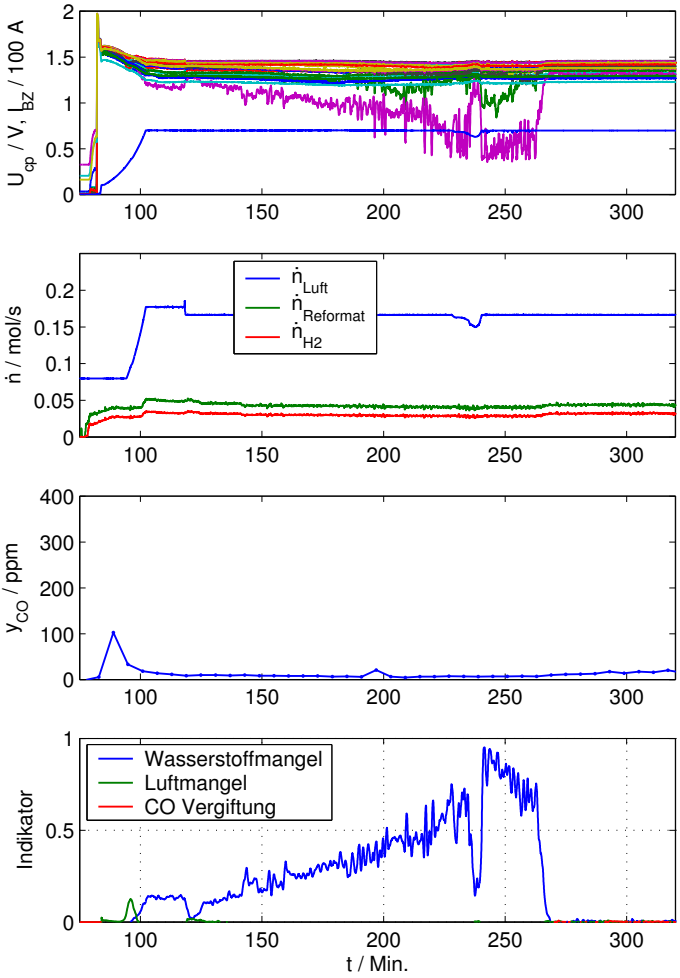


Abbildung 4.5: Versuch 2: zunehmender Wasserstoffmangel

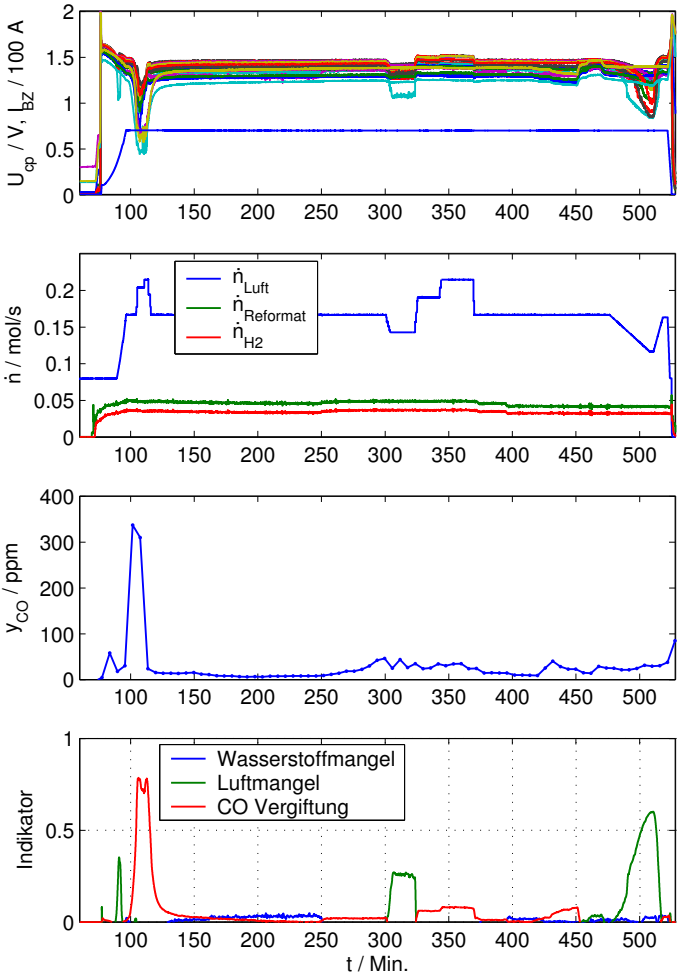


Abbildung 4.6: Versuch 3: CO-Vergiftung und Luftmangel

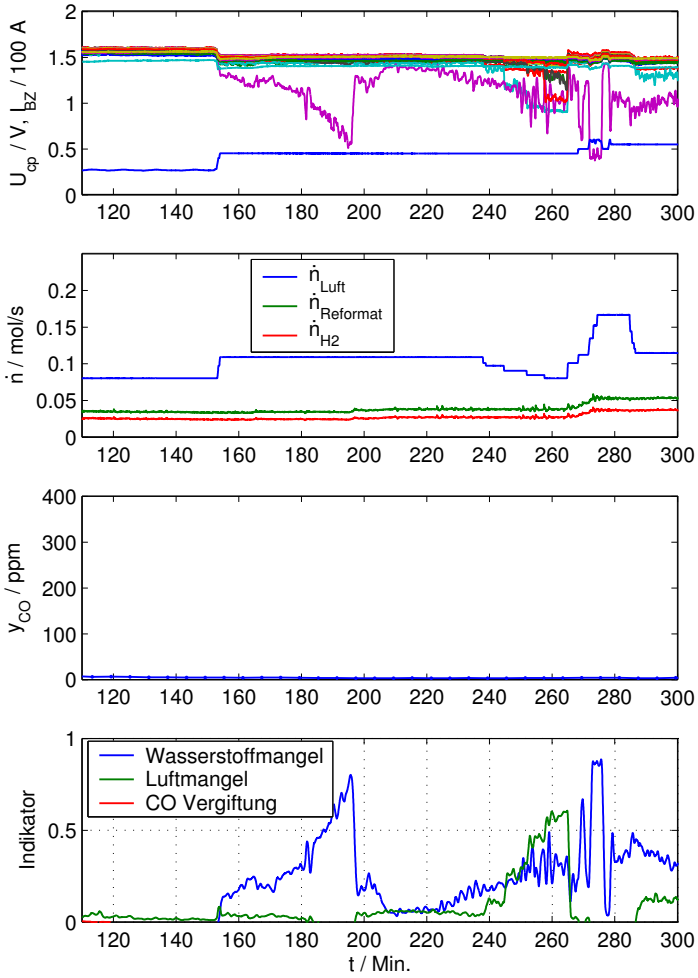


Abbildung 4.7: Versuch 4: Wasserstoffmangel und Luftmangel

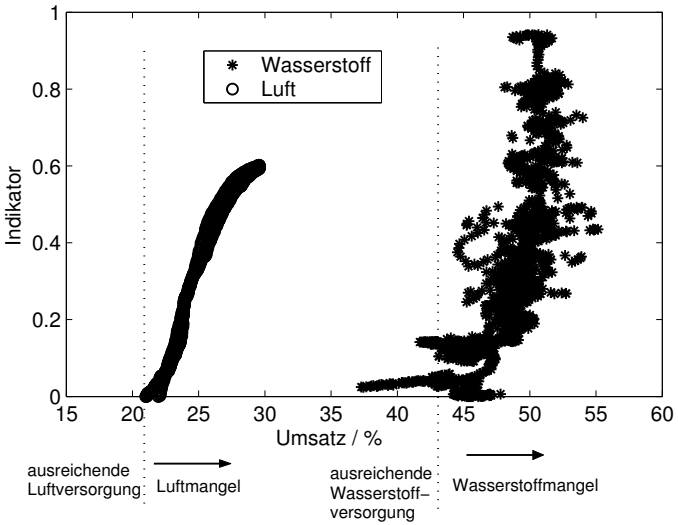


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Indikatoren für Wasserstoff- bzw. Luftmangel vom zugehörigen Umsatz

5 Betriebsführung

5.1 Betriebskonzepte und Anforderungen

Die lokale Steuerung von BZ-HEV (vgl. 1.2.2) würde bei größerer Verbreitung der Anlagen zu ähnlichen Problemen führen, die heute bei der Nutzung der Windenergie bestehen. Nämlich eine unkoordinierte Einspeisung und in der Folge negative Auswirkungen auf die Netzstabilität. Eine Lösung ist der Einsatz von BZ-HEV in sogenannten „virtuellen Kraftwerken“, bei denen mehrere Anlagen vernetzt sind und zentral gesteuert werden. Mit dieser Lösung wäre es auch möglich, die BZ-HEV entsprechend dem Leistungsbedarf im Netz zu steuern und damit z. B. bei Spitzenlastzeiten Leistung bereitzustellen. Ein europaweiter Feldtest eines „Virtual Power Plant“ mit 31 Anlagen wird beispielsweise von Vaillant zusammen mit mehreren Energieversorgern durchgeführt [60].

Die zentrale Leitstelle eines virtuellen Kraftwerks (häufig auch als Dezentrales Energiemanagement-System – DEMS – bezeichnet) steuert die einzelnen Anlagen nach der insgesamt angeforderten Leistung. Dabei sind die lokalen, insbesondere thermischen, Randbedingungen zu berücksichtigen. Das DEMS beinhaltet Prognosefunktionen (z. B. historische und Wetterdaten), die Einsatzplanung und Überwachungsfunktionen [16].

Das im Folgenden beschriebene Steuerungskonzept ist für die Einbindung in ein „virtuelles Kraftwerk“ ausgelegt. Das DEMS gibt die von den einzelnen Anlagen zu liefernde elektrische Leistung vor. Von den angeschlossenen Anlagen erfordert das DEMS Statusinformationen, insbesondere die freie Kapazität des Wärmespeichers, bestehenden Wärmebedarf, die notwendige Anfahrzeit, usw. [16].

5.2 Regelung von Teilsystemen

Grundfunktionen einzelner Teilsysteme werden mit voneinander unabhängigen Regelkreisen geregelt. Die später darzustellende Steuerung der Gesamtanlage gibt die Sollwerte für diese Regelkreise vor. Im folgenden werden zunächst diese unterlagerten Regelkreise kurz beschrieben. Die Auslegung erfolgt nach den üblichen Methoden, z. B. dem Wurzelortskurven-Verfahren.

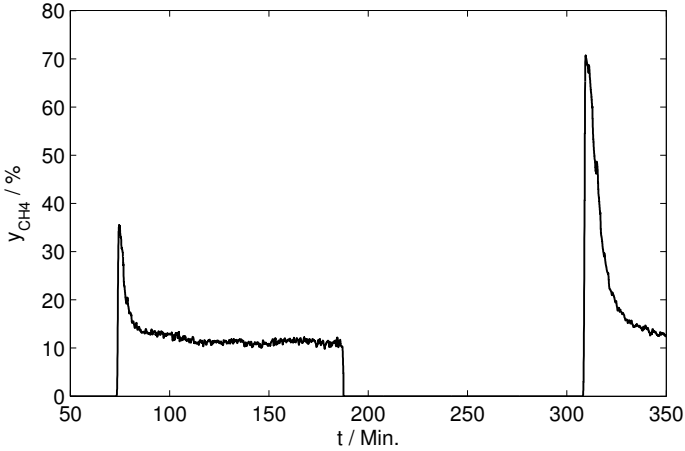


Abbildung 5.1: Restmethankonzentration im Reformat bei Regelung der Brennertemperatur. Bei $t = 70$ min: Start des kalten Reformers, bei $t = 310$ min: Start des warmen Reformers mit Methankonzentration bis 70 %.

5.2.1 Reformer-Temperatur

Die Reformatzusammensetzung hängt unmittelbar von der Reaktortemperatur ab. Allerdings ist die Reaktortemperatur bei der Laboranlage nicht direkt messbar, sondern nur die Ausgangstemperatur am Übergang zum Shift-Reaktor.

Anstelle der Reaktortemperatur wurde bislang ersatzweise die Brennertemperatur mit der Stellgröße Brenngasdurchfluss geregelt. Die Solltemperatur wurde linear vom Reformatdurchfluss abhängig vorgegeben, um die Temperatur im Reaktor möglichst konstant zu halten. Damit traten allerdings insbesondere beim Anlagenstart und abhängig vom Vorzustand (Anfangstemperatur des Reformers) hohe Restmethankonzentrationen auf (vgl. Abbildung 5.1). Das heisst, der Reformer wurde bereits bei sehr niedriger Reaktortemperatur in Betrieb genommen. Dadurch ist die anfängliche H_2-Konzentration entsprechend niedrig und die Brennstoffzelle kann damit nur gering belastet werden. Ausserdem besteht die Gefahr von Russbildung im Reaktor.

Basierend auf dem Reformermodell (Abschnitt 2.2.1) kann ein Beobachter zur Ermittlung der Reaktortemperatur entworfen und damit die Reaktortemperatur geregelt werden.

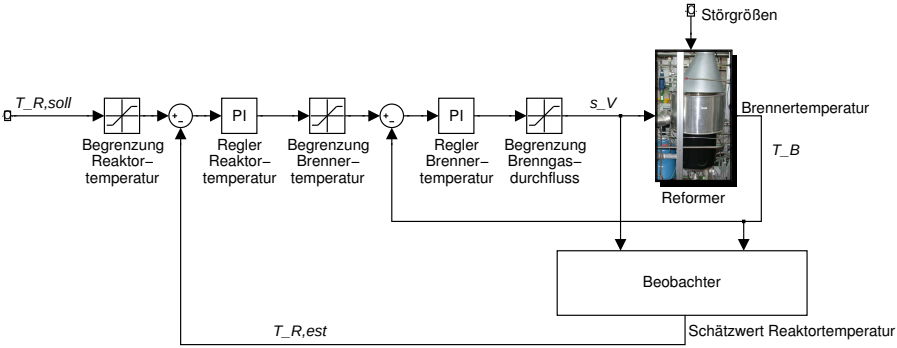


Abbildung 5.2: Struktur der Temperaturregelung des Reformers

Bei zu hoher Reaktortemperatur würde der Katalysator zerstört werden [61]. Deshalb ist die Brennertemperatur auf max. 950 °C begrenzt.

Der Gasdurchfluss ist durch die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Bei steigendem Durchfluss nimmt die Verweilzeit im Reaktor ab und die Reformierungsreaktion läuft dann nicht mehr vollständig ab. In der Laboranlage wird das chemische Gleichgewicht auch bei hohem Durchfluss annähernd erreicht.

Wegen dieser Begrenzungen und der seriellen Struktur der Regelstrecke bietet sich ein Kaskadenregler an: Der Regler für die Brennertemperatur wird durch einen überlagerten Regler für die Reaktortemperatur ergänzt. Die resultierende Regelung zeigt Abbildung 5.2.

Grundlage für den Beobachterentwurf ist das Reformermodell, Abschnitt 2.2.1. Eingangsgrößen des Beobachters sind der Brennerzustand (Gebläse ein/aus, Brenner ein/aus, Brenngasdurchfluss) und der Erdgas- und Wasserdurchfluss. Ausgangsgröße ist die Reaktortemperatur. Zur Nachführung dient die gemessene Brennertemperatur.

Als Grundstruktur wurde ein linearer Beobachter mit arbeitspunktabhängiger Parameterumschaltung gewählt.

Die Parameter werden abhängig vom Brennerzustand umgeschaltet:

Fall 1: Brenner ausgeschaltet

Fall 2: Brenner eingeschaltet

Das linearisierte Modell liegt in der Zustandsraumdarstellung mit den Systemmatrizen A, B, C und den Vektoren $\underline{u}_0, \underline{x}_0, y_0$, die den Arbeitspunkt angeben, vor.

Die Linearisierung erfolgte jeweils mit der Matlab-Funktion *linmod2*.

Für den Beobachterentwurf wurde das LQR-Verfahren [62] eingesetzt. Die Gleichungen des Beobachters sind (Zahlenwerte siehe Anhang B.14):

Systemgleichung	$\Delta\dot{\underline{x}}$	$=$	$A\Delta\underline{x} + B\Delta\underline{u} + H(T_B - T_{B,est})$	(5.1)
Ausgangsgleichung	Δy	$=$	$C\Delta\underline{x}$	(5.2)
Eingangsvektor	$\Delta\underline{u}$	$=$	$\underline{u} - \underline{u}_0$	(5.3)
Zustandsvektor	$\underline{x}$	$=$	$\Delta\underline{x} + \underline{x}_0$	(5.4)
Ausgangsgröße	y	$=$	$\Delta y + y_0$	(5.5)
mit:				
	$\underline{u}$	$=$	$(s_V,\ \dot{n}_{CH_4},\ \dot{n}_{H_2O})^T$	(5.6)
	$\underline{x}$	$=$	$\left(T_{W,est}\ T_{B,est}\ T_{V,est}\ T_{R,est}\ T_{G,est}\right)^T$	(5.7)
	y	$=$	$T_{B,est}$	(5.8)

Die Brennertemperatur wird mit einem unterlagerten Regelkreis mit PI-Regler geregelt. Zum Entwurf des überlagerten Reglers für die Reaktortemperatur wurde das Modell dieses unterlagerten Regelkreises (Eingangsgröße Solltemperatur Brenner, Ausgangsgröße Reaktortemperatur) linearisiert.

Abbildung 5.3 zeigt eine Simulation mit der Regelung nach Abbildung 5.2. Im oberen Diagramm sind die Reaktorsolltemperatur und die mit dem Beobachter geschätzte Reaktortemperatur abgebildet, im unteren Diagramm die Soll- und Isttemperatur des Reformerbrenners mit den entsprechenden Begrenzungen. Die Anlage wurde zum Zeitpunkt 0 eingeschaltet. Bei ca. $t = 60\,\text{min}$ erreicht die Reaktortemperatur erstmals den Sollwert. Zu diesem Zeitpunkt wechselt der Sollwert der Brennertemperatur von der oberen zur unteren Begrenzung. Die Reaktortemperatur steigt weiter an, da noch kein Wärmeverbrauch durch die endotherme Reformierungsreaktion vorliegt. Zum Beginn der Reformierung bei $t \approx 70\,\text{min}$ wird im Reaktor Wärme verbraucht und die Temperatur geht auf den Sollwert zurück. Bei $t = 160\,\text{min}$ erfolgt ein Sollwertsprung und bei $t = 250\,\text{min}$ ein Störgrössensprung (Erhöhung des Reformiergasdurchflusses von 12 auf $20\,\text{L/min}$, vgl. Abbildung 5.2).

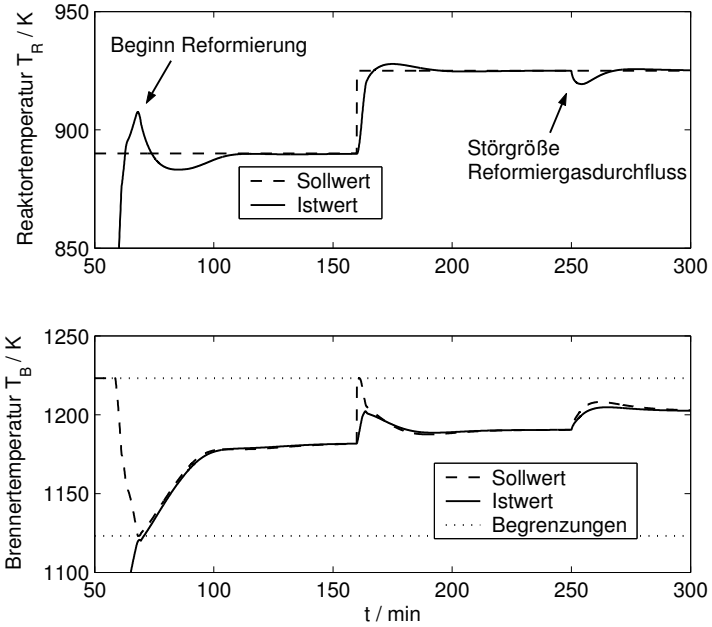


Abbildung 5.3: Regelung der Reaktortemperatur mit Kaskadenregler (Simulation)

5.2.2 Temperaturregelung der Shift-Reaktoren

5.2.2.1 Heizung

Die Shift-Reaktoren müssen beim Anlagenstart vorgeheizt werden. Dazu sind elektrische Heizbänder um die Reaktorbehälter angebracht. Eine Temperaturregelung ist erforderlich, um eine Überhitzung der Heizbänder zu vermeiden. Die Heizbandtemperatur wird mit Thermoelementen gemessen.

Die Temperaturregelung war ursprünglich unabhängig von der SPS mit Kompaktreglern realisiert worden und wurde schliesslich in die SPS integriert. Die vorhandene experimentelle Reglereinstellung (PI-Regler) wurde beibehalten. Da keine hohen Anforderungen an die Regelgenauigkeit bestehen, wäre auch eine Zweipunktregelung ausreichend.

5.2.2.2 Kühlung

Im Betrieb müssen die Shift-Reaktoren gekühlt werden. In der Laboranlage wird dazu eine Wasserkühlung eingesetzt, die allerdings aus energetischer Sicht ungünstig ist. Vorteilhaft ist die thermische Integration der Gasaufbereitung, z. B. die Kühlung mit dem zur Reformierung benötigten Erdgas bzw. Wasser, das damit vorgewärmt wird.

Auf die bestehende Temperaturregelung wird deshalb nicht weiter eingegangen. Bei der Wasserkühlung hängt die Dynamik der Strecke vom Gasdurchfluss ab. Bei niedrigem Durchfluss (Teillast) ist die Strecke träger als bei hohem Durchfluss (Vollast). Dieses Verhalten ist auch bei einer anderweitig realisierten Kühlung zu erwarten und beim Reglerentwurf zu berücksichtigen.

5.2.3 Kühlwasser-Temperatur

Im Gegensatz zu einer kommerziellen Anlage bestehen bei einer Laboranlage wegen der energetischen Bilanzierung hohe Anforderungen an die Temperaturregelung. Zur Berechnung der Wärmeströme sind stabile, konstante Kühlwassertemperaturen Voraussetzung. Daher ist großer Wert auf die Regelung der Kühlwassertemperatur zu legen.

Der Kühlkreislauf besteht vereinfacht aus Vorratsbehälter, Pumpe, Brennstoffzelle, Restgasbrenner und Wärmetauscher (Abbildung 5.4). Die Abwärme wird über den Wärmetauscher an den Heizkreislauf abgeführt. Geregelt wird die Temperatur $T17$ am Ausgang der Brennstoffzelle. Stellgröße ist der sekundärseitige Durch-

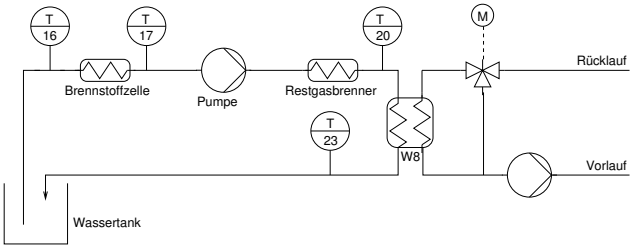


Abbildung 5.4: Aufbau des Kühlwasserkreislaufs (vereinfacht)

fluss durch den Wärmetauscher. Dieser wird über ein Stellventil mit unterlagertem Positionsregelkreis eingestellt.

Aufgrund der Struktur des Kühlkreislaufs bietet sich eine Kaskadenregelung mit einem unterlagerten Regelkreis für $T23$ an (siehe Abbildungen 5.4 und 5.5). Auf diesen inneren Regelkreis wirkt die im Restgasbrenner zugeführte Wärme über $T20$ als Störgröße. Überlagert ist der Regelkreis für $T17$. Um stationäre Genauigkeit zu erreichen, werden PI-Regler eingesetzt.

Zur Bestimmung des unterlagerten Reglers für $T23$ wurde das Modell von Stellventil und Wärmetauscher linearisiert. Zur Dimensionierung des äußeren Regelkreises wird der innere Regelkreis als PT_1-Glied angenähert.

Abbildung 5.6 zeigt eine Simulation mit dem Gesamtmodell mit Sollwert- und Störgrößensprung. Als Störgröße wurde der Brennstoffzellenstrom bei $t = 12.000\,\mathrm{s}$ von 100 auf 150 A erhöht. Dies führt zu einer kurzzeitigen Temperaturabweichung von 1 K. Die Solltemperatur wurde bei $t = 15.000\,\mathrm{s}$ um 3 K erhöht.

5.2.4 Befeuchter

Der Aufbau der Befeuchter ist im Abschnitt 2.3.4 beschrieben. Die Gasfeuchtigkeit wird über die Stellgröße Wasserdurchfluss geregelt. Der Durchfluss wird über Proportial-Magnetventile eingestellt. Im folgenden wird die Regelung des Luftbefeuchters beschrieben. Die Regelung des Reformatbefeuchters ist identisch.

Die Luftfeuchtigkeit wird mit einem Feuchtesensor in der Zuleitung zur Brennstoffzelle gemessen. Der Sensor misst die relative Feuchte φ_L bezogen auf die Luft-

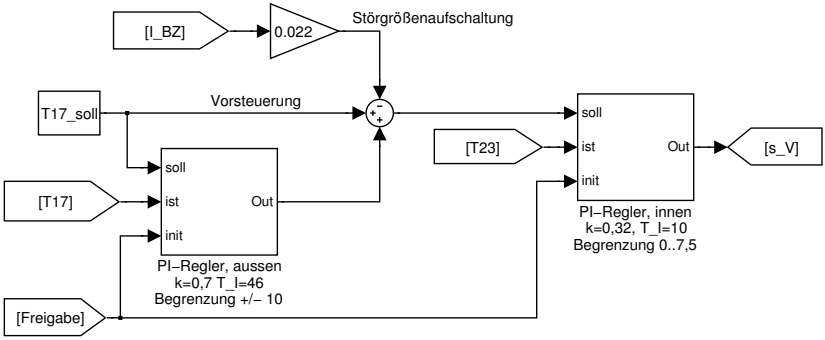


Abbildung 5.5: Struktur der Kühlwassertemperatur-Regelung

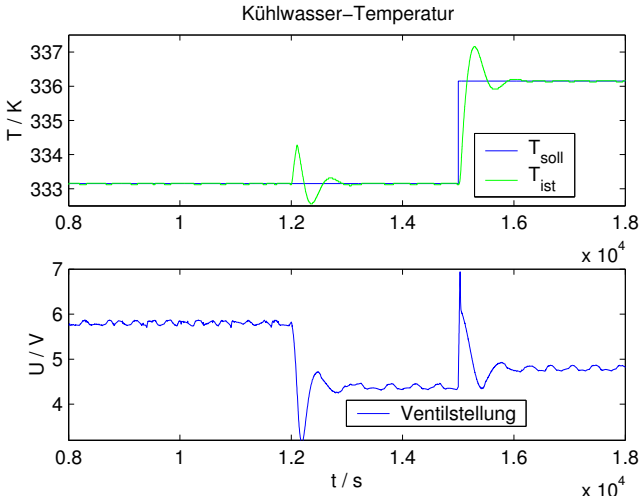


Abbildung 5.6: Simulation der Kühlwassertemperatur-Regelung (Das der Ventilstellung überlagerte Rauschen ist durch die Berücksichtigung von Quantisierung und Ventilspiel bedingt.)

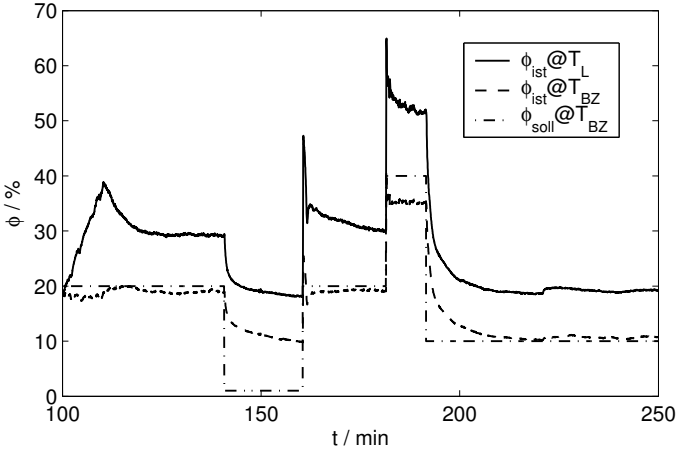


Abbildung 5.7: Regelung der Luftfeuchtigkeit. Der Messwert bezieht sich auf die Luftemperatur T_L und wurde auf die Brennstoffzellentemperatur T_{BZ} umgerechnet.

temperatur T_L. Zur Regelung dient ein experimentell eingestellter P-Regler mit der Verstärkung k:

$$u = u_0 + k \cdot \left(\varphi_{L,soll}^{(T_L)} - \varphi_L^{(T_L)} \right) \tag{5.9}$$

Die Stellgröße u ist die Steuerspannung des Magnetventils.

Die Lufttemperatur T_L stimmt im Allgemeinen nicht mit der Brennstoffzellentemperatur T_{BZ} überein. Entscheidend ist aber die relative Feuchtigkeit $\varphi_{L,soll}^{(T_{BZ})}$ bezogen auf die Brennstoffzellentemperatur. Daher wird der Feuchtigkeitssollwert bezogen auf T_{BZ} vorgegeben. Die Umrechnung zwischen $\varphi_{L,soll}^{(T_{BZ})}$ und $\varphi_{L,soll}^{(T_L)}$ erfolgt über den Wasserdampf-Partialdruck p_s:

$$\varphi_{L,soll}^{(T_L)} = \frac{p_s(T_{BZ})}{p_s(T_L)} \cdot \varphi_{L,soll}^{(T_{BZ})} \tag{5.10}$$

Abbildung 5.7 zeigt Messwerte der Feuchtigkeitsregelung. Die Gastemperatur T_L war in diesem Fall niedriger als die Brennstoffzellentemperatur T_{BZ}. Damit ist die relative Feuchte bezogen auf T_L höher. Eine rel. Feuchte von ca. 10 % kann nicht unterschritten werden, da dies bereits dem Wassergehalt der Umgebungsluft entspricht.

5.3 Systemregelung

Die wirkungsgradgünstige Steuerung (Kapitel 3) und die Zellspannungsauswertung (Kapitel 4) werden im Folgenden zu einem Regelungskonzept zusammengefasst. Das Konzept ist für die Laboranlage ausgelegt um eine experimentelle Validierung zu ermöglichen. Für die state-of-the-art-Anlage ist es sinngemäß einsetzbar.

5.3.1 Zielsetzung

Die Steuerung von BZ-HEV basiert bislang auf größtenteils empirisch festgelegten Konzepten. Beim Anfahren werden alle Teilsysteme sequentiell nach einfachen Weiterschaltbedingungen zugeschaltet. Der Anlagenbetrieb wird aufgrund von Erfahrungswerten gesteuert.

Als Ergebnis der durchgeführten Systemanalyse wird im folgenden ein Regelungskonzept für BZ-HEV vorgestellt:

- Bislang wurden beim Anlagenstart zuerst die Shiftreaktoren auf ihre Mindest-Betriebstemperaturen aufgeheizt und erst danach der Reformerbrenner zugeschaltet. Dadurch ergab sich eine unnötig lange Aufheizzeit.

  Im neuen Konzept werden die Teilsysteme so aufeinander abgestimmt eingeschaltet, dass diese gleichzeitig betriebsbereit sind. Erforderlich dazu ist die Prädiktion der Einschaltzeiten basierend auf dem Anlagenmodell. Auf die koordinierte Steuerung des Aufheizvorgangs von Reformerbrenner und Shift wird in Abschnitt 5.3.2.1 eingegangen.

- Die Gasversorgung (Reformat- und Luftdurchfluss) der Brennstoffzelle erfolgt bislang gesteuert in Abhängigkeit vom Brennstoffzellenstrom. Die Durchflüsse sind so hoch gewählt, dass unter allen Betriebsbedingungen eine ausreichende Gasversorgung sichergestellt ist. Nachteilig daran ist, dass der tatsächliche Gasbedarf der Brennstoffzelle nicht berücksichtigt wird. Beispielsweise tritt nach dem Anlagenstart durch eine niedrige Reformertemperatur eine hohe Restmethankonzentration und damit eine niedrige Wasserstoffkonzentration auf. Damit ist zur sicheren Versorgung der Brennstoffzelle ein hoher Durchfluss erforderlich. Bei später zunehmender Wasserstoffkonzentration ist der Durchfluss dann unnötig hoch.

  Im neuen Konzept wird durch die Erfassung des Betriebszustands der Brennstoffzelle eine bedarfsangepasste, geregelte Gasversorgung realisiert.

- Lasterhöhungen erfolgen bislang mit einem rampenförmig verzögerten Stromverlauf. Die Rampensteigung ist so niedrig gewählt, dass immer eine ausreichende Versorgung der Brennstoffzelle sichergestellt ist.

  Die rampenförmige Strombegrenzung wird durch eine Prädiktion der Gasversorgung basierend auf dem Anlagenmodell ersetzt.

5.3.2 Struktur

Die Struktur der Steuerung zeigt Abbildung 5.8. Der rechte Block symbolisiert die Anlage mit unterlagerten Regelkreisen.

Eingänge der Steuerung sind die Steuersignale *Start* bzw. *Stop* und die geforderte elektrische Anlagenleistung $P_{el,soll}$. Der Anlagenstart erfolgt durch eine Ablaufsteuerung (siehe 5.3.2.1). Die für die Ablaufsteuerung benötigten Aufheizzeiten werden durch eine modellgestützte Prädiktion abhängig vom Anlagenzustand ermittelt.

Die Steuerung verwendet die in Kapitel 3 berechneten Stellgrößen für den wirkungsgradgünstigen Betrieb. Der Luftdurchfluss und der Reformatdurchfluss werden abhängig vom tatsächlichen Bedarf der Brennstoffzelle nachgeführt („Umsatzregelung“). Die dazu notwendige Information über den Betriebszustand der Brennstoffzelle liefert die Einzelzellspannungs-Auswertung nach Kapitel 4.

Durch eine modellbasierte Strombegrenzung wird der Brennstoffzellenstrom bei Lasterhöhungen nur so schnell erhöht, dass eine ausreichende Gasversorgung der Brennstoffzelle sichergestellt ist.

5.3.2.1 Ablaufsteuerung

Die Ablaufsteuerung koordiniert den Anlagenstart und die Abschaltung. Die Grundfunktion ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Der Grundzustand entspricht der abgeschalteten Anlage. Bei einer Leistungsanforderung (Start) wird zuerst in den Zustand 1 geschaltet. In diesem Zustand wird die Gasaufbereitung bestehend aus Reformer und Shift auf die Mindestbetriebstemperatur aufgeheizt. Der Aufheizvorgang wird durch eine unterlagerte Steuerung koordiniert, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Nach dem Erreichen der Mindesttemperaturen wird im Zustand 2 die Wasserstofferzeugung freigegeben. In den darauffolgenden Schritten wird zuerst die Luftversorgung des PROX-Reaktors und dann die Reformat- und Luftzufuhr zur Brennstoffzelle freigegeben. Der Übergang in den Zustand 5 (Betrieb) erfolgt, sobald die Brennstoffzelle annähernd die Leerlaufspannung erreicht hat. Dann wird der Wechselrichter und damit die Stromeinspeisung freigegeben.

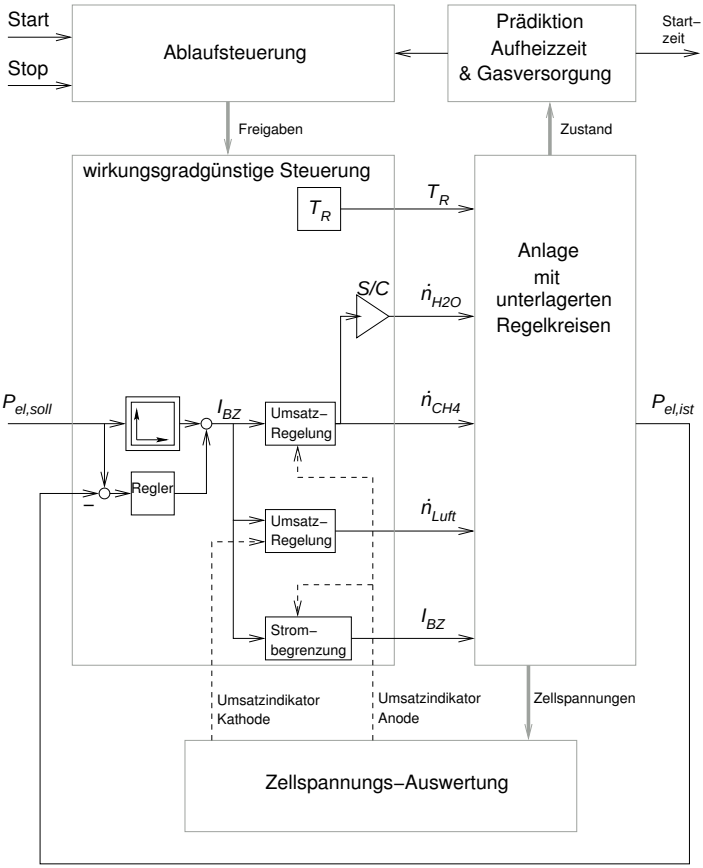


Abbildung 5.8: Struktur der gesamten Steuerung

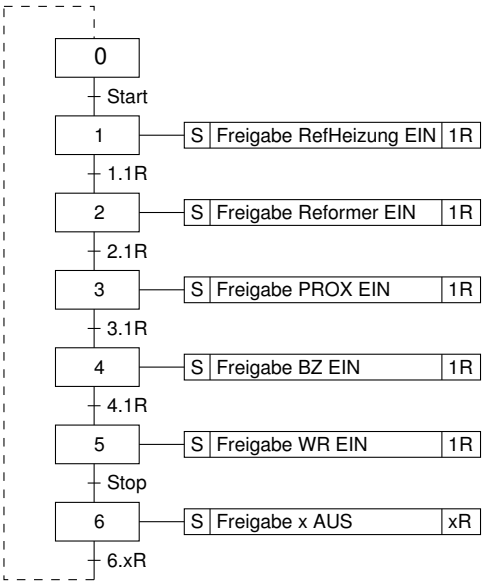


Abbildung 5.9: Funktionsplan der Ablaufsteuerung

Die Abschaltung erfolgt durch Rücksetzen der Leistungsanforderung (Stop) und führt in den Zustand 6. In diesem werden alle Teilsysteme abgeschaltet.

Steuerung des Aufheizvorgangs In bislang realisierten Anlagen wurden beim Anlagenstart zuerst die Shift-Reaktoren bis auf eine Mindesttemperatur aufgeheizt und erst danach der Reformerbrenner gestartet. Die Reformierung begann mit dem Erreichen der Mindesttemperatur des Reformers.

Die Startzeit kann verkürzt werden, indem der Reformerbrenner schon früher gestartet wird, so dass Reformer und Shift-Reaktoren gleichzeitig die jeweiligen Mindesttemperaturen erreichen. Allerdings ist die Aufheizzeit beider Komponenten vom Vorzustand, also vor allem der Zeit seit dem letzten Betrieb abhängig. Die Lösung, den Reformerbrenner und die Heizung der Shift-Reaktoren beim Anlagenstart gleichzeitig einzuschalten ist energetisch ungünstig, da der Reformerbrenner i. a. eine kürzere Aufheizzeit benötigt und dann unnötig lange eingeschaltet wäre.

Der Reformerbrenner und die Heizung des Shift-Reaktors sollten so gestartet werden, dass beide gleichzeitig die erforderlichen Mindesttemperaturen erreichen

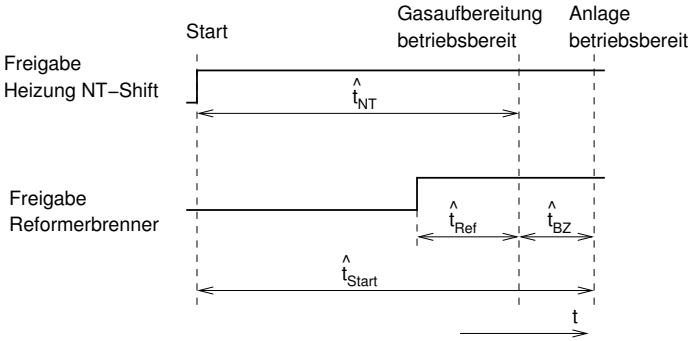


Abbildung 5.10: Steuerung des Aufheizvorgangs

(Abbildung 5.10). Dazu ist eine Prädiktion der jeweiligen Aufheizzeit erforderlich. Die geschätzte Aufheizzeit des Reformers wird mit $\Delta\hat{t}_{Ref}$ und die des NT-Shift mit $\Delta\hat{t}_{NT}$ bezeichnet. Die gesamte (geschätzte) Aufheizzeit $\hat{t}_{Start}$ ist dann:

$$\hat{t}_{Start} = \max\left(\Delta\hat{t}_{Ref}, \Delta\hat{t}_{NT}\right) + \Delta\hat{t}_{BZ} \tag{5.11}$$

Nach dem Beginn der Reformierung bis zur Stromeinspeisung werden weitgehend unabhängig vom Ausgangszustand $\Delta\hat{t}_{BZ} \approx 600\,\mathrm{s}$ benötigt. Die Prädiktion der Anfahrzeit ist z. B. für die Einbindung in eine zentrale Steuerung hilfreich [16]. Der jeweilige Einschaltzeitpunkt ist:

$$\hat{t}_{Start,Ref} = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad \Delta\hat{t}_{Ref} > \Delta\hat{t}_{NT} \\ \hat{t}_{Start} - \Delta\hat{t}_{BZ} - \Delta\hat{t}_{Ref} & \text{sonst} \end{cases} \tag{5.12}$$

$$\hat{t}_{Start,NT} = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad \Delta\hat{t}_{NT} > \Delta\hat{t}_{Ref} \\ \hat{t}_{Start} - \Delta\hat{t}_{BZ} - \Delta\hat{t}_{NT} & \text{sonst} \end{cases} \tag{5.13}$$

Die beiden Werte $\Delta\hat{t}_{Ref}$ und $\Delta\hat{t}_{NT}$ werden durch Simulationen mit den Modellen des Reformers bzw. des Shift-Reaktors ermittelt. Im Vergleich zu einer experimentellen Lösung ist der Zeitaufwand wesentlich geringer. Allerdings sind Fehler durch die Modellunsicherheit zu berücksichtigen. Diese können jedoch im Betrieb durch Adaption sukzessive verringert werden.

Der Anfangszustand wird über eine charakteristische Temperatur definiert. Beim Reformer nähern sich einige Zeit nach der Abschaltung die Reaktor- und Brennertemperatur an. Deshalb kann die Brennertemperatur allein verwendet werden, die bereits für die Temperaturregelung gemessen wird.

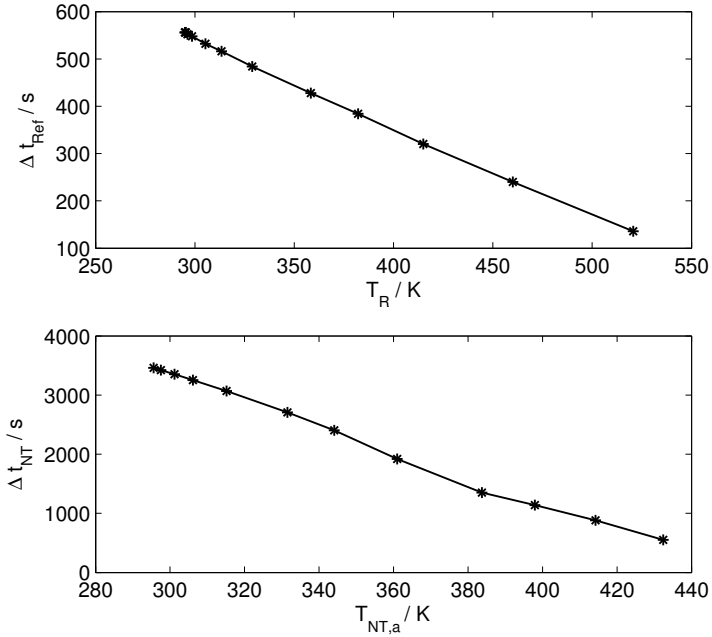


Abbildung 5.11: Aufheizzeit von Reformer und NT-Shift abhängig von der Anfangstemperatur (gültig für eine Standzeit >2 Stunden)

Beim Shift-Reaktor bleibt auch längere Zeit nach der Abschaltung eine Temperaturverteilung zwischen Eingang, Wand und Ausgang bestehen. Da die Messung der Ausgangstemperatur für die Temperaturregelung erforderlich ist, wird dieser Wert verwendet.

Die Aufheizzeiten wurden wie folgt ermittelt: In einer Simulation wurde die Anlage zuerst für längere Zeit mit mittlerer Leistung betrieben und danach abgeschaltet. Nach verschieden langen Wartezeiten wurde die Anlage neu gestartet. Beim zweiten Anlagenstart wurden die Temperaturen zum Startzeitpunkt und die Anfahrzeit von Reformer und Shift erfasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Tabelle 5.1: Einsparungen durch Prädiktion der Aufheizzeiten

	bisher	neu	Einsparung
Aufheizzeit Kaltstart	63 min	58 min	9 %
Energieverbrauch Kaltstart	2,98 kWh	2,58 kWh	13 %
Aufheizzeit Warmstart	15 min	9 min	43 %
Energieverbrauch Warmstart	1,16 kWh	0,57 kWh	51 %

Festlegung der Mindesttemperaturen Die Betriebsfreigabe beim Anlagenstart darf beim Reformer und beim Shift-Reaktor erst ab dem Erreichen von Mindesttemperaturen erfolgen.

Für den Reformer ergibt sich die Mindest-Betriebstemperatur entsprechend Abschnitt 2.2.3.4 zu 600 °C. Bei dieser Temperatur beträgt die Restmethan-Konzentration noch ca. 15 % (vgl. Abbildung 2.9).

Für den NT-Shift muss die Schüttungstemperatur so hoch sein, dass keine Kondensation auftritt und der Katalysator ausreichend aktiv ist. Auf die Aktivität des Katalysators kann aus Abbildung 2.19 geschlossen werden. Demnach ist eine (einheitliche) Mindesttemperatur von ca. 150 °C erforderlich, um eine Ausgangskonzentration unter 1 % CO zu erhalten. Kondensation würde auftreten, wenn die Taupunkttemperatur des Reformats unterschritten wird. Diese Temperatur hängt zwar vom Gasdruck und der Zusammensetzung ab, liegt aber deutlich unter der für den Katalysator erforderlichen Mindesttemperatur.

Energieeinsparung Die Energie- und Zeiteinsparung im Vergleich zum bisherigen sequentiellen Aufheizen von Reformer und Shift ist in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die Aufheizzeit ist bis zum Beginn der Reformierung angegeben. Der Energieverbrauch beinhaltet Reformer und NT-Shift ohne weitere Peripherie. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden beim neuen Steuerungskonzept noch die Weiterschaltbedingungen der bisherigen Steuerung angewendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere beim Start der bereits warmen Anlage (hier nach einer Standzeit von drei Stunden) eine wesentlich kürzere Startzeit und ein wesentlich geringerer Energieverbrauch erreicht werden. Beim Start der kalten Anlage werden absolute Einsparungen in der gleichen Größenordnung erreicht. Prozentual fallen diese durch die lange Aufheizzeit des NT-Shift und den höheren Gesamtenergieverbrauch geringer aus.

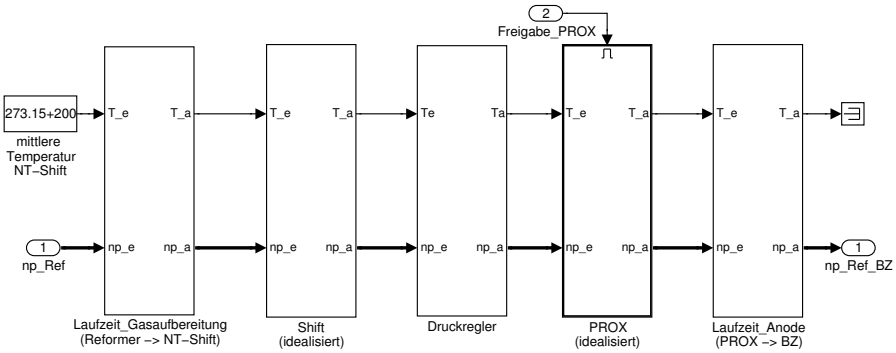


Abbildung 5.12: Vereinfachtes Modell der Gasaufbereitung

5.3.2.2 Modell Gasaufbereitung / Freigabe Brennstoffzelle

Nach dem Erreichen der Mindesttemperaturen der Gasaufbereitung wird durch die Ablaufsteuerung die Reformierung freigegeben. Erdgas und Wasser strömen ab diesem Zeitpunkt in den Reformer und das entstehende Reformat weiter über den Shift-Reaktor, PROX und Befeuchter zur Brennstoffzelle. Diese kann erst belastet werden, wenn Reformat in ausreichender Menge und Qualität zur Verfügung stehen. Bislang war eine feste Wartezeit vorgesehen, nach der von einer stabilen Reformatzusammensetzung ausgegangen werden konnte. Im hier vorgestellten Konzept werden die Wartezeiten mittels des Anlagenmodells bestimmt. Dazu wird der Reformatdurchfluss und die Zusammensetzung auf der Grundlage des Reformermodells berechnet (vgl. 2.2.3.4). Darauf folgt ein vereinfachtes Modell der Gasaufbereitung, das die Gaslaufzeit und einen idealisierten Shift-Reaktor berücksichtigt (Abbildung 5.12). Die Idealisierung besteht darin, dass am Ausgang unabhängig von den Betriebsbedingungen max. 0,5 % CO auftreten. Im ebenfalls idealisierten PROX-Reaktor wird das gesamte CO oxidiert.

Abbildung 5.13 oben zeigt den Verlauf der Wasserstoffkonzentration am Reformerausgang und am Eingang von PROX und Brennstoffzelle beim Anfahren. Die Freigabe des PROX-Reaktors erfolgt bei t=66,6 min. Für die Freigabe der Brennstoffzelle ist außerdem die CO-Konzentration relevant. Die Freigabe erfolgt beim Unterschreiten von 20 ppm bei t=67,8 min.

Durch die modellbasierte Prädiktion der Gaslaufzeit wird sichergestellt, dass die Brennstoffzelle erst bei ausreichender Gasversorgung belastet wird.

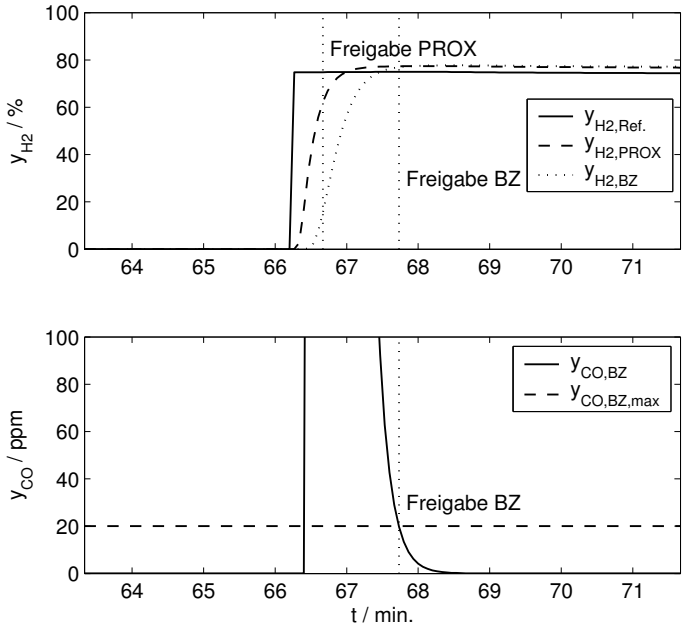


Abbildung 5.13: Freigabe PROX und Brennstoffzelle (Simulation)

5.3.2.3 Strombegrenzung für dynamischen Betrieb

Beim Anfahren und bei Lasterhöhungen darf der Brennstoffzellenstrom nur so schnell erhöht werden, dass stets eine ausreichende Gasversorgung gewährleistet ist. Da die Luftversorgung im Vergleich zur Gasaufbereitung (Reformat) deutlich kleinere Verzögerungszeiten aufweist, muss im Folgenden nur die Gasaufbereitung betrachtet werden.

Bislang wird bei Lasterhöhungen der Brennstoffzellenstrom rampenförmig erhöht. Die Rampensteigung ist so niedrig gewählt, dass stets eine ausreichende Gasversorgung gewährleistet ist. Eine höhere Dynamik ist mit einer modellbasierten Lösung erzielbar. Das im vorigen Abschnitt beschriebene vereinfachte Modell der Gasaufbereitung liefert einen Schätzwert für den Reformatdurchfluss und die Zusammensetzung vor der Brennstoffzelle (Abbildung 5.12). Mit dem Umsatzgrenzwert $X_{A,max}$ kann der maximal zulässige Strom $I_{BZ,max}$ abhängig von der momentanen Gasversorgung ($\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$) berechnet werden:

$$I_{BZ,max} = \frac{2F}{N} \cdot X_{A,max} \cdot \dot{n}_{\mathrm{H_2}} \tag{5.14}$$

Der Brennstoffzellenstrom I_{BZ} ist bei Lasterhöhungen auf $I_{BZ,max}$ begrenzt.

Allerdings ist weder der Umsatzgrenzwert $X_{A,max}$ genau bekannt noch liefert das Modell der Gasaufbereitung die genaue Reformatzusammensetzung. Deshalb wird $X_{A,max}$ im Normalbetrieb nachgeführt.

Zusätzlich zu dieser modellbasierten Strombegrenzung wird I_{BZ} auch dann begrenzt, falls eine Einzelzellspannung zu weit absinkt bzw. einer der Indikatoren für den Anoden- oder Kathodenumsatz zu stark ansteigt.

5.3.2.4 Umsatzregelung

Die Umsatzregelung für den stationären Betrieb ist Teil der wirkungsgradgünstigen Steuerung (siehe 3.5). Die Integration in das Gesamtkonzept zeigt Abbildung 5.8.

Die Regelung ist hier für die Anode beschrieben (Abbildung 5.14). Die Kathodenseite ist identisch aufgebaut. Der Gasdurchfluss $\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$ wird aus dem Strom I_{BZ} und dem Umsatzgrenzwert $X_{A,max}$ berechnet. $X_{A,max}$ setzt sich aus dem in Kapitel 3 berechneten Optimalwert $X_{A,opt}$ und einem Korrekturwert zusammen. Die Korrektur erfolgt so, dass die Brennstoffzelle an der Grenze zum Wasserstoffmangel betrieben wird, d. h. dass der Indikator für Wasserstoffmangel gerade anspricht.

Abbildung 5.15 zeigt die Funktion der Umsatzregelung der Kathode anhand einer Simulation. Der Sollwert des Indikators wurde auf 0,05 festgelegt und entspricht

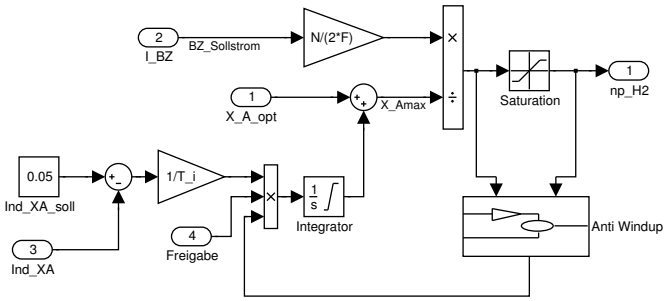


Abbildung 5.14: Umsatzregelung für die Anode

damit beginnendem Sauerstoffmangel (vgl. Abbildung 4.8). Bei t=60 min wurde die Brennstoffzelle und damit die Regelung freigegeben. Bei t=140 min wurde der Laststrom erhöht. Danach folgte eine kurze Abschaltung und ein erneuter Anlagenstart. In der Simulation wird der Sollwert im stationären Betrieb genau erreicht.

Experimentelle Ergebnisse der Umsatzregelung sind in Abbildung 5.16 enthalten. Das obere Diagramm zeigt den Soll- und Istwert. Auf ein Filter zur Glättung der Umsatzindikatoren konnte verzichtet werden, da der verwendete I-Regler bereits als Tiefpassfilter wirkt. Für die folgenden Diagramme wurde das Indikatorsignal geglättet, um eine deutlichere graphische Darstellung zu erhalten. Das mittlere Diagramm zeigt den Umsatz und das untere Diagramm den gemessenen Luftdurchfluss Q_{Luft}.

Bis t=120 min wurde die Brennstoffzelle gering belastet. Der Luftdurchfluss liegt dementsprechend bis auf zwei kurzzeitige Erhöhungen am unteren Limit. Die Umsatzregelung ist nur freigegeben, wenn der Luftdurchfluss über dem Mindestwert liegt. Ab t=120 min wurde der Strom in drei Stufen erhöht. Die Umsatzregelung ist ab diesem Zeitpunkt freigegeben.

Bei t=163 min wurden als Störgröße für einige Minuten vom Luftdurchfluss 10 L/min abgezogen. Abbildung 5.17 zeigt den entsprechenden Ausschnitt. Direkt nach dem Aufschalten der Störgröße steigt der Indikator bis auf 0,2 V an. Der Regler reduziert daraufhin die Stellgröße X_K. Nach ungefähr einer Minute ist die Störung ausgeregelt. Bei der Rücknahme der Störgröße sinkt der Indikator kurzzeitig bis auf Null ab. Die Ausregelung dauert wegen der Begrenzung des Indikators auf Null mit ungefähr zwei Minuten etwas länger.

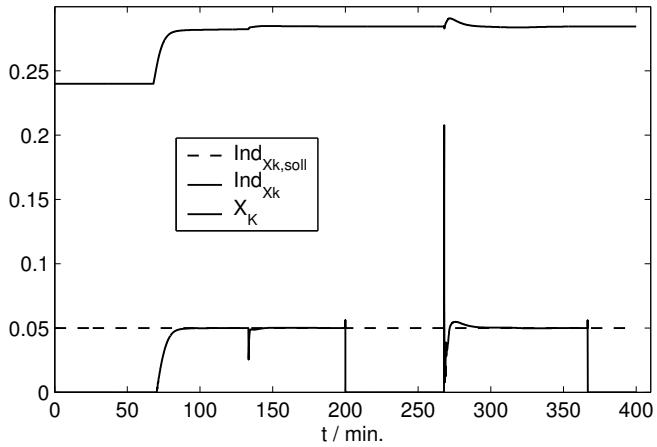


Abbildung 5.15: Umsatzregelung Kathode (Simulation)

5.3.2.5 Leistungsregelung

Durch die Leistungsregelung (vgl. 3.5) werden Abweichungen zwischen der geforderten Leistung $P_{el,soll}$ und der tatsächlich abgegebenen Leistung $P_{el,soll}$ korrigiert.

Abbildung 5.18 zeigt die Funktion der Leistungsregelung beim Anfahren mit $P_{el,soll} = 800\,\mathrm{W}$, einem Sollwertsprung auf 1100 W und einer Abschaltung und anschließendem Neustart.

Ausserdem ist in der Abbildung die jeweils geschätzte Startzeit durch eine gepunktete Linie gekennzeichnet. Der Schätzwert stimmt mit dem tatsächlichen Startzeitpunkt gut überein.

5.3.2.6 Implementierung

Die gezeigten Experimente wurden an der Laboranlage durchgeführt. Dazu wurde mit *Matlab Realtime Workshop* [63] aus dem Simulink-Modell der Steuerung ein C-Programm erstellt. Dieses Programm läuft auf dem zur Messwerterfassung eingesetzten PC. Messwerte werden von der SPS gelesen und Stellgrößen über die SPS ausgegeben. Das Interface zwischen Steuerung und SPS musste zusätzlich zum automatisch generierten Code erstellt werden.

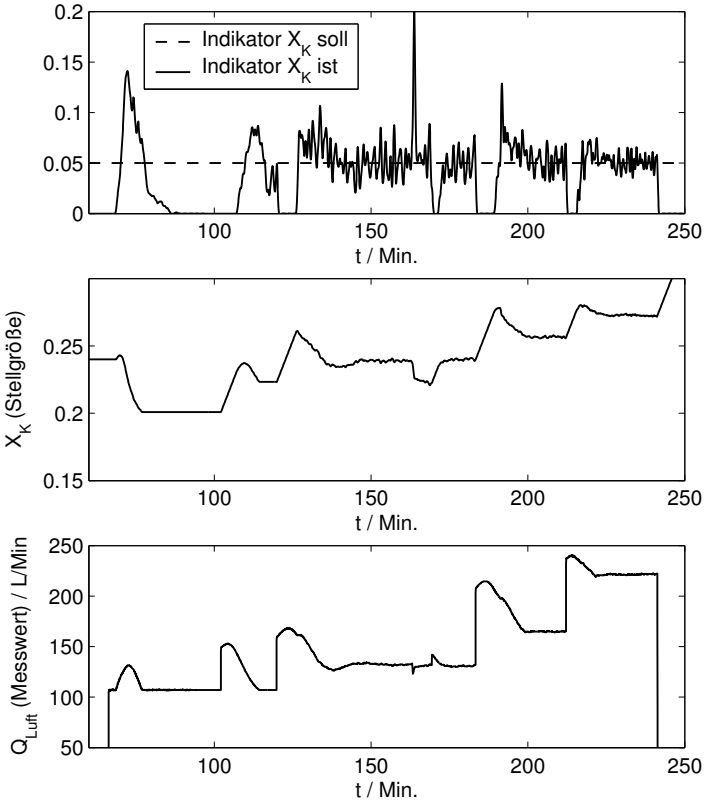


Abbildung 5.16: Umsatzregelung Kathode (Experiment)

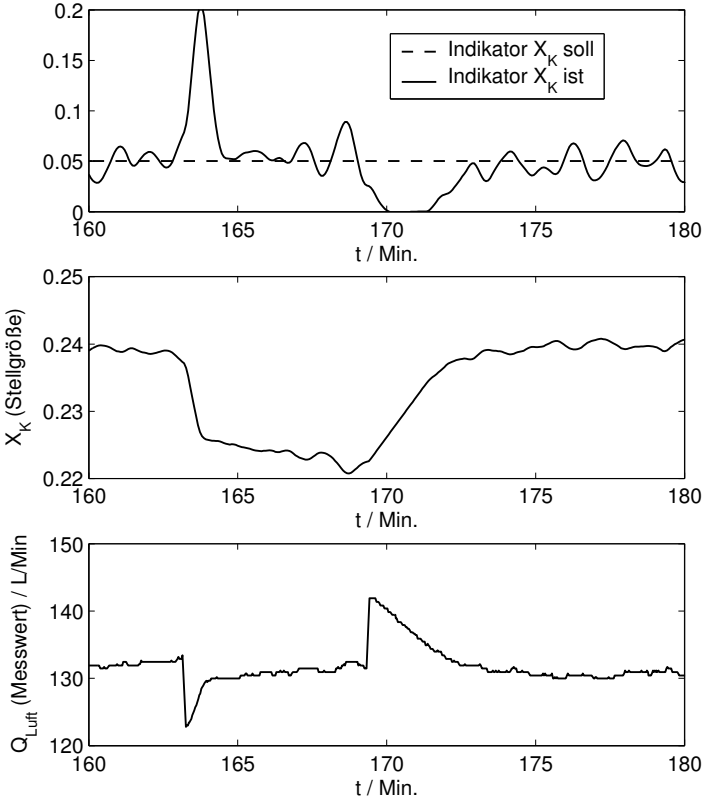


Abbildung 5.17: Umsatzregelung Kathode (Ausschnitt aus Abbildung 5.16)

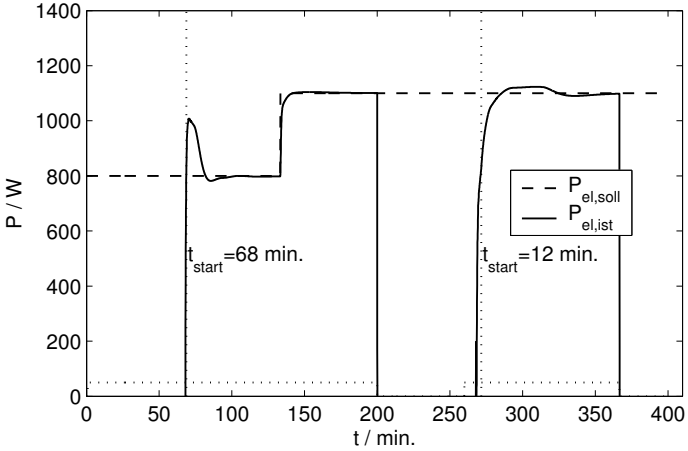


Abbildung 5.18: Leistungsregelung (Simulation): Bei niedriger Leistung tritt aufgrund von Stellgrößenbegrenzungen ein größeres Überschwingen auf.

5.4 Ergebnisbewertung

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse aus den vorigen Kapiteln zu einem Steuerungskonzept für die Gesamtanlage zusammengefasst. Zuerst werden unterlagerte Regelkreise für einzelne Teilsysteme beschrieben.

Die überlagerte Anlagensteuerung beinhaltet für den Anlagenstart eine Ablaufsteuerung. Im Vergleich zur bisherigen Realisierung ergibt sich durch die Integration der Modelle aus Kapitel 2 für die Prädiktion des Aufheizzeit und der Gasversorgung der Brennstoffzelle eine kürzere Anfahrzeit und ein niedrigerer Energieaufwand.

Im stationären Betrieb werden die Erkenntnisse aus Kapitel 3 zur Maximierung des Wirkungsgrades angewendet. Die dazu notwendigen Informationen über den Betriebszustand der Brennstoffzelle werden durch Auswertung von Unterschieden der Zellspannungen ermittelt (vgl. Kapitel 4).

Durch Simulation und anschliessende experimentelle Umsetzung wurde das Zusammenspiel dieser Teile im Steuerungskonzept verifiziert. Damit ist gezeigt, dass das vorgestellte Konzept mit guten Ergebnissen eingesetzt werden kann.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde im Jahr 2001 eine der ersten nichtkommerziellen Demonstrationsanlagen einer BZ-HEV in Betrieb genommen. In den folgenden Jahren wurden zahlreiche experimentelle und betriebliche Erfahrungen gesammelt, die sich in konstruktiven Umgestaltungen der Anlage niederschlugen. Aus der experimentellen Arbeit erwuchs die Notwendigkeit, das dynamische Verhalten der Brennstoffzellen-Anlage in einem mathematischen Modell abzubilden, um die thermischen und chemischen Prozesse detailliert analysieren zu können.

Das im Kapitel 2 entwickelte Modell beschreibt die BZ-HEV mittels raumdiskreter und zeitkontinuierlicher Differentialgleichungen in parametrischer Form. Daher lassen sich diese Vorgänge für verschiedene Anlagen-Konfigurationen und unter den verschiedensten Randbedingungen darstellen. Das Modell dient zur Optimierung des Systems selbst sowie zum Entwurf und zur Realisierung einer Regelungsarchitektur.

In Kapitel 3 wurden die Betriebseigenschaften zweier Anlagenkonfigurationen – eine identisch mit der vorhandenen Laboranlage, die zweite konstruktiv verbessert – unter dem Gesichtspunkt eines möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrades analysiert. Daraus ergibt sich, dass ein hoher Wirkungsgrad durch den Betrieb der Brennstoffzelle mit möglichst geringer Gasversorgung erzielt wird. Zur Umsetzung dieses Ergebnisses wird ein Regelungskonzept vorgeschlagen, für welches ein Sensor für den Gasbedarf der Brennstoffzelle benötigt wird.

Diesen Sensor stellt die Brennstoffzelle selbst dar. In Kapitel 4 wird das individuelle, aber reproduzierbare Verhalten der einzelnen Zellen bei unterschiedlichen Betriebsfällen, u. a. Sauerstoff- und Wasserstoffmangel, dargestellt. Durch Auswertung dieser Zellspannungs-Muster kann der Betriebszustand der Anlage beobachtet werden.

In Kapitel 5 wurde eine Regelungsarchitektur entwickelt, in welcher die vorstehenden Ergebnisse zusammengeführt werden. Diese besteht aus unterlagerten Regelkreisen für die Subsysteme und einem übergeordneten Systemregler, der Sollwerte für die Subsysteme generiert. Der Systemregler stellt einen möglichst wirkungsgradgünstigen Betrieb bei unterschiedlichen Lastfällen sicher.

A Weitere Anwendungen des Anlagenmodells

A.1 Verkürzung der Anfahrzeit durch einen Wasserstoff-Speicher

Die Anfahrzeit wird wesentlich durch die Aufheizzeit der Gasaufbereitung bestimmt und liegt bei heutigen Anlagen im Bereich einer halben bis einer Stunde. Falls die Anlage zuvor in Betrieb war, ist die Anfahrzeit zwar kürzer, aber ein kurzfristiger Leistungsbedarf kann dennoch nicht abgedeckt werden. Eine Möglichkeit zum schnelleren Start der Anlage ist die Integration eines Wasserstoffspeichers nach der Gasaufbereitung. Dieser Speicher liefert während der Aufheizzeit der Gasaufbereitung Wasserstoff. Im späteren Betrieb wird er wieder befüllt.

Für diese Anwendung kommen Druck- oder Metallhydridspeicher in Frage. Neben dem eigentlichen Speicher sind zumindest ein Kompressor zum Beladen und ein Durchflussregler zum Entladen erforderlich. Ein Unterschied zwischen Drucktank und Metallhydridspeicher ist, dass letzterer nur Wasserstoff speichern kann. Beim Laden bedeutet dies, dass Wasserstoff entweder vor dem Speicher abgetrennt oder Reformat durch den Speicher geleitet werden muss. Beim Entladen erhält die Brennstoffzelle reinen Wasserstoff und kann dann evtl. günstiger als mit Reformat betrieben werden. Auf Einzelheiten der Anlagentechnik für beide Speicherverfahren wird hier nicht weiter eingegangen, sondern die Realisierbarkeit basierend auf dem benötigten Speichervolumen abgeschätzt.

Dazu wird von den Zieldaten aus Tabelle 1.1 ausgegangen, also einer Anlagenleistung von 2 kW und einer Anfahrzeit von 15 Minuten. Für den Wasserstoffverbrauch ist die elektrische Leistung der Brennstoffzelle und nicht der Anlage entscheidend. Analog zu den Ergebnissen aus Abschnitt 3 kann bei einer Anlagenleistung von 2 kW von einer Brennstoffzellen-Leistung von 2,4 kW ausgegangen werden. Bei angenommenen 0,6 V Zellspannung und 80 % Umsatz ergibt sich ein Wasserstoffdurchfluss von [2]:

$$\dot{n}_{\mathrm{H_2}} = \frac{P_{BZ}}{2 \cdot X_A \cdot U_{EZ} \cdot F} = \frac{2400\,\mathrm{W}}{2 \cdot 0{,}8 \cdot 0{,}6\,\mathrm{V} \cdot 96485\,\mathrm{C/mol}} = 0{,}0259\,\mathrm{mol/s} = 37{,}4\,\mathrm{L/min} \tag{A.1}$$

Für den Zeitraum von 15 Minuten sind also $15 \cdot 37,4 = 561$ L Wasserstoff erforderlich. Dieser Wert entspricht, ohne Sicherheitsfaktor, dem benötigten Speichervolumen eines Metallhydridspeichers (falls „dead-end"-Betrieb möglich ist, entsprechend weniger). Zur Abschätzung der Eignung eines Metallhydridspeichers sind im Folgenden Daten eines kommerziell erhältlichen 500 L Speichers aufgeführt [64]:

Gewicht	5 kg
Abmessungen	380 mm Länge, 56 mm Durchmesser
Entladedruck	5 bar
Flußrate	7 NL/min
Ladezeit	<=30 min

Diesem Speicher kann nur ein Fünftel des benötigten Durchflusses entnommen werden. Die anderen Daten (Abmessungen, Druck) lassen diese Speichertechnologie dennoch prinzipiell geeignet erscheinen.

Beim Drucktank wird Reformat gespeichert. Bei einer angenommenen H_2-Konzentration von 70 % sind $561\,\mathrm{L}/0,7 = 801$ L Gas zu speichern. Standard bei Industriegasen sind Druckgasflaschen mit 200 bar Druck und 10 L oder 50 L Behältervolumen. Mit der kleineren Gasflasche können 2000 L gespeichert werden. Dies wäre ausreichend, allerdings ist für 200 bar Druck eine aufwendige Kompressoranlage erforderlich, die in keinem Verhältnis zur Anlagengröße stehen würde. Andererseits wäre bei nur 5 bar Druck (dies entspricht dem Druckniveau des Metallhydridspeichers) ein Behältervolumen von 160 L erforderlich.

Zusammengefasst erscheint die Zwischenspeicherung von Wasserstoff am ehesten mit Metallhydridspeichern realisierbar. Bei den heute erreichbaren Anfahrzeiten im Bereich von einer halben bis einer Stunde und unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors sind allerdings entsprechend größere Speicher erforderlich.

Letztendlich sind die erhöhten Kosten für einen Wasserstoffzwischenspeicher dem wirtschaftlichen Vorteil aus einer kürzeren Anfahrzeit gegenüberzustellen.

A.2 Wasserbilanz

Die Wasserbilanz der state-of-the-art-Anlage wird zuerst mit einem vereinfachten Modell abgeschätzt. Anschliessend werden diese Ergebnisse mit Simulationsrechnungen des komplexeren Simulink-Modells verglichen.

Die Berechnung geht von der Brennstoffzelle aus und bezieht sich auf das bei der Reaktion gebildete Wasser $\dot{n}_{H_2O,BZ}$. Zuerst wird die zur Wasserstofferzeugung benötigte Wassermenge berechnet:

- mit dem Umsatz X_A ergibt sich der Wasserstoffdurchfluss in die Brennstoffzelle zu $\dot{n}_{H_2,Ref} = \dot{n}_{H_2,BZ}/X_A$, $\dot{n}_{H_2,BZ} = \dot{n}_{H_2O,BZ}$
- In der Gasaufbereitung entstehen aus einem Molekül Wasser (und 1/2 Molekül Methan) zwei Moleküle Wasserstoff, der Wasserverbrauch beträgt also $\dot{n}_{H_2O,Ref} = 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2,Ref}$ bzw.

$$\dot{n}_{H_2O,Ref} = 0,5/X_A \cdot \dot{n}_{H_2O,BZ} \tag{A.2}$$

  Dies gilt unter der Annahme, dass überschüssiges Wasser nach dem NT-Shift entfernt wird. Das S/C-Verhältnis ist in diesem Fall belanglos.

Nach der Brennstoffzelle wird das Produktwasser soweit möglich auskondensiert:

- in der Brennstoffzelle werden $\dot{n}_{O_2,BZ} = 0,5 \cdot \dot{n}_{H_2O,BZ}$ Sauerstoff verbraucht
- mit dem Umsatz X_K ergibt sich ein Sauerstoffbedarf von $\dot{n}_{O_2,ein} = 1/X_K \cdot \dot{n}_{O_2,BZ}$
- dazu kommt $\dot{n}_{N_2,ein} = 79/21 \cdot \dot{n}_{O_2,ein}$ Stickstoff
- der Durchfluss am Ausgang der Brennstoffzelle beträgt $\dot{n}_{O_2,aus} = \dot{n}_{O_2,ein} - \dot{n}_{O_2,BZ}$, $\dot{n}_{N_2,aus} = \dot{n}_{N_2,ein}$ und $\dot{n}_{H_2O,aus} = \dot{n}_{H_2O,BZ}$
- Im Kathodenabgas kann als Dampf maximal die folgende, von der Rücklauftemperatur des Heizkreislaufs T_K abhängende Wassermenge enthalten sein: $\dot{n}_{H_2O,aus,max} = (\dot{n}_{O_2,aus} + \dot{n}_{N_2,aus}) \frac{p_s(T_K)}{p - p_s(T_K)}$ (p: Gasdruck, p_s: Sättigungsdruck). Der Rest fällt als Kondensat an.
- Die Kondensatmenge beträgt $\dot{n}_{H_2O,K} = \max(0, \dot{n}_{H_2O,aus} - \dot{n}_{H_2O,aus,max})$, bzw.

$$\dot{n}_{H_2O,K} = \max\left(0; \quad \left(1,5 - \frac{2,38}{X_K}\right) \dot{n}_{H_2O,BZ} \frac{p_s(T_K)}{p - p_s(T_K)}\right) \tag{A.3}$$

Für die Wasserbilanz ergibt sich:

$$\dot{n}_{H_2O,netto} = \dot{n}_{H_2O,K} - \dot{n}_{H_2O,Ref} \tag{A.4}$$

Positive Werte bedeuten, dass Wasser produziert wird. In diesem Modell haben die drei Parameter X_A, X_K und T_K Einfluss auf die Wasserbilanz.

Damit wurde der Wasserverbrauch einer 2 kW-Anlage für ein Jahr mit 4000 Volllaststunden berechnet. Mit den bereits zuvor (siehe A.1) angegebenen Daten ergibt sich

$$\dot{n}_{H_2O,BZ} = \frac{P_{BZ}}{2 \cdot U_{EZ} \cdot F} = \frac{2400\,\mathrm{W}}{2 \cdot 0,6\,\mathrm{V} \cdot 96485\,\mathrm{C/mol}} = 0,0207\,\mathrm{mol/s} = 0,022\,\mathrm{L/min} \tag{A.5}$$

Diese Abschätzung beruht auf folgenden Vereinfachungen:

- Nach dem NT-Shift wird das Reformat abgekühlt und Wasserdampf vollständig kondensiert. Das Kondensat fließt wieder in den Vorratsbehälter.
- Der PROX-Reaktor, d. h. die Wasserbildung und der Wasserstoffverbrauch in diesem, sind nicht berücksichtigt.
- Die Befeuchter sind nicht enthalten, d. h. Luft und Reformat strömen trocken in die Brennstoffzelle.
- Das Anodenabgas ist trocken, anodenseitig geht also kein Wasser verloren.
- Der „drag“-Effekt (vgl. Abschnitt 2.4) wurde nicht berücksichtigt.

Eine genauere Berechnung ist mit dem Simulinkmodell des state-of-the-art-Modells möglich. Dieses berücksichtigt auch die oben genannten Effekte. Abbildung A.1 zeigt die Wasserbilanz für das state-of-the-art-Modell mit und ohne Befeuchtung im Vergleich mit dem beschriebenen einfachen Modell.

Bei gleicher Rücklauftemperatur ergibt sich mit dem state-of-the-art-Modell ein höherer Wasserverbrauch. Eine positive Wasserbilanz tritt nur bei sehr niedrigen Rücklauftemperaturen auf.

Bis zu 50 °C Rücklauftemperatur hat die Befeuchtung praktisch keinen Einfluss. Darüber tritt mit Befeuchtung ein steigender Wasserverbrauch auf, insbesondere da zunehmend Wasser mit dem Anodenabgas verloren geht.

Praktisch relevant sind höhere Rücklauftemperaturen. Der jährliche Wasserverbrauch kann dann bei 2 kW Anlagenleistung bis zu 4000 L betragen, bzw. bis zu 0,5 L/kWh. Da entsalztes Wasser benötigt wird, muss in der Wasserzuleitung ein entsprechendes Entsalzungsfilter installiert sein. Problematisch dabei ist dessen begrenzte Standzeit. Bei handelsüblichen Filtern liegt die Kapazität bei einigen Kubikmetern, d. h. sie sind einmal oder sogar mehrmals jährlich auszutauschen.

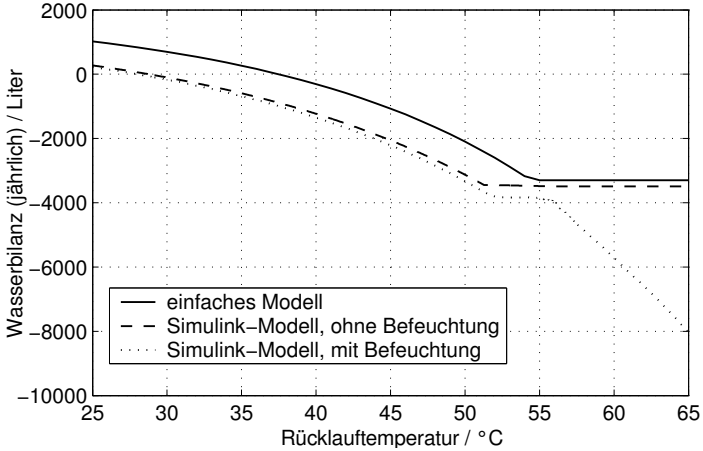


Abbildung A.1: Wasserbilanz bei 2 kW elektrischer Leistung, Vergleich einfaches Modell mit Simulink-Modell (Umsatz Anode 80 %, Kathode 50 %)

B Modellparameter

Tabelle B.1: Verdichter

Symbol	Wert	Bedeutung
p_e	1,02 bar	Eingangsdruck
T_e	293 K	Eingangstemperatur
κ	1,32	Isentropenkoeffizient (Methan)
c_p	$35\,\mathrm{J/(mol \cdot K)}$	Wärmekapazität (Methan)
η_V	0,45	Gesamtwirkungsgrad
V_h	$1.1 \cdot 10^{-5}$ m^3	Hubvolumen

Tabelle B.2: Entschwefelung

Symbol	Wert	Bedeutung
m	10 kg	Behältermasse, (geschätzt)
c	$0.5 \cdot 10^3$ J/(kg · K)	spez. Wärmekapazität (Stahl)
V	$3 \cdot 10^{-3}$ m^3	Volumen
y_0	100 % CH_4	Anfangszusammensetzung
w	108 bar/(mol/s)	Strömungswiderstand
k	1 W/K	Wärmeübergang Umgebung

Tabelle B.3: Dosierpumpe

Symbol	Wert	Bedeutung
k	$9,2 \cdot 10^{-7}\,(\mathrm{m^3/s})/\mathrm{bar}$	Strömungswiderstand
V_0	$0,3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^3}$	Volumen Windkessel
p_0	1 bar	Druck im Windkessel (leer)

Tabelle B.4: Reformer

Symbol	theoretisch berechnet	experimentell	Einheit
C_W	$9.2 \cdot 10^3$	$7.27 \cdot 10^3$	J/K
C_B	$0.56 \cdot 10^3$	$0.22 \cdot 10^3$	J/K
C_E	$9.35 \cdot 10^3$	$5.42 \cdot 10^3$	J/K
C_G	$3.5 \cdot 10^3$	$2.44 \cdot 10^3$	J/K
C_R	$4.65 \cdot 10^3$	$3.61 \cdot 10^3$	J/K
v_0	-	$-2.46 \cdot 10^{-4}$	mol/s
v_1	-	$4.10 \cdot 10^{-3}$	mol/(s·V)
λ	-	1.7	-
k_{BR}	$(0.78 \ldots 2.2) \cdot 10^{-9}$	$1.32 \cdot 10^{-9}$	W/K^4
k_{BG}	$0.83 \ldots 2.8$	4.50	W/K
k_{GW}	$0.77 \ldots 2.3$	5.16	W/K
k_{EA}	$0.11 \ldots 2.7$	0.439	W/K
k_{RE}	$1.1 \ldots 4.3$	16.3	W/K
k_{WA}	$0.32 \ldots 6.4$	1.16	W/K
k_{FB}	10	16.1	W/K
k_{FG}	0.5	0.30	-

Tabelle B.5: Shift-Reaktoren (Werte für den NT-Shift sind nur angegeben, falls sie sich vom HT-Shift unterscheiden.)

Symbol	Wert HT-Shift	Wert NT-Shift	Bedeutung
m	7		Elemente in axialer Richtung
n	4		Elemente in radialer Richtung
$m_{K,1}$	3	3	erste Zeile der Kühlwendel
$m_{K,2}$	4	4	letzte Zeile der Kühlwendel
n_K	3	1	Spalte mit Kühlwendel
sel	1	0	Auswahl der Strömungsrichtung
P_H	1,26 kW	0,70 kW	Leistung Heizband
d_W	0,18 m		Reaktordurchmesser
h_W	0,28 m		Reaktorhöhe
s_W	0,003 m		Wandstärke Mantel
s_B	0,01 m		Wandstärke Boden
s_D	0,01 m		Wandstärke Deckel
c_W	500 J/(kg·K)		Wärmekapazität Stahl
Λ_W	$30\,\mathrm{W/(K\cdot m)}$		Wärmeleitfähigkeit Stahl
T_S	393 K		Siedetemperatur Kühlwasser
c_S	$1040\,\mathrm{kJ/(m^3\cdot K)}$		Wärmekapazität Schüttung
C_r	250 J/K		Wärmekapazität Verbindungsrohr
k_{p1}	-4,37		Konstante chem. Gleichgewicht
k_{p2}	4604 K		Konstante chem. Gleichgewicht
k_{WU}	0,033 W/K	0,05 W/K	Wärmeübergang Wand/Umgebung
k_{DU}	0,185 W/K	0,4 W/K	Wärmeübergang Deckel/Umgebung
k_{BU}	0,301 W/K	0,1 W/K	Wärmeübergang Boden/Umgebung
Λ_S	$0{,}504\mathrm{W/(K\cdot m)}$	$0{,}65\,\mathrm{W/(K\cdot m)}$	Wärmeleitfähigkeit Schüttung
$\dot{n}_K$	0,002 mol/s	0,0007 mol/s	Durchfluss Kühlwasser
k_{BS}	0,361	0,201	Wärmeübergang Schüttung/Boden
k_{WS}	1	1	Wärmeübergang Schüttung/Wand
k_{DS}	0,111	2,76	Wärmeübergang Schüttung/Deckel
k_{RU}	0,404 W/K	0,2 W/K	Wärmeübergang Rohr/Umgebung
k_{r1}	21	23	Konstante Reaktionskinetik
k_{r2}	9000 K	6600 K	Konstante Reaktionskinetik

Tabelle B.6: Gaskühler (die Parameter von W4 nach dem NT-Shift und W5 nach dem Stack sind identisch)

Symbol	Wert	Bedeutung
C	$5 \cdot 10^3\,\mathrm{J/(kg \cdot K)}$	Wärmekapazität des gefüllten Wärmetauschers
k_U	$1\,\mathrm{W/K}$	Wärmeübergangsfaktor zur Umgebung (geschätzt)

Tabelle B.7: Druckregler

Symbol	Wert	Bedeutung
p_{soll}	2,3 bar	Solldruck
w	5,38 bar/(mol/s)	Strömungswiderstand
V	$0{,}02\,\mathrm{m^3}$	Speichervolumen

Tabelle B.8: PROX-Reaktor

Symbol	Wert	Bedeutung
C	$13{,}4 \cdot 10^3\,\mathrm{J/K}$	Wärmekapazität (10 kg Stahl und 2 l Wasser)
k_U	$10\,\mathrm{W/K}$	Wärmeübergangsfaktor zur Umgebung
$k_{r,20}$	$2{,}5 \cdot 10^8$ 1/s	Konstante Reaktionskinetik
$k_{r,10}$	$2{,}422 \cdot 10^3\,\mathrm{mol/s^2}$	Konstante Reaktionskinetik
$E_{a,2}$	$56{,}5 \cdot 10^3$ J/mol	Konstante Reaktionskinetik
$E_{a,1}$	0	Konstante Reaktionskinetik
V	$1 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^3}$	Reaktorvolumen

Tabelle B.9: Durchflussregler

Symbol	Wert	Bedeutung
p_e	p_U	Eingangsdruck
T_e	T_U	Eingangstemperatur
n	1,4	Isentropenkoeffizient (Luft)
η	0,5	Gesamtwirkungsgrad
T_E	10 s	Zeitkonstante Regelkreis

Tabelle B.10: Befeuchter

Symbol	Wert	Bedeutung
m	10 kg	Behältermasse
k_U	1 W/K	Wärmeübergangsfaktor Umgebung
P_H	30 W (Anode) 60 W (Kathode)	Heizleistung
k_v	$1.7 \cdot 10^{-5}$ (m^3/s)/V	Konstante Proportionalventil
Q_{max}	$1.7 \cdot 10^{-5}$ m^3/s	max. Wasserdurchfluss

Tabelle B.11: Brennstoffzelle

Symbol	Wert	Bedeutung
m_{BZ}	51 kg	Masse
c_{BZ}	710 J/(kg · K)	spez. Wärmekapazität
k_U	5 W/K	Wärmeverluste
N	40	Anzahl Zellen
U_{BZrev}	1,229 V	theoretische Leerlaufspannung
$k_{U0,1}$	-50	Parameter Leerlaufspannung
$k_{U0,2}$	-0,02	Parameter Leerlaufspannung
I_0	4 mA/cm^2	interner Strom
A_M	560 cm^2	Membranfläche
$I_{P0,K}$	0,04 mA/cm^2	Austauschstromdichte Kathode
A_K	0,06 V	Parameter Aktivierungsüberspannung Kathode
A_A	0,3 V	Parameter Aktivierungsüberspannung Anode
k_1	0,01 A	Parameter Aktivierungsüberspannung Anode
k_2	60	Parameter Aktivierungsüberspannung Anode
T_E	200 s	Zeitkonstante CO-Vergiftung
R_M	0,15 Ω/cm^2	Membranwiderstand
B	0,05 V	Parameter Diffusionsüberspannung
I_{d0}	0,9 A/cm^2	Parameter Diffusionsüberspannung
$X_{A,max}$	0,5	maximaler Umsatz Anode
$k_{X,A}$	5 V	Parameter Umsatzbegrenzung Anode
$X_{K,max}$	0,16	maximaler Umsatz Kathode
$k_{X,K}$	5 V	Parameter Umsatzbegrenzung Kathode
w_A	7,23 bar/(mol/s)	Strömungswiderstand Anode
w_K	1,98 bar/(mol/s)	Strömungswiderstand Kathode
α	1	Parameter für „drag“

Tabelle B.12: Wechselrichter

Symbol	Wert	Bedeutung
U_{min}	12 V	Mindestspannung
T_E	10 s	Ersatzzeitkonstante des Stromregelkreises
η_{WR}	0,9	Wirkungsgrad

Tabelle B.13: Restgasbrenner

Symbol	Wert	Bedeutung
C	8400 J/K	Wärmekapazität
η	0,9	Wirkungsgrad
k_U	2 W/K	Wärmeverluste
w	4 bar/(mol/s)	Strömungswiderstand

Tabelle B.14: Parameter Beobachter Reformer (Teil 1)

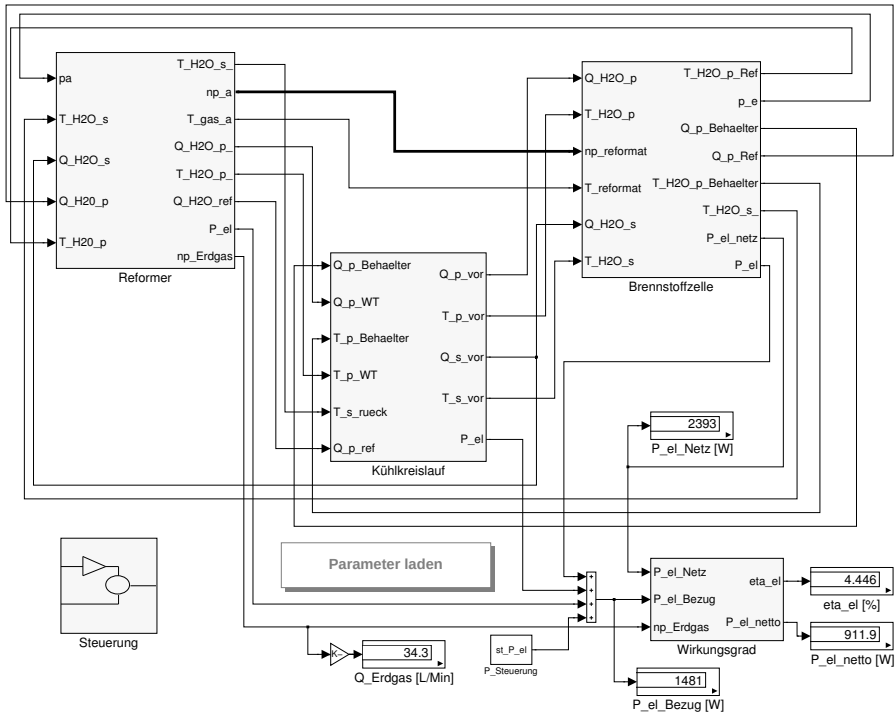
$$
\begin{aligned}
A_1 &= \begin{bmatrix} -0.0008691 & 0 & 0 & 0 & 0.0007095 \\ 0 & -0.02109 & 0 & 0.0006209 & 0.02047 \\ 0 & 0 & -0.003085 & 0.003004 & 0 \\ 0 & 0.00003782 & 0.004511 & -0.004549 & 0 \\ 0.002110 & 0.001840 & 0 & 0 & -0.003950 \end{bmatrix} \\
B_1 &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.000000006836 & 0 \\ 0 & -57.12 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
C_1 &= \begin{bmatrix} 0 & 1.0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
u_{0,1} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
x_{0,1} &= \begin{bmatrix} 295.0 & 295.0 & 295.0 & 295.0 & 295.0 \end{bmatrix} \\
y_{0,1} &= 295.0 \\
H_1 &= \begin{bmatrix} 0.02111 \\ 0.02975 \\ 0.003520 \\ 0.003856 \\ 0.02774 \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

Tabelle B.15: Parameter Beobachter Reformer (Teil 2)

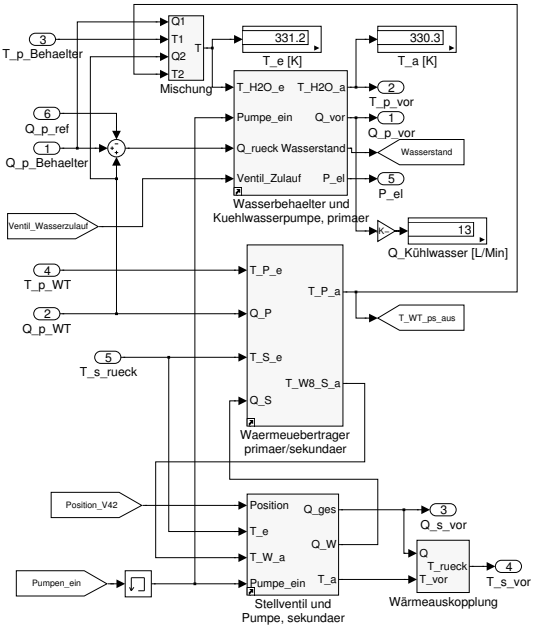
$$
\begin{aligned}
A_2 &= \begin{bmatrix} -0.001606 & 0 & 0 & 0 & 0.0007095 \\ 0.02440 & -0.08375 & 0 & 0.01548 & 0.02047 \\ 0 & 0 & -0.004471 & 0.003994 & 0 \\ 0 & 0.003408 & 0.005105 & -0.01048 & 0.0004457 \\ 0.002110 & 0.002497 & 0 & 0 & -0.004607 \end{bmatrix} \\
B_2 &= \begin{bmatrix} -0.09066 & 0 & 0 \\ 2.445 & 0 & 0 \\ 0.06160 & -2.481 & -9.979 \\ 0.4326 & -15.76 & -6.379 \\ 0.2363 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
C_2 &= \begin{bmatrix} 0 & 1.0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
u_{0,2} &= \begin{bmatrix} 2.316 & 0.01488 & 0.05208 \end{bmatrix} \\
x_{0,2} &= \begin{bmatrix} 587.3 & 1173.0 & 714.9 & 862.8 & 956.7 \end{bmatrix} \\
y_{0,2} &= 1173.0 \\
H_2 &= \begin{bmatrix} 0.02476 \\ 0.01675 \\ 0.003355 \\ 0.007178 \\ 0.01600 \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

C Laboranlage

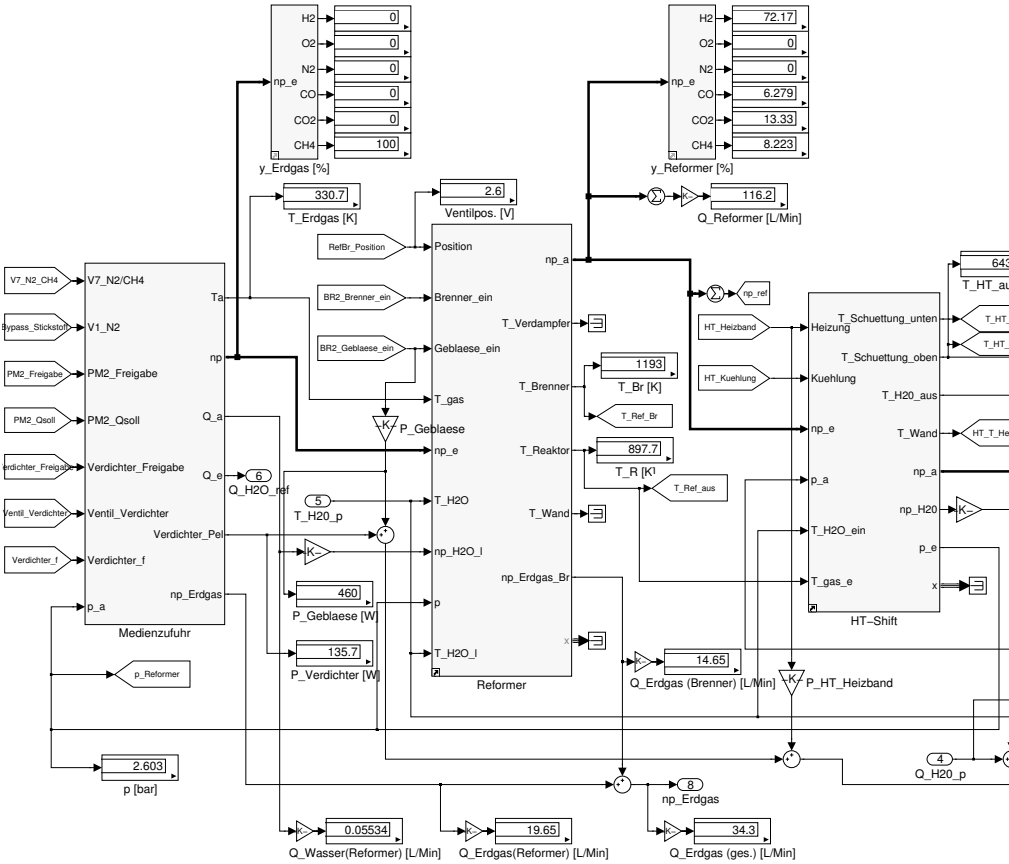
C.1 Simulink-Modell



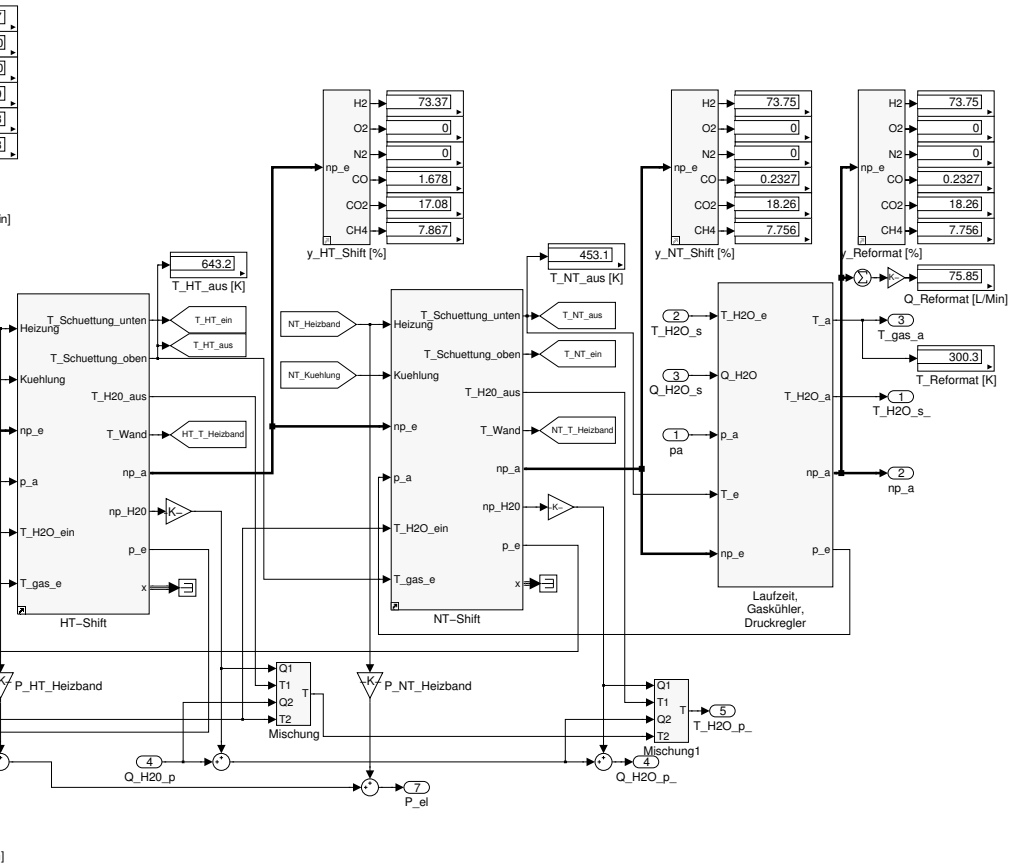
Gesamtmodell mit Steuerung. Die Teilsysteme „Reformer“, „Brennstoffzelle“ und „Kühlkreislauf“ folgen auf den nächsten Seiten.

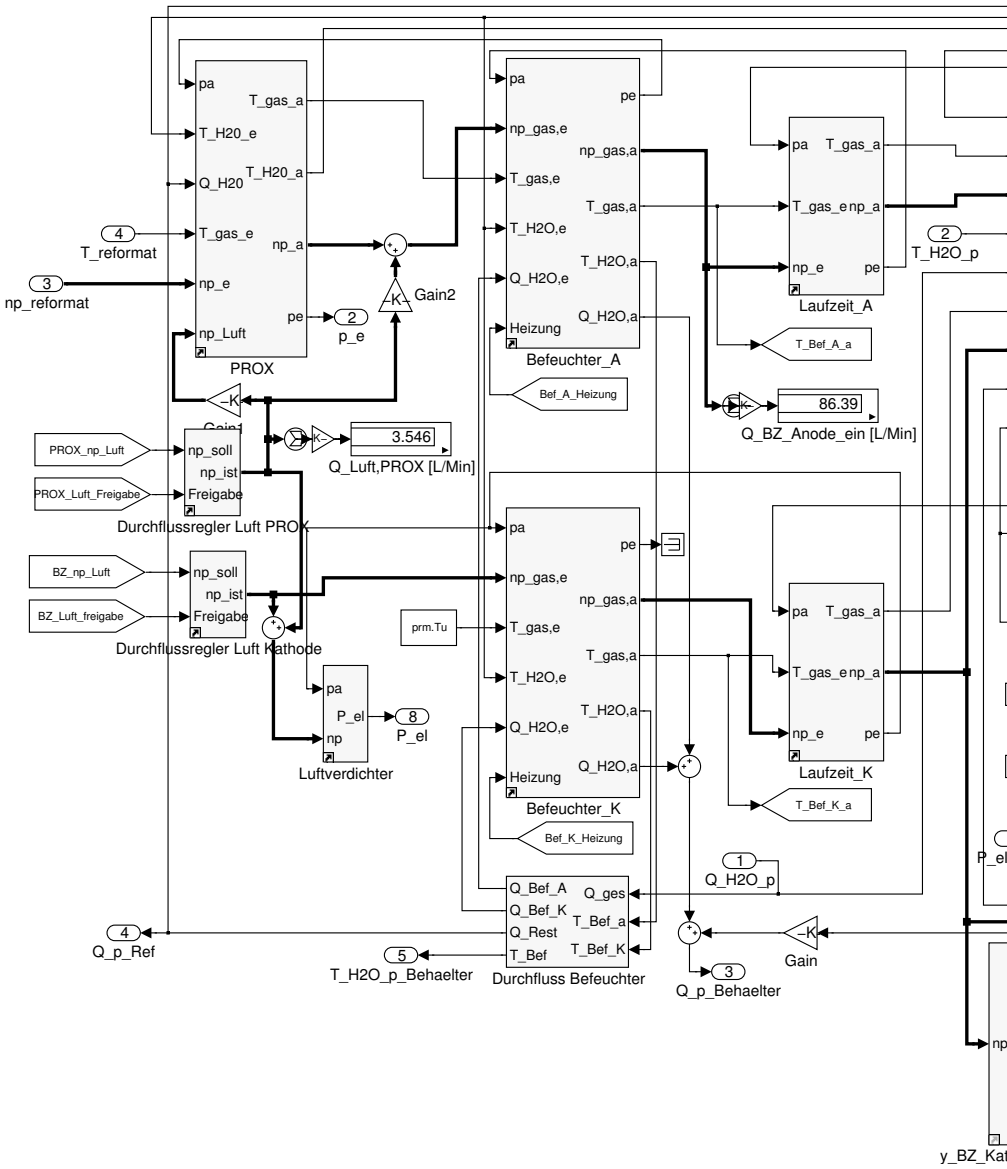


Teilsystem „Kühlkreislauf“

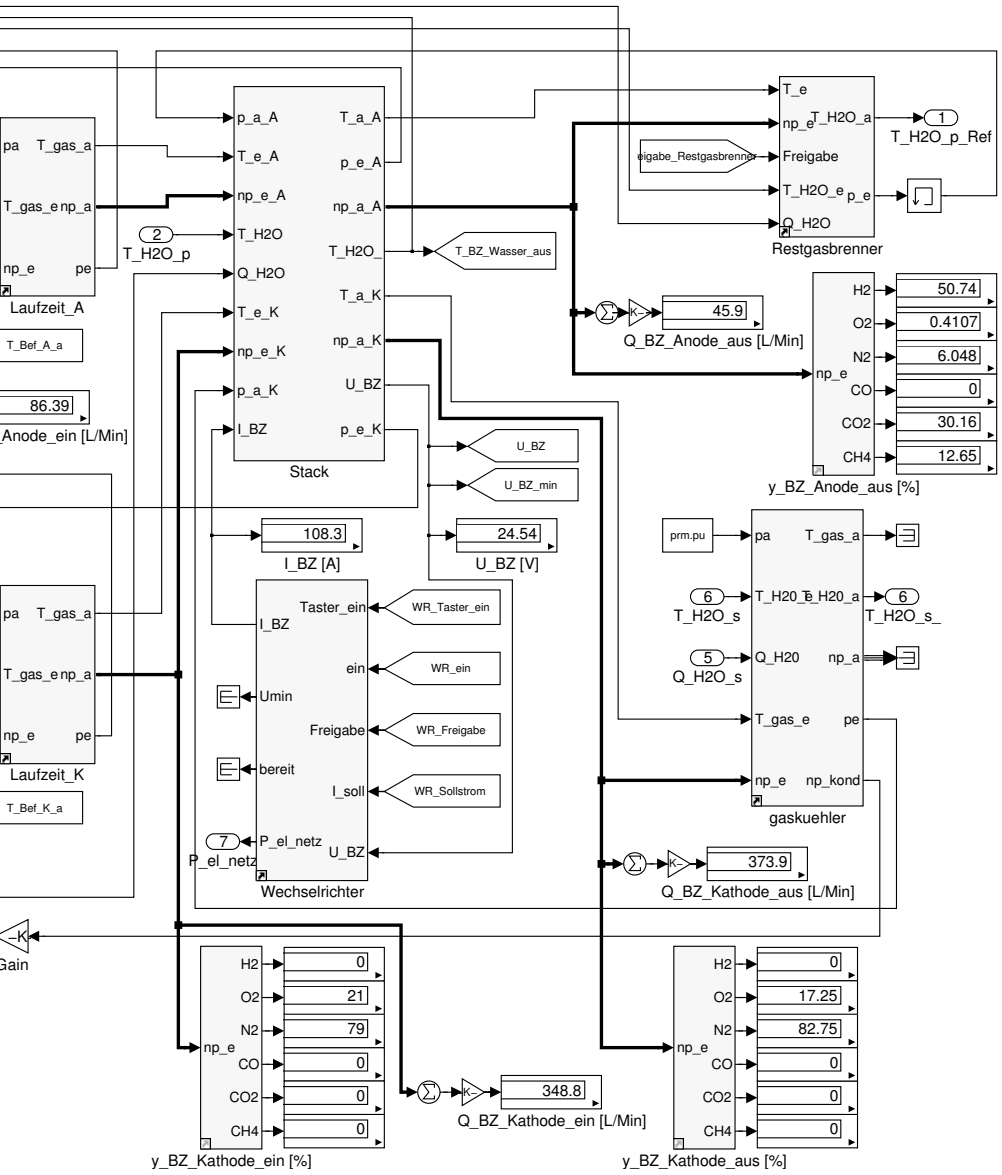


Teilsystem „Reformer“


H2
O2
N2
np_e
CO
CO2
CH4
73.37
0
0
1.678
17.08
7.867
y_HT_Shift [%]
643.2
T_HT_aus [K]
453.1
T_NT_aus [K]
73.75
0
0
0.2327
18.26
7.756
y_NT_Shift [%]
y_Reformat [%]
75.85
Q_Reformat [L/Min]
300.3
T_Reformat [K]
T_Schuettung_unten
T_Schuettung_oben
Heizung
Kuehlung
T_H20_aus
np_e
T_Wand
np_a
np_H20
T_H2O_ein
p_e
T_gas_e
x
T_HT_ein
T_HT_aus
HT_T_Heizband
HT−Shift
NT_Heizband
NT_Kuehlung
T_NT_aus
T_NT_ein
NT_T_Heizband
NT−Shift
T_H2O_e
Q_H2O
p_a
T_e
T_a
T_H2O_a
T_H2O_s
Q_H2O_s
pa
T_H2O_s_
T_gas_a
np_a
Laufzeit,
Gaskühler,
Druckregler
P_HT_Heizband
P_NT_Heizband
Q1
T1
Q2
T2
T
Mischung
Mischung1
T_H2O_p_
Q_H20_p
Q_H2O_p_
P_el



Teilsystem „Brennstoffzelle“


p_a_A
T_e_A
np_e_A
T_H2O
Q_H2O
T_e_K
np_e_K
p_a_K
I_BZ
T_a_A
p_e_A
np_a_A
T_H2O_
T_a_K
np_a_K
U_BZ
p_e_K
Stack
2
T_H2O_p
T_BZ_Wasser_aus
T_e
np_e
T_H2O_a
Freigabe
T_H2O_e
p_e
Q_H2O
Restgasbrenner
1
T_H2O_p_Ref
eigabe_Restgasbrenner
45.9
Q_BZ_Anode_aus [L/Min]
H2
O2
N2
np_e
CO
CO2
CH4
50.74
0.4107
6.048
0
30.16
12.65
y_BZ_Anode_aus [%]
pa
T_gas_a
T_gas_e
np_a
np_e
pe
Laufzeit_A
T_Bef_A_a
86.39
_Anode_ein [L/Min]
U_BZ
U_BZ_min
108.3
I_BZ [A]
24.54
U_BZ [V]
prm.pu
6
T_H2O_s
T_H20_e
T_H2O_s_
5
Q_H2O_s
Q_H2O
np_a
T_gas_e
pe
np_e
np_kond
gaskuehler
Taster_ein
I_BZ
ein
Umin
Freigabe
bereit
I_soll
P_el_netz
U_BZ
WR_Taster_ein
WR_ein
WR_Freigabe
WR_Sollstrom
7
P_el_netz
Wechselrichter
373.9
Q_BZ_Kathode_aus [L/Min]
Laufzeit_K
T_Bef_K_a
Gain
0
21
79
0
0
0
y_BZ_Kathode_ein [%]
348.8
Q_BZ_Kathode_ein [L/Min]
0
17.25
82.75
0
0
0
y_BZ_Kathode_aus [%]

C.2 Aufbau der Anlage

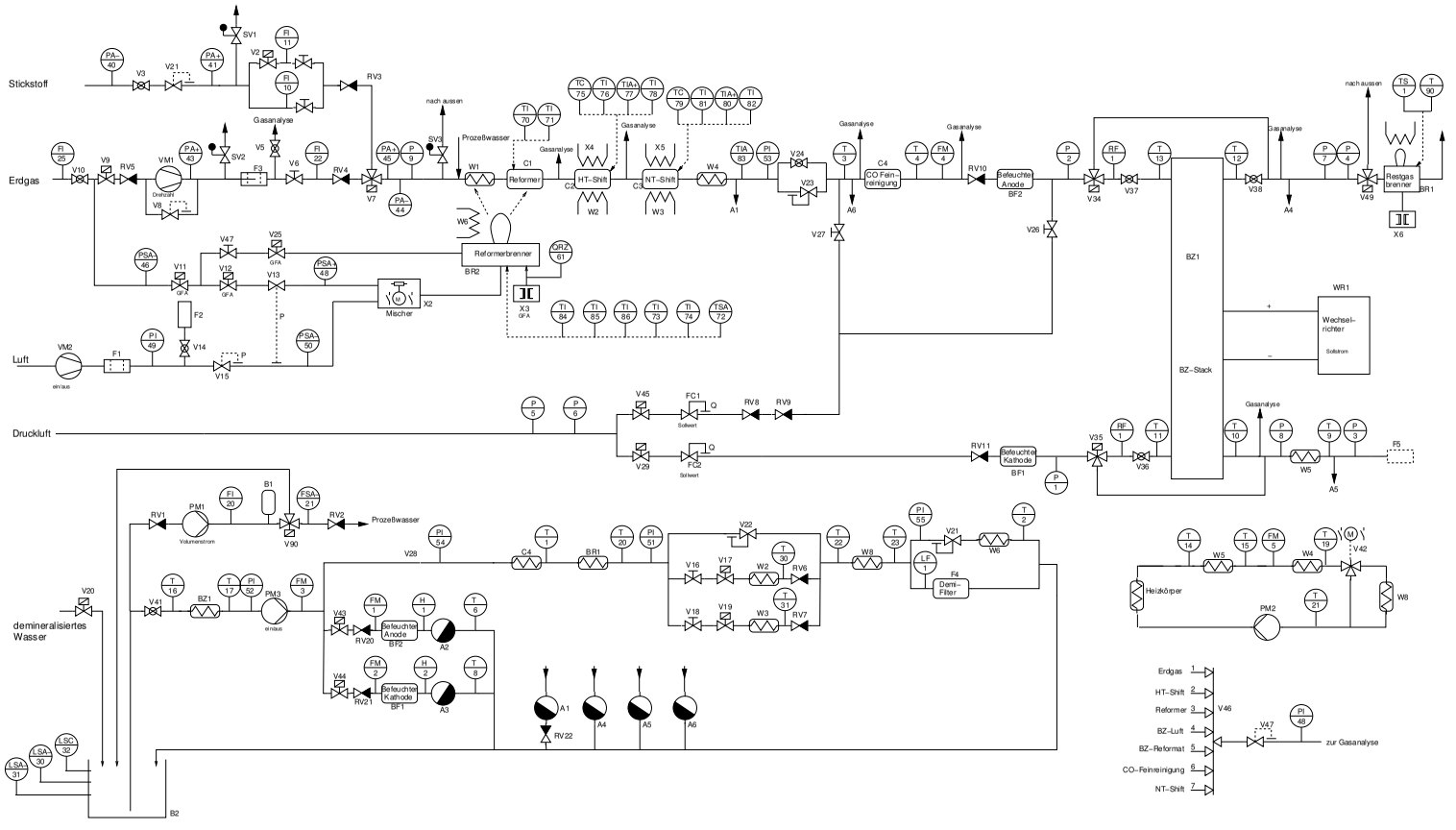
Auf den folgenden Seiten:

Abbildung C.1: oben: Gasaufbereitung mit Reformer, HT-Shift und NT-Shift; unten: Brennstoffzellenteil mit CO-Feinreinigung, Befeuchtern und Restgasbrenner. Die wichtigsten Teile sind beschriftet.

Abbildung C.2: detailliertes Fließbild der Anlage


V7
NT-Shift
HT-Shift
FI22
T80
V17
T30
T76
T31
T79
T81
V19
T75
T77
T82
T19
T78
TI70
FI11
FI10
W4
TI71
Reformer
F3
X2
BR2
T2
VM1
TI73
VM2


Explosionsgefahr
Rauchen, Feuer
und offenes Licht
polizeilich verboten!
Funkenerstörung vermeidet
Rauchen
verboten!
P2
FM1
P1
V34
P4
P3
FM2
V35
RF1
T1
T3
PROX
T11
T13
T17
BF2
BZ-Stack
BF1
T12
T10
T16
FM5
W5
T15
FM3
BR1
FM4
T20
T9
T90
V46
T4
FC2
V20
PM3
V47
V32
B2



Stickstoff
Erdgas
Luft
Druckluft
demineralisiertes Wasser
Gasanalyse
nach aussen
Prozeßwasser
Reformer
HT-Shift
NT-Shift
CO Fein-reinigung
Befeuchte Anode
Restgas brenner
Reformerbrenner
Mischer
Wechsel-richter
Solstrom
BZ-Stack
Befeuchte Kathode
Volumenstrom
Demi-Filter
Heizkörper
Erdgas
HT-Shift
Reformer
BZ-Luft
BZ-Reformat
CO-Feinreinigung
NT-Shift
zur Gasanalyse

Literaturverzeichnis

[1] Bossel, Ulf: *The Birth of the Fuel Cell*. European Fuel Cell Forum, CH-5452 Oberrohrdorf, 2000. – ISBN 3–905592–09–6

[2] Larminie, J. ; Dicks, A.: *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, 2000. – ISBN 0–471–49026–1

[3] Winkler, Wolfgang: *Brennstoffzellenanlagen*. Springer, 2002. – ISBN 3–540–42832–1

[4] J. Scholta, et. al., Vorlesung Brennstoffzellentechnologie, ZSW Ulm

[5] WBZU, Ulm (Hrsg.): *Fachseminar: Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung*. 3. März 2005

[6] Heikrodt, Klaus ; Britz, Peter: *Erdgasbetriebene PEMFC-Hausenergieversorgungsanlage*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2004. – ISBN 3–18–351606–3

[7] Raak, Harald ; Riggenbach, Susanne: Erfahrungen mit dem SOFC-Vorseriensystem für Einfamilienhäuser. In: *f-cell*, 2003. – 3. Forum, Stuttgart

[8] Weber, André ; Ivers-Tiffée, Ellen: Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), S. 273–283

[9] Verband der Elektrizitätswirtschaft, Berlin (Hrsg.): `http://www.strom.de/`. – Online–Ressource, Abruf: 16.8.2003

[10] ExxonMobil (Hrsg.): *Esso Energieprognose*. 2003

[11] Energy Information Administration, U.S. Department of Energy (Hrsg.): *International Energy Outlook*. 2004

[12] Schilling, Hans-Dieter: *Wie haben sich die Wirkungsgrade der Kohlekraftwerke entwickelt und was ist künftig zu erwarten ?* `http://www.`

energie-fakten.de/PDF/wirkungsgrade.pdf. – Online–Ressource, Abruf: 21.02.05

[13] Siemens AG (Hrsg.): http://www.powergeneration.siemens.com/. – Online–Ressource, Abruf: 18.08.2004

[14] MTU CFC Solutions GmbH (Hrsg.): http://www.mtu-online.com/cfc/de/hotm/hotmtech.htm. – Online–Ressource, Abruf: 21.02.05

[15] Verband der Elektrizitätswirtschaft (Hrsg.): *40 Prozent mehr Blockheizkraftwerke, 1999*. http://www.strom.de/. – Online–Ressource, Abruf: 25.05.05

[16] Tschochohei, Stephan: *Betriebsstrategie und Simulation eines virtuellen Kraftwerks*, FH Rottenburg, FH Ulm, Master Thesis, 2005

[17] Mathiak, J.: *Verfahrensanalyse zur dezentralen Hausenergieversorgung auf Basis von PEM-Brennstoffzellen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2002

[18] Twigg, M. V. (Hrsg.): *The Catalyst Handbook*. Manson Publishing, 1996

[19] Armbruster, R.: *Aufbau und Automatisierung einer Anlage zur Wasserstofferzeugung aus Erdgas*, FH Konstanz, Diplomarbeit, 1997

[20] Rohland, B. ; Scholta, J.: *Planung, betriebsfertige Erstellung (Aufbau) und Inbetriebnahme einer erdgasbetriebenen 5 kWel.-PEMFC-Demonstrationsanlage in der Fachhochschule Ulm*. ZSW Ulm, 2000. – interner Bericht

[21] Frohn, A.: *Einführung in die Technische Thermodynamik*. 2. Aufl. Aula-Verl., Wiesbaden, 1989. – ISBN 3–89104–497–6

[22] Meziou, A. M. ; Alatiqi, I. M.: Identification and Control of an Industrial Steam Reforming Plant. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72 (1994)

[23] Ljung, L. ; Glad, T.: *Modeling of dynamic systems*. Prentice Hall, 1994

[24] Nielsen, M. P. ; Kær, S. K.: Modeling a PEM Fuel Cell Gas Reformer. In: *ECOS 2003*. – Copenhagen, Denmark

[25] Maume, C.: *Systemanalyse und Simulation eines Brennstoffzellen-Hybrid-Fahrzeugs mit autothermer Methanolreformierung*, TU München, Diss., 2002

[26] Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas*. VDI-Verlag, 2002

[27] Liu, Zhong-Wen ; Jun, Ki-Won ; Roh, Hyun-Seog ; Park, Sang-Eon: Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures. In: *Journal of Power Sources* 111 (2002)

[28] Moore, W.: *Physikalische Chemie*. Walter de Gruyter, 1986

[29] Schlegel, D., Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme Freiburg, persönliche Mitteilung

[30] Hering, E. ; Martin, R. ; Stohrer, M.: *Physikalisch-Technisches Taschenbuch*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994

[31] The MathWorks Inc.: *Optimization Toolbox Users Guide*. 2003

[32] Betts, John: *Practical Methods for Optimal Control Using Nonlinear Programming*. SIAM, 2001

[33] Aicher, Thomas: Technologien der Erdgasreformierung. In: *Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung*, 2005. – Ulm, WBZU, 3. März

[34] Winterberg, Markus: *Modellierung des Wärme- und Stofftransports in durchströmten Festbetten mit homogenen Einphasenmodellen*, Universität Magdeburg, Diss., 2000. – VDI-Verlag, Düsseldorf

[35] Hein, Steffen: *Modellierung wandgekühlter katalytischer Festbettreaktoren mit Ein- und Zweiphasenmodellen*, TU München, Diss., 1999. – VDI-Verlag, Düsseldorf

[36] Amadeo, N. E. ; Laborde, M. A.: Hydrogen Production from the Low-Temperature-Water-Gas Shift Reaction: Kinetics and Simulation of the Industrial Reactor. In: *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995), Nr. 12, S. 949–956

[37] Dudfield, C. D. ; Chen, R. ; Adcock, P. L.: Evaluation and Modelling of a CO Selective Oxidation Reactor for Solid Polymer Fuel Cell Automotive Applications. In: *Journal of Power Sources* 85 (2000), S. 237–244

[38] Schubert, Markus M. ; Plzak, Vojtech ; Garche, Jürgen ; Behm, R. J.: Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H2-rich gas. In: *Catalysis Letters* 76 (2001), S. 143 – 150

[39] Ruderich, Raimund: *Vorlesungsskript Verbrennungstechnik*. FH Ulm, 2001

[40] Jörissen, L., ZSW Ulm, persönliche Mitteilung

[41] Scholta, J. ; Berg, N. ; Wilde, P. ; Jörissen, L. ; Garche, J.: Development and performance of a 10 kW PEMFC stack. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), S. 206–212

[42] Ceraolo, M. ; Miulli, C. ; Pozio, A.: Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description. In: *Journal of Power Sources* 113 (2003), S. 131–144

[43] Chiu, Lu-Ying ; Diong, Bill ; Gemmen, Randall S.: An Improved Small-Signal Model of the Dynamic Behavior of PEM Fuel Cells. In: *IEEE Transactions on Industry Applications* 40 (2004), S. 970–977

[44] Savadogo, O.: Emerging membranes for electrochemical systems. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), S. 135–161

[45] Berg, N.: Neuentwicklung von Graphit-Komposit-Komponenten für PEFC. In: *Stationäre Brennstoffzellen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2003, S. 91–100. – VDI-Berichte 1752

[46] SGL Carbon AG (Hrsg.): *Bipolar Plate BBP 4*. `http://www.sglcarbon.com/sgl_t/fuelcell/products/bbp4.html`. – Online–Ressource, Abruf: Dez. 2004

[47] Cao, J. ; Djilali, N.: Computational Simulation of Water Transport in PEM Fuel Cells Using an Improved Membrane Model. In: *10th Canadian Hydrogen Conference, Quebec City*, 2000

[48] Zawodzinski, Thomas A. ; Davey, John ; Valerio, Judith ; Gottesfeld, Shimshon: The Water Content Dependence of electro-osmotic Drag in Proton-conducting Polymer Electrolytes. In: *Electrochimica Acta* 40 (1995), S. 297–302

[49] Friede, Wolfgang ; Raël, Stephane ; Davat, Bernard: Mathematical Model and Characterization of the Transient Behavior of a PEM Fuel Cell. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 19 (2004), S. 1234– 1241

[50] Murthy, Mahesh ; et. al.: The Performance of a PEM Fuel Cell Exposed to Transient CO Concentrations. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 10, S. A1141–A1147

[51] Murthy, Mahesh ; et. al.: The Effect of Temperature and Pressure on the Performance of a PEMFC Exposed to Transient CO Concentrations. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 1, S. A29–A34

[52] Prüfstandsmessung bei ZSW Ulm, Messprotokoll vom 01.04.04

[53] Schmitz, Sven: *Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellen-Systems zur dezentralen Energieversorgung*, Universität Essen, Diss., 2002. – VDI-Verlag, Düsseldorf

[54] Stryk, O. von: *Numerische Lösung optimaler Steuerungsprobleme: Diskretisierung, Parameteroptimierung und Berechnung der adjungierten Variablen*, TU München, Diss., 1995. – VDI-Verlag, Düsseldorf

[55] Schutzrecht WO 01/43216 (2001). Boehm, Gustav ; Wilkinson, David P. ; Knights, Shanna ; Schamm, Reinhold ; Fletcher, Nicolas J. (Erfinder); Ballard Power Systems Inc. (Anmelder).

[56] Pukrushpan, Jay T. ; Stefanopoulou, Anna G. ; Peng, Huei: Control of Fuel Cell Breathing. In: *IEEE Control Systems Magazine* (April 2004), S. 30–46

[57] Kirik, Ekaterina: One approach for identification and classification of voltage drops in a fuel cell stack / FH Ulm. 2004. – Forschungsbericht

[58] Cremer, Christian: *Dynamische Regelung des Airbleed von PEM-Brennstoffzellen*, Universität Ulm, Diss., 2005

[59] Niemann, Heinrich: *Klassifikation von Mustern*. – 2. Auflage online. `http://www5.informatik.uni-erlangen.de/MEDIA/nm/klassifikation-von-mustern/m00links.html`

[60] Kohlhage, Jörg: Felderprobung Fa. Vaillant. In: *Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung*, 2005. – Ulm, WBZU, 3. März

[61] Scholta, Joachim, ZSW Ulm, persönliche Mitteilung

[62] The MathWorks Inc.: *Control System Toolbox*. 2002

[63] The MathWorks Inc.: *Real-Time Workshop Users Guide*. 2002

[64] udomi, D-74632 Neuenstein: *HL-500 Metall Hydrid Speicher*. `http://www.udomi.de/`. – Online–Ressource. – Datenblatt