

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Forschungszentrum Jülich GmbH

**HylInnoSOFC: Hochtemperatur Brennstoffzellen mit flexibler
Brennstoffnutzung zur autarken Energieversorgung**

Verantwortliche Autoren: Robert Styn, Prof. Ralf Peters

03ZU1115FA

„Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03ZU1115FA gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.“

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	iii
1. Kurzfassung.....	4
1.1. Stand der Technik.....	4
1.2. Wesentliche Projektergebnisse.....	5
2. Eingehende Darstellung der Ergebnisse.....	6
2.1. AP 2 - Brenngaserzeugungssystem bei variabler Gaskomposition.....	6
2.1.1. AP 2.1 – Erstellung eines statischen Gesamtmodells.....	6
2.1.2. AP 2.2 - Charakterisierung von Entschwefelungssubstanzen.....	10
2.2. AP 3 – Betriebsführungs- und Regelungskonzepte.....	12
2.2.1. AP 3.1 – Entwicklung eines dynamischen Systemmodells.....	12
2.3. AP 4 – Bestimmung der Gaszusammensetzung.....	17
2.3.1. AP 4.1 – Experimentelle Charakterisierung von Sensoren.....	18
AP 6 - Marktstudien zu weiteren Anwendungsfeldern.....	19
2.3.2. AP 6.1 - Dezentrale Stromversorgung in der Industrie.....	19
3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	21
4. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände.....	21
5. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	21
6. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit.....	22
7. Veröffentlichung der Ergebnisse.....	22

Abkürzungsverzeichnis (Erweiterung)

SFFC	Sunfire Fuel Cells
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
P	Elektrische Leistung
U	Spannung
RU	Brenngasnutzung
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor
ABU	Nachbrenner
MZ	Messzelle
EBC	Institute for Energy Efficient Buildings and Indoor Climate
λ	Verbrennungsluftverhältnis

1. Kurzfassung

1.1. Stand der Technik

Nach dem aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik liegen keine Untersuchungen zur Wasserstoffbeimischung in SOFC-Systemen mit katalytischer partieller Oxidation (CPOX) vor. Die vorhandene Fachliteratur befasst sich überwiegend mit dem Brennstoffzellenprozess in unterschiedlichen Leistungsklassen. Untersucht wurden sowohl Mikro-KWK-Systeme in integrierter Bauweise als auch größere Systeme bis etwa 100 kW elektrischer Leistung – in der Regel unter Verwendung externer Dampfreformierung. Die Thematik der Wasserstoffbeimischung wird bislang nur in wenigen Veröffentlichungen adressiert, meist im Kontext von Mikro-KWKs mit Dampfreformierung oder Biogas-basierten Prozessen. Erdgasbetriebene SOFC-Systeme mit partieller Oxidation sowie insbesondere deren Verhalten bei Wasserstoffbeimischung sind bislang kaum bis gar nicht in der Literatur dokumentiert. Um diese Technologie breiter nutzbar zu machen und sie an zukünftige Anforderungen der Energieinfrastruktur anzupassen, ist gezielte Forschung in diesem Bereich dringend erforderlich.

Neben der Systemebene ist auch die Frage der Skalierbarkeit von zentraler Bedeutung, um die SOFC-Technologie für industrielle Anwendungen weiterzuentwickeln. In der Fachliteratur wird zunehmend die Verschaltung von SOFC-Stacks zur Erreichung höherer Leistungsklassen sowie der Einfluss von Produktionsvolumina diskutiert. Eine detaillierte Kostenbewertung im Kontext des Up-Scalings sowie die Berücksichtigung der Wasserstoffbeimischung in diesem Zusammenhang finden bislang jedoch kaum statt.

Zur Adressierung dieser Forschungslücken wurden im Rahmen des Projekts folgende Analysen durchgeführt:

- Prozessmodellierung zur Identifikation geeigneter Betriebsbereiche für Wasserstoffbeimischung sowie relevanter Prozessparameter
- Systemmodellierung zur Analyse des transienten Verhaltens und zur Bewertung potenzieller Betriebsstrategien
- Marktrecherche zur Erfassung des aktuellen Einsatzes von Brennstoffzellensystemen in relevanten Anwendungsbereichen
- Techno-ökonomische Bewertung der SOFC-Technologie unter Berücksichtigung der Skalierbarkeit
- Entwicklung und Erprobung eines Sensors zur Bestimmung des Wasserstoffanteils in Erdgas-Wasserstoff-Gemischen
- Experimentelle Untersuchung der Entschwefelungseinheit hinsichtlich ihrer Eignung für Brenngase mit erhöhtem Wasserstoffanteil

Die simulativen Arbeiten zielen auf die Entwicklung und Validierung einer geeigneten Betriebsstrategie für das auf CPOX basierende Brennstoffzellensystem der Sunfire Fuel Cells GmbH ab. Die daraus gewonnenen Ergebnisse bilden die Grundlage für die anschließenden Systemtests im Projektverlauf. Zur Umsetzung der entwickelten Betriebsstrategie wurde eine Sensortechnologie zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in Erdgasgemischen erprobt. Ergänzend ermöglichen die experimentellen Untersuchungen der Entschwefelungseinheit eine Bewertung des Einflusses erhöhter Wasserstoffanteile auf die Betriebssicherheit sowie das Alterungsverhalten des Gesamtsystems.

1.2. Wesentliche Projektergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass der Betrieb des Mikro-KWK-Systems bis zu einem Wasserstoffanteil von 10 Vol.-% ohne Anpassungen der Betriebsführung möglich ist. Bei Wasserstoffanteilen zwischen 10 und 30 Vol.-% sind hingegen Anpassungen an Gebläsen und Pumpen erforderlich, um die mit steigendem Wasserstoffgehalt notwendigen höheren Volumenströme sicherzustellen. Ziel ist ein konstanter Energieeintrag, der abhängig vom Wasserstoffanteil gewährleistet wird. Durch die gezielte Anpassung der Brenngas- und Luftmengen kann das System auch bei 30 Vol.-% Wasserstoff stationär und transient vergleichbar zum Erdgasbetrieb betrieben werden. Kritische Betriebsgrößen wie Brenngasnutzung, Zellspannung und maximale Stacktemperatur bleiben innerhalb sicherer Grenzen, da das Verbrennungsluftverhältnis über die implementierte Regelung an den erhöhten Wasserstoffgehalt angepasst wird.

Die Untersuchungen zur Entschwefelung unter erhöhter Wasserstoffkonzentration haben gezeigt, dass eine Wasserstoffbeimischung nicht zu einem verfrühten Durchbruch der schwefelhaltigen Komponenten im Erdgas führt. Die Zellen des Stacks werden bei einer Beimischung von Wasserstoff somit nicht zusätzlich beansprucht.

Eine Effizienzsteigerung des Systems konnte durch die gezielte Anpassung des Betriebspunktes des Reformers sowie durch die Einführung einer Stackregelung erzielt werden. Im Rahmen der Simulationen wurde das Verbrennungsluftverhältnis reduziert, sodass die berechnete Hot-Spot-Temperatur im Monolithen dem Niveau des reinen Erdgasbetriebs entsprach. Die verringerte Luftzufuhr führte zu einem erhöhten Wasserstoffanteil im Reformat, was sich positiv auf die Zellspannung auswirkte. Durch die Erhöhung des Stackstroms konnte die Spannung wieder auf den Auslegungswert des Erdgasbetriebs geregelt werden. Insgesamt resultierte aus diesen Maßnahmen eine Steigerung des elektrischen Systemwirkungsgrads um 3,9%. Die Reduktion des Verbrennungsluftverhältnisses führt jedoch potenziell zu erhöhter Kohlenstoffbildung. Eine abschließende Bewertung Kohlenstoffbildungsproblematik war im Rahmen der Simulation jedoch nicht möglich. Hierfür wären weiterführende

experimentelle Untersuchungen am CPOX-Reformer erforderlich gewesen, die nicht Bestandteil des vorliegenden Projektvorhabens waren.

Die Untersuchungen haben bestätigt, dass der Betrieb von SOFC-Systemen mit katalytischer partieller Oxidation auch bei erhöhtem Wasserstoffanteil im Brenngas möglich ist, ohne dass kritische Betriebsgrößen überschritten werden oder eine beschleunigte Degradation infolge unzureichender Entschwefelung zu erwarten ist. Der entwickelte Ansatz zur Effizienzsteigerung wurde im Rahmen der Simulationen erfolgreich erprobt. Eine weitere Optimierung ist durch eine detaillierte Bewertung der potenziellen Kohlenstoffbildung im Reformer möglich, deren Analyse jedoch außerhalb des Projektumfangs lag.

2. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1. AP 2 - Brenngaserzeugungssystem bei variabler Gaskomposition

2.1.1. AP 2.1 – Erstellung eines statischen Gesamtmodells

In Arbeitspaket 2.1 wurde ein statisches Gesamtmodell erstellt, um verschiedene Betriebsfälle zu definieren und simulieren. Der Ausgangspunkt war das kommerzielle und erdgasbasierte System von SFFC. Bei der Erstellung des Gesamtmodells wurde die Erweiterung auf eine variable Gaszusammensetzung berücksichtigt, um den Einfluss der Wasserstoffbeimischung auf den Brennstoffzellenprozess zu untersuchen. Ziel des Arbeitspakets war die Simulation kritischer Betriebsfälle und die Definition des Betriebsfensters und der für die Beimischung von Wasserstoff relevanten Betriebsparameter. Die Ergebnisse dieses Arbeitspakets stellen die Grundlage für die Entwicklung der ersten Ansätze für die in AP 3.1 vorgestellte Betriebsstrategie.

Abbildung 1 zeigt den in AspenPlus implementierten Prozess, der auf Grundlage des erdgasbasierten Systems entwickelt wurde. Das Feedgas wird mit dem Luftstrom, der für die katalytische partielle Oxidation benötigt wird, gemischt und dem Reformer zugeführt. Der Reformer wurde als Gleichgewichtsreaktor modelliert. Der Gleichgewichtszustand wird durch die Minimierung der freien Enthalpie berechnet, wodurch keine Reaktionskinetik zur Modellierung des Reformers notwendig war. Der Einfluss der Reformergeometrie wird mit diesem Ansatz nicht berücksichtigt und eine Aussage über die Temperaturverteilung im Reaktor ist ebenfalls nicht möglich. Das Reformat wird anschließend der Anode der SOFC zugeführt. Auf der Kathodenseite wird die Luft zunächst durch das heiße Abgas in einem Wärmeübertrager vorgeheizt und wird danach in die Brennstoffzelle geleitet. Die Brennstoffzelle wurde aus mehreren Grundbausteinen in AspenPlus zusammengesetzt. Der Ionen transfer von Kathode zu Anode kann in AspenPlus nicht abgebildet werden, weshalb der für die elektrochemische Reaktion benötigte Sauerstoff aus dem kathodenseitigen Luftstrom abgetrennt wurde. Dieser Sauerstoff reagiert mit dem Reformat im Anodenkanal, der ebenfalls als Gleichgewichtsreaktor modelliert wurde. Um den Wärmeaustausch zwischen Anode und

Kathode zu realisieren, wurde ein zusätzlicher Wärmestrom zwischen Anode und Kathodenluftstrom implementiert, so dass die austretenden Ströme der SOFC dieselbe Temperatur haben. Der darauffolgende Gleichgewichtsreaktor stellt den Nachbrenner dar, in dem das Anodenabgas durch die Kathodenluft nachoxidiert wird und zur Vorwärmung der Stackluft dient, sowie dem Heizkreislauf zur Verfügung steht.

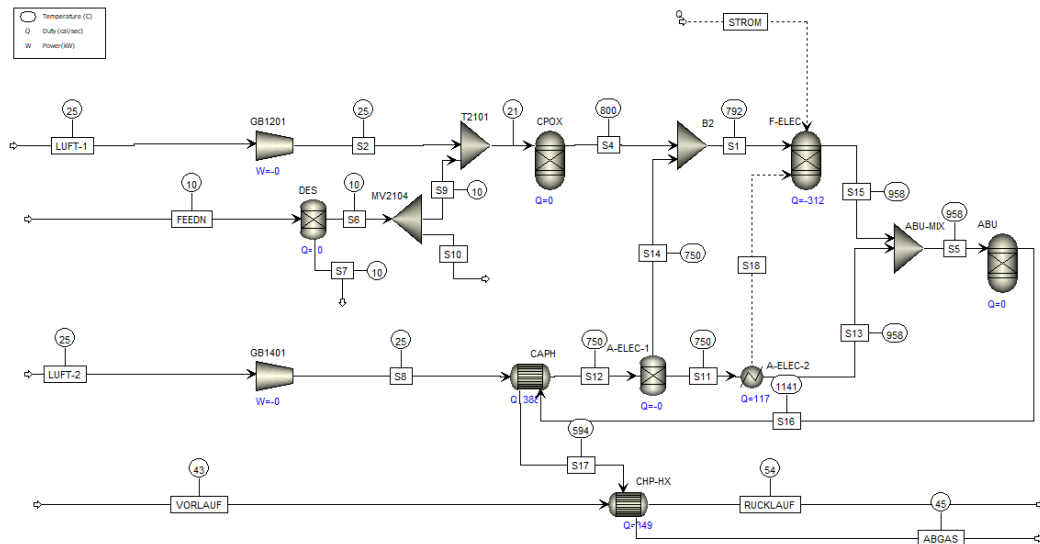


Abbildung 1: Prozessfließbild des Brennstoffzellensystems „Sunfire-Home 750“ aus AspenPlus

Zur Berechnung der Stackleistung wurde ein elektrochemisches Modell in AspenPlus hinterlegt. Das Modell basiert auf der Berechnung der Nernst-Spannung und den Polarisationsverlusten. Die Parameter wurden durch elektrochemische Impedanzspektroskopie für eine elektrolytgestützte Festoxidzelle, vergleichbar mit der Standard Sunfire-Zelle, bestimmt [1]. Der in Abbildung 2 gezeigten Vergleiche zwischen den experimentell bestimmten Daten von Riegraf et al. [2] für die im Home750-System verbauten Standard Sunfire-Zelle und der simulierten Strom-Spannungs- und Strom-Leistungs-Kennlinie zeigen eine gute Übereinstimmung mit einer maximalen relativen Abweichung von < 3%.

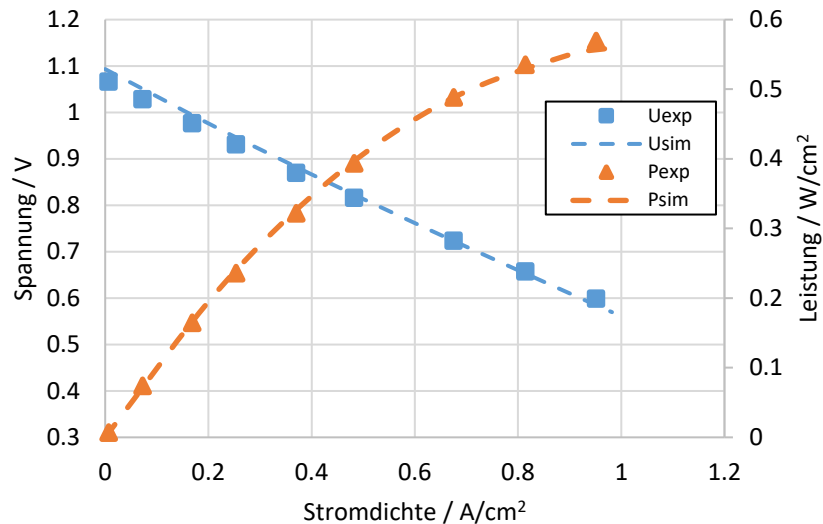


Abbildung 2: Strom-Spannungs- und Strom-Leistungskennlinie bei 860 °C mit Normvolumenströmen von 1 l/min für Brenngas (97 vol.-% H₂ und 3 vol.-% H₂O) und Luft.

Grundlage für die Identifikation relevanter Betriebspunkte ist die Abschätzung der Entwicklung der erhöhten Wasserstoffkonzentration im Erdgasnetz. Hierzu wurden die geltenden Regularien, die strategische Ausrichtung der Wasserstoffnutzung in Deutschland und aktuelle Forschungsprojekte berücksichtigt. Der Netzentwicklungsplan Gas 2022-2032 [3] der Fernleitungsnetzbetreiber sieht vor, eine Wasserstoffbeimischung von 2 Vol.-% zunächst planerisch zu berücksichtigen, schließt jedoch höhere Beimischungskonzentrationen unter Berücksichtigung der Gasbeschaffenheitsanforderungen nicht aus. Die Szenarien der Beispielanalysen im Gasnetzgebietstransformationsplan [4] veranschaulichen die Transformation des Gasnetzes hinzu einer reinen Wasserstoffverteilstruktur. In den jeweiligen Umstellzonen ist übergangsweise mit Wasserstoffkonzentrationen bis zu 20 Vol.-% im Erdgas zu rechnen, das in den Verteilnetzen bei den Endverbrauchern ankommt. Im Rahmen eines gemeinsamen Innovationsprojekts des DVGW und der E.ON-Tochter Avacon ist die erfolgreiche Wasserstoffbeimischung bis zu 20 Vol.-% bereits erreicht worden [5].

Die oben genannten Betrachtungen lassen demnach darauf schließen, dass die Beimischung von Wasserstoff bis zu 20 Vol.-% realistisch ist, unter der Voraussetzung der Einhaltung der geltenden Regularien. Zur Charakterisierung dieser Erdgas-Wasserstoffgemische dienen der Brennwert, der Wobbe-Index und die Dichte. Diese Kennzahlen müssen den Anforderungen nach dem Arbeitsblatt G 260 [6] des DVGW entsprechen und sind in Abbildung 3 für Gemische aus dem am Forschungszentrum bezogene H-Gas und Wasserstoff dargestellt. Die Werte der drei Kennzahlen nehmen mit steigender

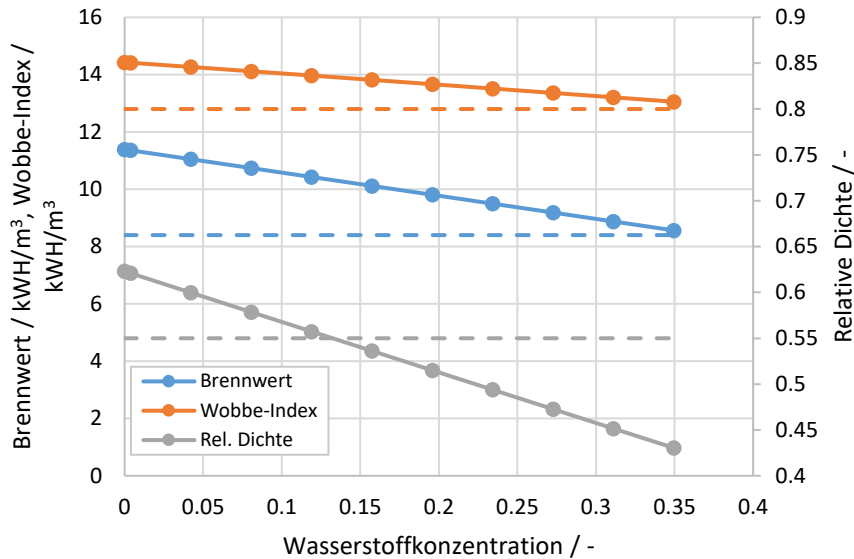


Abbildung 3: Kennzahlen für Erdgas-Wasserstoffgemische in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration. Erdgasbeschaffenheit Stand April 2022.

Wasserstoffkonzentration wegen der geringeren volumetrischen Dichte und Energiedichte von Wasserstoff ab. Bei einer Wasserstoffkonzentration von 12 Vol.-% unterschreitet die relative Dichte den zulässigen Wert von 0,55 kg/m³. Über dieser Wasserstoffkonzentration ist somit mit Anpassungen des Erdgasnetzes, bspw. an den Kompressorstationen, zu rechnen. Eine genaue Ausarbeitung dieser Anpassungen liegt jedoch noch nicht vor, weshalb ausgehend von dem Einfluss steigender Wasserstoffkonzentration auf die genannten Kennzahlen zwei Betriebsfälle im Rahmen der statischen Simulationen untersucht wurden:

1. Eine Wasserstoffbeimischung erfolgt bei konstantem Brenngasvolumenstrom. Mit steigender Wasserstoffkonzentration ist mit einem sinkenden Energieeintrag zu rechnen.
2. Der Brenngasvolumenstrom wird in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration angepasst, so dass die Energiezufuhr durch das Brenngas bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen konstant bleibt.

Der Effekt der Wasserstoffbeimischung unter den genannten Voraussetzungen wurde durch Sensitivitätsanalysen bzgl. der Wasserstoffkonzentration im Brenngas untersucht. Abbildung 4 zeigt die elektrische Leistung und den Brenngasnutzungsgrad des Stacks bei konstantem Strom. Für eine konstanten Volumenstrom mit steigender Wasserstoffkonzentration im Feed ist ein Anstieg der Brenngasnutzung zu beobachten. Bei 15 Vol.-% Wasserstoff ist bereits mit einer kritischen Brenngasnutzung von 0,85 zu rechnen. Mit steigender Brenngasnutzung liegt am Anodenaustritt mehr Wasserdampf und weniger Brenngas vor, wodurch die Stackspannung und somit auch die elektrische Leistung sinken.

Die Anpassung des Brenngasstroms ($E = \text{const.}$) führt dazu, dass sowohl die Brenngasnutzung als auch die elektrische Leistung mit steigender Wasserstoffkonzentration im Feed konstant bleibt. Dieses Verhalten lässt sich ebenso auf die Teillast (9 A) übertragen. Ausgehend von dem Auslegungspunkt für reines Erdgas kann demnach durch Ansteuerung der Brennstoffpumpe das System unter erhöhter Wasserstoffkonzentration in den beiden Lastpunkten betrieben werden.

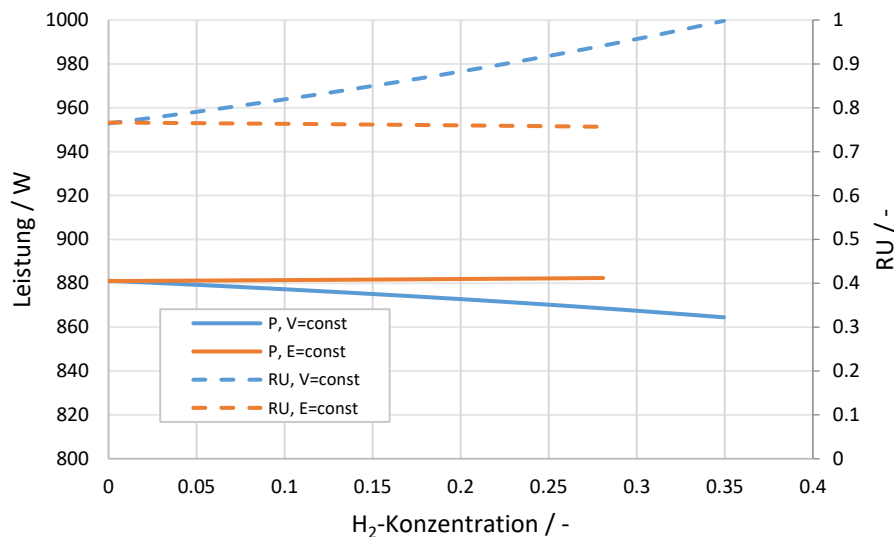


Abbildung 4: Elektrische Leistung und Brennstoffnutzungsgrad des Stacks in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration im Erdgas.

In AP 2.1 wurde ein Prozessmodell des SOFC-Systems auf Grundlage der von SFFC vorgegebenen Betriebsparameter erstellt. Zur Simulation relevanter und kritischer Betriebsfälle wurde die erwartbare Gaszusammensetzung abgeschätzt. Zusammen mit den Ergebnissen des EBC wurde somit der zweite Meilenstein (MS 2) erreicht. Der verminderte Energieeintrag durch die Beimischung von Wasserstoff hat sich als kritisch für den Betrieb des Brennstoffzellensystems herausgestellt. Die Betriebsparameter Stromstärke, Stacktemperatur und Reformertemperatur können nach den Erkenntnissen der Prozesssimulationen für den Betrieb unter erhöhter Wasserstoffkonzentration übernommen werden.

2.1.2. AP 2.2 - Charakterisierung von Entschwefelungssubstanzen

Für die Entschwefelungsadsorbenzien, die im Brennstoffzellenheizgerät Sunfire-Home 750 Verwendung finden, wurden beschleunigte Tests durchgeführt, um den Einfluss von 20 % Wasserstoffbeimischung auf die Abtrennung von Tetrahydrothiophen (THT) zu untersuchen. Der Vergleich der Durchbruchkurven zeigte, dass die Wasserstoffbeimischung die Betriebsdauer bis zum Durchbruch nicht messbar verkürzte.

Charakterisierung der Entschwefelungsadsorbenzien

Die Entschwefelungsadsorbenzien wurden mittels Röntgendiffraktometrie, Röntgenfluoreszenz-Messung und einer BET-Messung charakterisiert. Es handelt sich dabei um synthetisches Cu(I)-Faujasite, Zeolith Y („Hyprogen GS-23“) sowie ein Hopcalit („Hyprogen GS-6“).

Adsorptionsmessungen

Um einen möglichen Einfluss einer Beimischung von 20% Wasserstoff zu Erdgas auf die Adsorptionseigenschaften der Entschwefelungskartuschen bestimmen zu können, wurden zwei Versuche durchgeführt:

- Versuch 1 (V01): Die Entschwefelungskartusche, befüllt mit 5 % Adsorbens, wurde 2.250 h lang mit 218 NI/h Erdgas beaufschlagt, was dem Gasbedarf von 100 % Nennlast des Brennstoffzellenheizgerätes entspricht.
- Versuch 2 (V02): Zur Untersuchung des Wasserstoffeinflusses wurde ein Gasgemisch aus 80 % Erdgas und 20 % Wasserstoff verwendet. Die Volumenströme (203,3 NI/h Erdgas, 50,8 NI/h Wasserstoff) wurden so angepasst, dass die gleiche Nennleistung erreicht wurde. Auch hier erfolgte die Beaufschlagung über 2.250 h.

Die Versuche fanden bei 22 ± 5 °C ohne Temperierung statt. Grundlage war die Spezifikation der Entschwefelungspatrone für 12.000 Volllaststunden (mündl. Info, Sunfire Fuel Cells). Für die Tests wurde die Kartusche geöffnet, das originale Adsorbens (HyProGen GS-6 und GS-23) entfernt und mit jeweils 5 % der Nennmenge (26 g GS-6, 83 g GS-23) neu befüllt. Während der gesamten Versuchsdauer wurde ein Gasvolumenstrom bei 100 % Nennlast aufgegeben, sodass nach 600 h ein Durchbruch zu erwarten war.

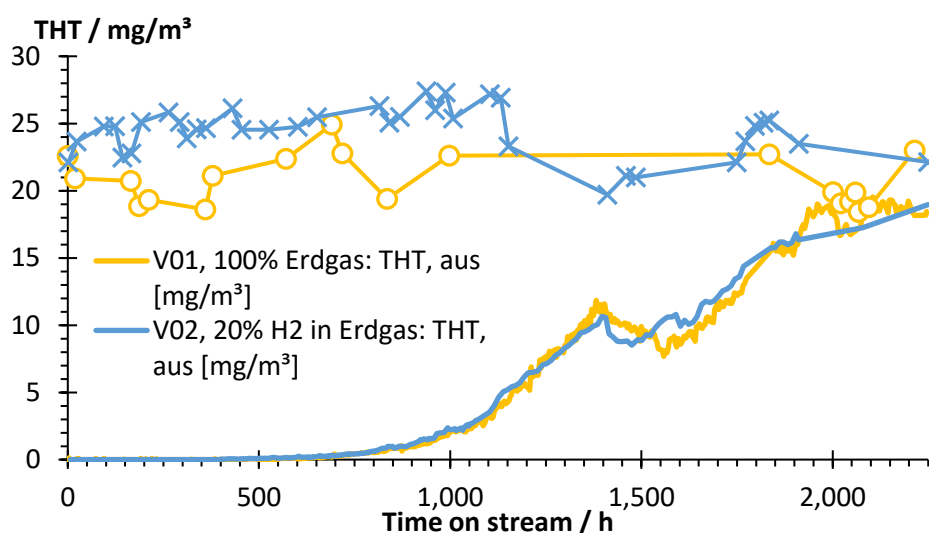


Abbildung 5: Durchbruchkurven der Versuche V01 (100% Erdgas) und V02 (80% Erdgas, 20% Wasserstoff), und Verlauf der Eintritts-Konzentration von THT im Erdgas.

Die Ergebnisse der Versuche V01 (100 % Erdgas) und V02 (80 % Erdgas, 20 % Wasserstoff) sind in Abbildung 5 dargestellt. Die THT-Konzentration am Eintritt wurde bei V01 (gelbe Kreise) und V02 (blaue Kreuze) über 2.250 h gemessen. In beiden Fällen

ist auch die jeweilige Austrittskonzentration gezeigt. 600 h entsprechen 12.000 Volllaststunden, der geplanten Lebensdauer der Entschwefelungspatrone.

Die Eintrittskonzentration schwankte zwischen 18,6 und 27,4 mg/m³ und lag bei V02 tendenziell höher. Aufgrund der Wasserstoffverdünnung und des leicht erhöhten Volumenstroms blieb die Gesamtmenge an THT jedoch vergleichbar. Messungen wiesen zudem geringe Spuren von Ethyl- und Methylmercaptan im Erdgas nach, die bis etwa 750 h am Austritt nicht detektierbar waren.

Nach 600 h wurden am Austritt 0,1 mg/m³ (V01) und 0,2 mg/m³ (V02) THT gemessen – Unterschiede, die im Rahmen der Messungenauigkeit liegen. Aufgrund der geringen Adsorbensmenge (26 g GS-6) lässt sich daraus jedoch nicht auf die volle Kartuschenlaufzeit schließen. Die Versuche bleiben untereinander vergleichbar.

Nach etwa 1.400 h fiel die THT-Konzentration plötzlich ab, stieg ab 1.600 h wieder an und erreichte nach 2.200 h rund 18,5 mg/m³. Für diesen Einbruch gibt es derzeit keine Erklärung, weitere Untersuchungen sind aber für das Projekt HylInnoSOFC nicht erforderlich.

2.2. AP 3 – Betriebsführungs- und Regelungskonzepte

2.2.1. AP 3.1 – Entwicklung eines dynamischen Systemmodells

Ziel des Arbeitspakets 3.1 ist die Entwicklung eines dynamischen Systemmodells zur Entwicklung der Betriebsstrategie bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen. Dazu wurden einzelne Komponentenmodelle in MATLAB/Simulink erstellt und zu einem Gesamtmodell zusammengefügt. Neben der zeitlichen wurde ebenfalls eine räumliche Auflösung der Komponentenmodelle implementiert, um Informationen über bspw. die Temperaturverteilung im Reformier zu erhalten. Wie in Abbildung 6 exemplarisch für die Brennstoffzelle gezeigt, wurden die Komponenten als ideale Rührkesselkaskaden (CSTR) modelliert. Abhängig von der Komplexität der Komponente, stellen die Kaskaden verschiedene Layer dar, die miteinander durch Stoff- und Wärmeaustausch interagieren. Für jeden Rührkessel werden die Stoffmengen- (Gleichung (1)) und Energiebilanz (Gleichung (2)) gelöst.

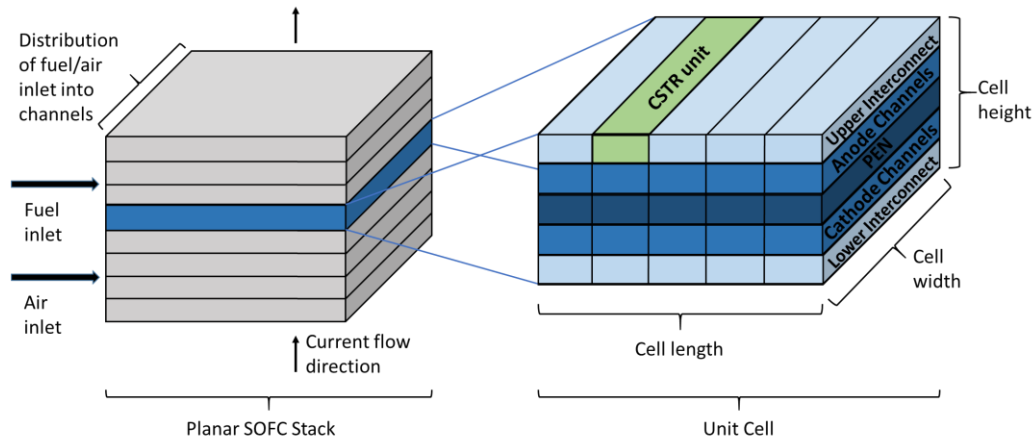


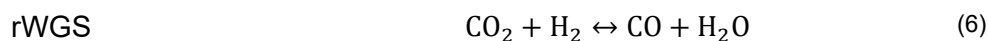
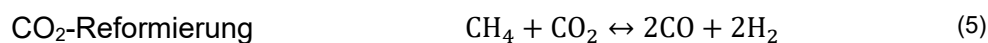
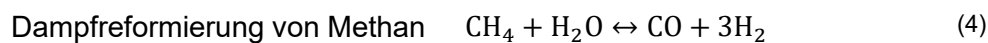
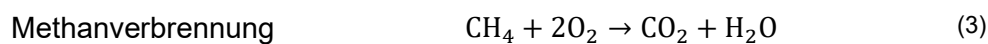
Abbildung 6: Kontrollvolumina der CSTR-Kaskade. Exemplarische Darstellung des Stacks

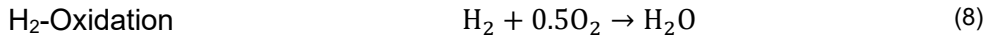
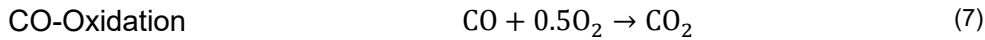
$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} + \sum_j (v_{i,j} R_j) \quad (1)$$

$$K \frac{dT}{dt} = \dot{H}_{in} - \dot{H}_{out} - P_{th} - P_{el} \quad (2)$$

Mit diesem Ansatz ist es möglich die axialen Temperaturverläufe, Zusammensetzungen, Druckverluste für die wichtigsten Komponenten und die Stromdichte der Brennstoffzelle in Abhängigkeit der Zeit zu bestimmen. Somit lassen sich verschiedenen Betriebspunkte flexibel untersuchen. Das elektrochemische Modell wurde aus AspenPlus übernommen und durch einen MATLAB-Code in Simulink eingebunden.

Der monolithische Katalysator wurde als poröses Medium modelliert, der Einfluss der Katalysatorstruktur wird also durch einen Druckverlust berücksichtigt. Die implementierte Reaktionskinetik [7, 8] zur Bestimmung der zeitlich veränderlichen Zusammensetzung über die Reaktorlänge berücksichtigt folgende Reaktionen:





Die in AP 2.1 durchgeführten statischen Prozesssimulationen haben gezeigt, dass die für den sicheren Betrieb relevanten Parameter wie Brennstoffnutzungsgrad und Stacktemperatur für unterschiedliche Brenngaszusammensetzungen konstant bleiben. Ebenso stellt sich eine konstante Nachbrennertemperatur ein, die nur abhängig von dem Lastpunkt ist. Aus dieser Erkenntnis wurde die Regelung des Brenngasvolumenstroms durch die Nachbrennertemperatur abgeleitet. Neben der in das System eingeleiteten Brenngasmenge, muss auch das Verbrennungsluftverhältnis des Reformers geregelt werden. Für die Prozesssimulationen wurde eine konstante Austrittstemperatur des Reformers festgelegt. Im realen System wird jedoch eine Messzellenspannung durch eine überbrückte SOFC-Zelle im Stack ermittelt, wodurch eine schnellere Antwortzeit des Systems auf eine veränderte Reformatzusammensetzung realisiert wird. Aus durchgeführten Untersuchungen und der Analyse des bestehenden Systems leitet sich die in Abbildung 7 dargestellte Regelungsstrategie ohne Einsatz eines Wasserstoffsensors ab. Damit wurde der erste Meilenstein (MS1: Ansätze zur Regelung der Systeme wurden erstellt) erreicht.

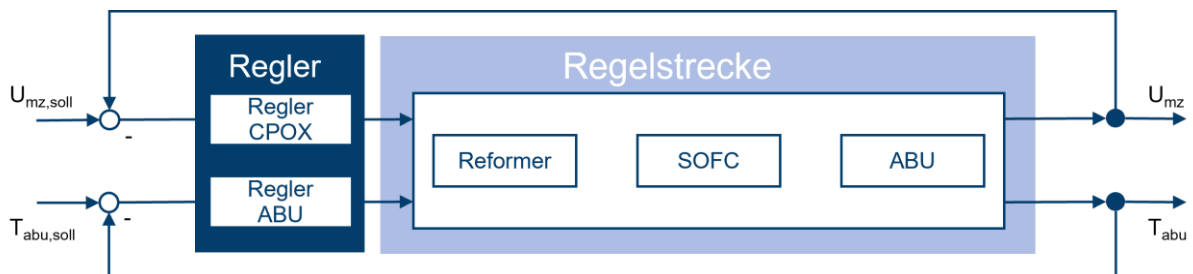


Abbildung 7: Regelkreis für den ersten Ansatz der Regelungsstrategie ohne Wasserstoffsensor

Alternativ zu der vorgestellten Regelungsstrategie kann, der in AP 4.1 vorgestellte H₂-Sensor eingesetzt werden, wodurch die Regelung über die Nachbrennertemperatur entfällt. Dadurch kann die Antwortzeit des System maßgeblich verkürzt werden, weshalb im Hinblick auf die experimentellen Systemtests die vorgestellte Regelung mit Sensor im Systemmodell implementiert wurde. Anschließend wurden die Auswirkungen der Wasserstoffbeimischung auf den Betrieb untersucht. Dazu wurden zunächst Lastwechsel, sowohl Lasterhöhung als auch Lastreduktion, durchgeführt. In Abbildung 8 sind die stationären Temperaturprofile entlang der Reformerachse in Vollast für unterschiedliche Wasserstoffbeimischungen gezeigt.

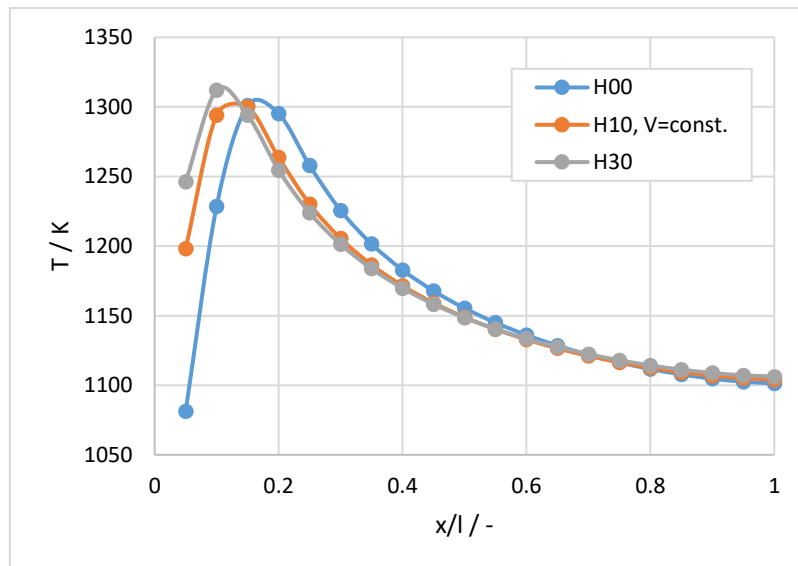


Abbildung 8: Temperaturverlauf entlang der dimensionslosen Reformierlänge für reines Erdgas (H00), 10 Vol.-% Wasserstoff im Feed ohne Anpassung des Feedvolumenstroms (H10, V=const.) und 30 Vol.-% Wasserstoff bei angepasstem Feed (H30)

Für jede Feedgaszusammensetzung bildet sich ein Temperaturmaximum am Reformereintritt aus. Die Temperaturprofile sind mit dem der sequenziellen Abfolge der Verbrennungs- und anschließenden Reformierungsreaktionen zu erklären. Am Reaktoreintritt werden zunächst Methan bzw. Wasserstoff oxidiert und anschließend wird das in Folge des Sauerstoffmangels nicht umgesetzte Methan mit dem gebildeten Wasserdampf reformiert. Die Dampfreformierung ist eine endotherme Reaktion und führt somit zur Abkühlung des Brenngases entlang der Reaktorlänge. Die schnellere H₂-Oxidation führt dazu, dass sich das Temperaturmaximum bei 10 vol.-% volumetrischer Beimischung Richtung Reformereingang verschiebt. Bei 30 vol.-% wird die Verweilzeit durch den größeren Volumenstrom gesteigert, wodurch sich die Verbrennungs- und Reformierungsreaktionen weniger überlagern. Infolgedessen steigt die Hot-Spot-Temperatur, wodurch der Katalysator stärker beansprucht wird.

Bei der Untersuchung des transienten Verhaltens lässt sich jedoch ein positiver Einfluss durch die Wasserstoffbeimischung erkennen. In Abbildung 9 und Abbildung 10 sind die zeitlichen Temperaturgradienten während der Lastreduktion für die ersten Kaskadeneinheiten dargestellt. Während im reinen Erdgasbetrieb der Temperaturgradient im ersten Rührkessel über 2 K/s steigt, beträgt dieser bei einer H₂-Beimischung von 30 vol.-% lediglich 0,8 K/s.

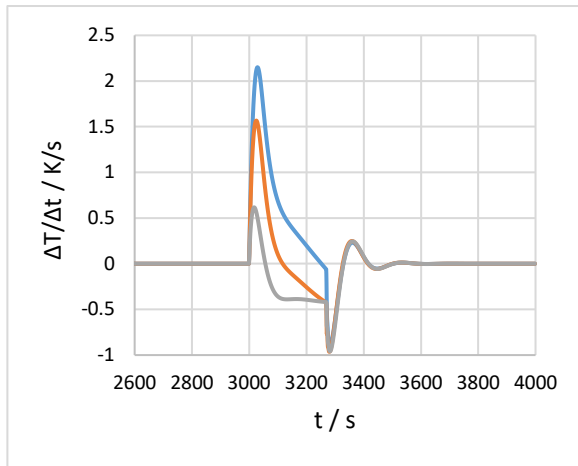


Abbildung 9: Temperaturgradient im ersten Rührkessel der Kaskade im Reformer im Erdgasbetrieb

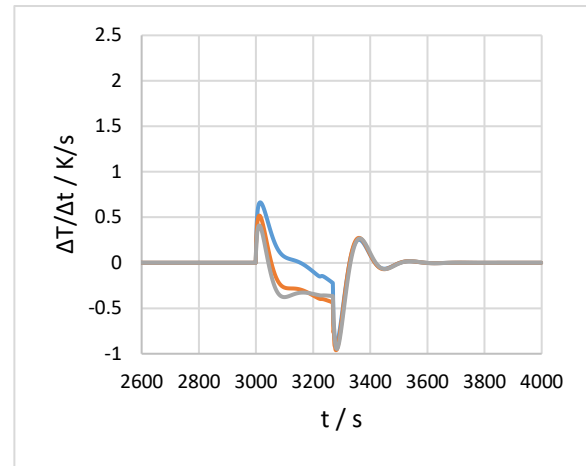


Abbildung 10: Temperaturgradient im ersten Rührkessel der Kaskade im Reformer bei 30 Vol.-% Wasserstoff im Feed

Neben den beschriebenen Auswirkungen der Wasserstoffbeimischung, wurden keine Grenzwerte von kritischen Betriebsparametern überschritten. Die Stromdichten- und Temperaturverteilungen im Stack, sowie die globale und lokale Brenngasumsetzung weichen nur geringfügig vom reinen Erdgasbetrieb bei konstantem Energieeintrag in das System ab, wodurch der Betrieb mit der bestehenden Regelungsstrategie bis zu 30 Vol.-% Wasserstoff prinzipiell möglich ist. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichende Pumpen- und Gebläseleistung der Komponenten zur Förderung des erhöhten Brenngasvolumenstroms.

Durch die ursprüngliche Betriebsstrategie kann der Betrieb ohne Wirkungsgradeinbußen aufrechterhalten werden, die Wasserstoffbeimischung bringt jedoch keinen Mehrwert. Aus diesem Grund wurde einerseits die Reformerregelung angepasst und andererseits die Betriebsweise der Brennstoffzelle modifiziert. Um einen höheren Wasserstoffanteil im Reformat zu erreichen, wurde das Verbrennungsluftverhältnis angepasst, so dass die Hot-Spot-Temperatur im Reformer für jeden Wasserstoffanteil im Feedgas gleich ist. Eine weitere Reduzierung würde die Wasserstoffausbeute steigern, jedoch auch das Risiko zur Kohlenstoffbildung erhöhen. Diese Regelung wurde durch die Messzellenspannung umgesetzt, da der erhöhte Wasserstoffanteil in einer höheren Messzellenspannung resultiert.

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen eine Gegenüberstellung des Verbrennungsluftverhältnisses λ , dem elektrischen Wirkungsgrad und der Brenngasnutzung für die oben diskutierten Betriebsfälle und einer optimierten Betriebsstrategie. Die ursprüngliche Regelung der Messzellenspannung führt zu einer Verringerung des Verbrennungsluftverhältnisses. Durch eine Erhöhung der Messzellenspannung bei 30 Vol.-% Wasserstoff im Feed nimmt die geförderte Luftmenge nochmals deutlich ab. Im Vergleich zum reinen Erdgasbetrieb wurde ohne

Systemanpassung und erhöhter Brenngasförderung derselbe elektrische Wirkungsgrad erreicht. Die optimierte Betriebsstrategie führte zu einer leichten Wirkungsgradsteigerung und der gleichen Brenngasnutzung. Die leicht geringere Brenngasnutzung ohne Systemanpassungen zeigt das Potential der Wasserstoffbeimischung und legt die oben beschriebene Anpassung der Betriebsstrategie nahe. Die Wirkungsgradsteigerung bei konstanten Volumenstrom (10 Vol.-% H₂) ist durch den erhöhten Brenngasumsatz zu erklären.

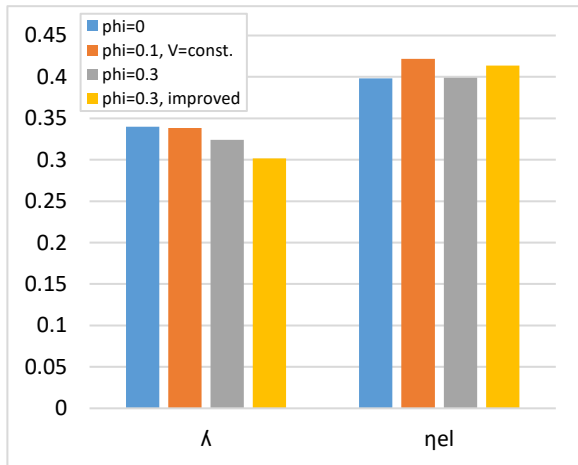


Abbildung 11: Verbrennungsluftverhältnis und elektrischer Wirkungsgrad für den Erdgas- und Erdgas/Wasserstoff-Betrieb

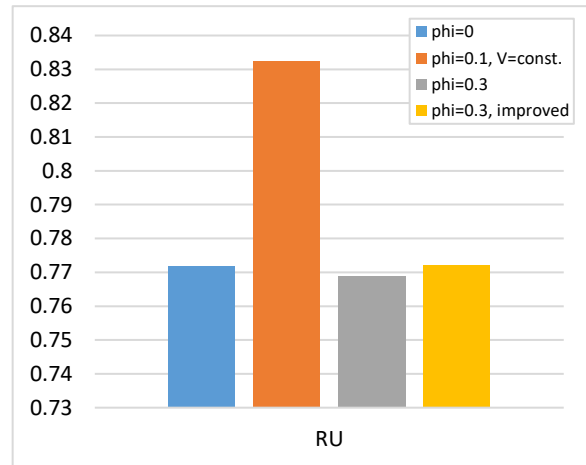


Abbildung 12: Brennstoffnutzung RU für den Erdgas- und Erdgas/Wasserstoff-Betrieb

Die simulativen Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Betrieb des Brennstoffzellensystems ohne Anpassungen des Brenngasstroms und des Systems bis zu 10 Vol.-% Wasserstoff im Feedgas möglich ist. Bei höheren Konzentrationen muss der Feedgasvolumenstrom erhöht werden, um einen sicheren Betrieb gewährleisten zu können. Die wichtigsten Betriebsparameter bleiben im Vergleich zum Erdgasbetrieb nahezu unverändert. Um einen Vorteil aus dem erhöhten Wasserstoffanteil im Feed zu ziehen, kann das Verbrennungsluftverhältnis des Reformers durch die Messzellenspannung angepasst werden. Um eine Beschädigung des Systems zu vermeiden, wurde hierzu ein minimales λ von 0,30 nicht unterschritten. Die Wasserstoffbeimischung hat zwar einen positiven Effekt auf das Potential zur Kohlenstoffbildung, die untere Grenze sollte jedoch durch detaillierte experimentelle Untersuchungen und eine Post-Mortem-Analyse bestimmt werden.

2.3. AP 4 – Bestimmung der Gaszusammensetzung

Das Ziel dieses Arbeitspakets ist der Test und die Einbindung einer kompakten Sensorik zur Bestimmung der H₂-Konzentration im Feedgas des SOFC-Systems. Hierzu wurde

ein Wärmeleitfähigkeitssensor der MEMS AG erprobt und in das Brennstoffzellensystem integriert.

2.3.1. AP 4.1 – Experimentelle Charakterisierung von Sensoren

Der eingesetzte Sensor aus der Reihe *gasQSTM* in der Variante *static* misst durch den Einsatz eines mikrothermischen Elements die Wärmeleitfähigkeit eines binären Erdgas-Wasserstoffgemisches und bestimmt darüber den Wasserstoffanteil im Gas. Zur Überprüfung der Eignung des Sensors wurden Messungen der Wasserstoffkonzentration in Erdgas-Wasserstoffgemischen durchgeführt und mit der vorgegebenen Konzentration abgeglichen. Die Dosierung von Erdgas und Wasserstoff wurde durch MFCs realisiert, wobei die Mischstrecke so gewählt wurde, dass die Gase am Messpunkt vollständig gemischt vorlagen. Es wurden verschiedene H₂-Konzentrationsprofile über die Zeit abgefahren, wodurch sowohl das statische als auch das dynamische Verhalten des Sensors überprüft wurde. Jede der Messungen wurde dreimal wiederholt und alle im Folgenden gezeigten Ergebnisse sind gemittelte Werte dieser Messungen. Zunächst wurden stationäre Betriebspunkte mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen (0 bis 100 Vol.-%) bei unterschiedlichen Gesamtvolumenströmen (50 – 250 l/h) angefahren, um die Messabweichungen zu quantifizieren. In Abbildung 13 ist eines der Wasserstoffkonzentrationsprofile dargestellt. Aus Abbildung 14 wird ersichtlich, dass der absolute Fehler in Vol.-% mit steigendem Gesamtvolumenstrom zunimmt, dabei jedoch nicht eine Abweichung von 2,5 Vol.-% überschreitet. Die größten Abweichungen liegen bei einer H₂-Konzentration von 30 Vol.-%.

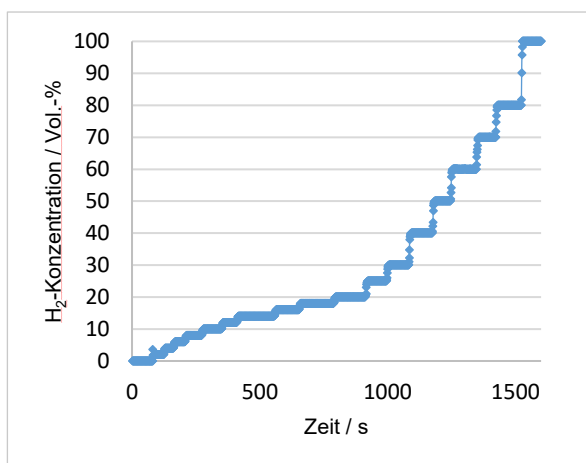


Abbildung 13: Eines der H₂-Konzentrationsprofile zur Messung der statischen Betriebspunkte

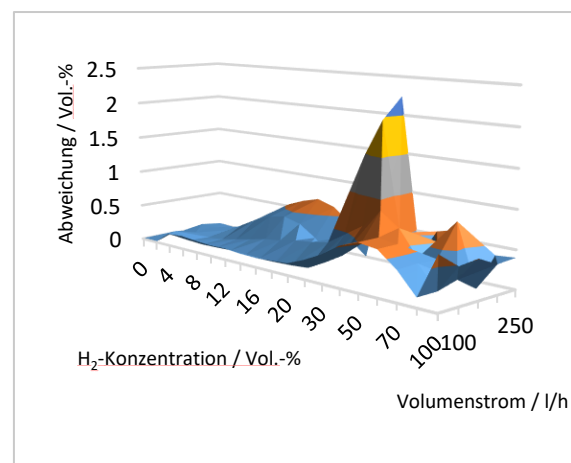


Abbildung 14: Gemittelte Abweichung in Vol.-% der statischen Betriebspunkte

Die Abweichungen zwischen vorgegebener und gemessener H₂-Konzentration sind ebenfalls qualitativ und quantitativ während der dynamischen Messungen zu beobachten gewesen. Im Rahmen der dynamischen Untersuchungen wurden Rampen- und Stufenprofile der Wasserstoffkonzentration vorgegeben, um später auftretende

Schwankungen im Erdgasnetz abzubilden. Ein Ausschnitt des zeitlichen Verlaufs der gemessenen Konzentration im Vergleich zu der durch die MFC vorgegebene Konzentration während einer der Messungen ist in Abbildung 15 dargestellt. Hierbei ist einerseits ein Verzug von 1 – 2 s festzustellen, der jedoch in der Größenordnung des Messintervalls von 1 s liegt. Andererseits sind hier ebenfalls die vorher beschriebenen Abweichungen zu erkennen, nachdem die Wasserstoffkonzentration ihren stationären Zustand erreicht hat.

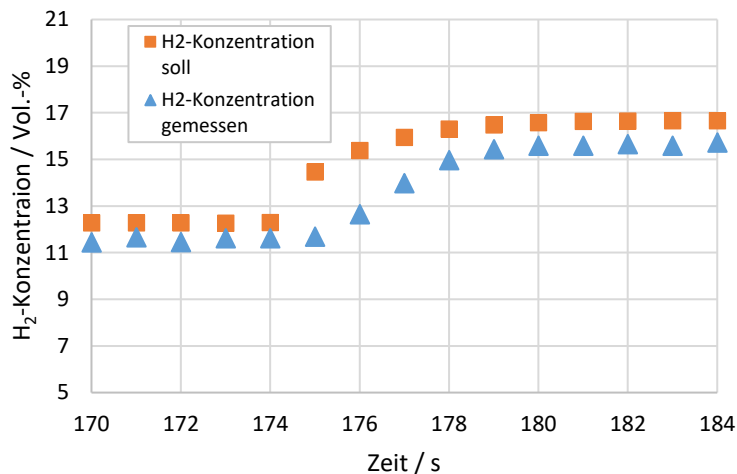


Abbildung 15: Dynamische Antwort des Wasserstoffsensors

Die modellbasierten Sensitivitätsanalysen aus AP 2.1 bzgl. der Wasserstoffkonzentration zeigen, dass die absoluten Abweichungen zwischen der Messung und der vorgegebenen Konzentration für eine Regelung ausreichend gering sind. Die Abweichungen sind zudem reproduzierbar und können somit ggf. bei der Auslegung einer Regelung berücksichtigt werden. Das dynamische Verhalten des Sensors ist lediglich durch das Messintervall bestimmt, was verglichen mit dem transienten Verhalten des gesamten Systems gering ist.

AP 6 - Marktstudien zu weiteren Anwendungsfeldern

2.3.2. AP 6.1 - Dezentrale Stromversorgung in der Industrie

In AP 6.1 wurde eine Marktstudie durchgeführt, in der das Potential und die Marktchancen der Skalierung der SOFC-Technologie zu höheren Leistungsklassen zur dezentralen Stromversorgung untersucht wurde. Neben der Analyse des Anwendungsbereichs der 100 kW Leistungsklasse, beispielsweise zur Versorgung von größeren Wohngebäuden oder Einrichtungen wie Schulen und Krankenhäusern wurde ein besonderer Fokus auf die Skalierung zu höheren Leistungsbereichen zur Versorgung der chemischen Industrie gelegt.

Die heutige und auch künftig zu erwartende Hauptanwendung der SOFC liegt in stationären Systemen zur Strom- und Wärmebereitstellung. Die Mikro-KWK-Anwendungen wurden in den letzten Jahren unter anderem durch verschiedene staatlich geförderten Projekte, wie bspw. das *Ene-Farm-Programm* in Japan vorangetrieben. Entscheidend für die Marktablierung ist die Entwicklung der spezifischen Kosten der SOFC. Aus der Analyse in Abbildung 16 ist einerseits zu erkennen, dass diese mit steigender produzierter Stückzahl stark abnehmen und andererseits ist ein positiver Effekt der Erhöhung der Leistungsklasse zu sehen [9].

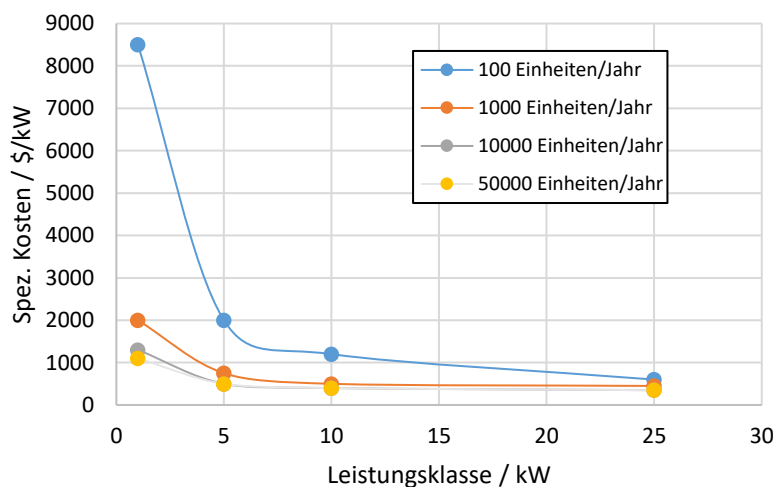


Abbildung 16: Spezifische Kosten der SOFC in Abhängigkeit der produzierten Stückzahl und Leistungsklasse [9]

Aus der Marktanalyse hat sich ergeben, dass die Hersteller von SOFC-Anlagen diesem Trend folgen. Zwischen 2016 und 2021 stieg die installierte Leistung von 62,9 MW auf 206,9 MW [9]. Dies resultierte einerseits aus einem Anstieg der Anzahl von installierten Systemen, andererseits zeigen die Bemühungen verschiedener Hersteller wie *Bloom Energy*, *Ceres Power* oder *Weichai Power*, dass höhere Leistungsklassen (<100 kW) der einzelnen Anlagen angestrebt werden.

Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführte Techno-Ökonomische Analyse hat sich mit dem Scale-up von SOFC-Systemen befasst. Hierzu wurde auf Grundlage der Marktrecherche ein repräsentatives System betrachtet, welches an die auf dem Markt erhältlichen Systemen angelehnt wurde.

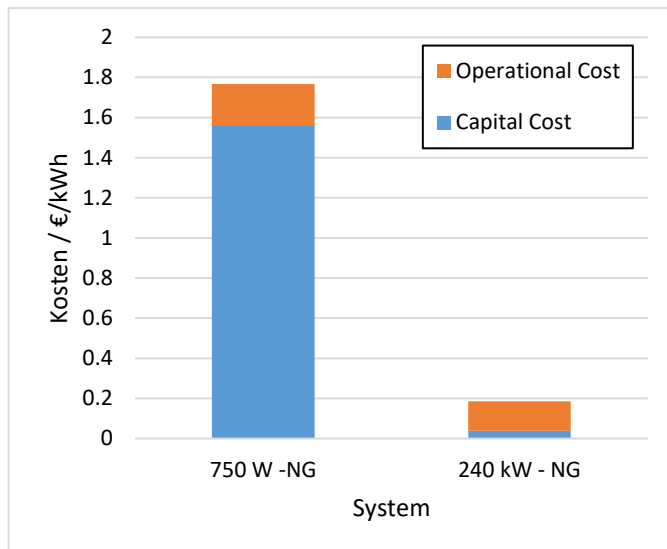


Abbildung 17: Stromkosten für ein 750 W und ein 240 kW erdgasbasiertes System aufgeteilt in Kapital- und Betriebskosten

Die Kosten für eine kWh Strom aufgeteilt in Kapital- und Betriebskosten für ein 750 W und ein 240 kW System sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Kosten des 750 W Systems liegen bei 1,766 €/kWh, wohingegen die Kosten des hochskalierten Systems bei 0,185 €/kWh liegen. Das größte Potential zur Kostenreduktion durch das Hochskalieren liegt in den Kapitalkosten, wohingegen die Betriebskosten hauptsächlich von den Erdgaskosten abhängen. Durch den Unterschied der Gaskosten für Haushalte und Industrie sind die geringen Betriebskosten des 240 kW Systems zu erklären.

Die Marktrecherche und Techno-Ökonomische Analyse haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Produktion (Economy of Scale) und die Skalierung hin zu größeren Leistungsklassen eine Preisreduktion von SOFC-Systemen erwarten lassen. Dies deckt sich mit dem wachsenden Brennstoffzellenmarkt und den Vorhaben verschiedener Hersteller, weshalb ein vermehrter Einsatz dieser Technologie auch in Zukunft zu erwarten ist.

3. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Mittel wurden wie geplant verausgabt.

4. Angemessenheit und Notwendigkeit der geleisteten Aufwände

Die durchgeführten Forschungsarbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen.

5. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen des Vorhabens konnte die bestehende Expertise im Bereich der SOFC-Technologie gezielt erweitert werden. Die im Projekt entwickelten Simulationsmodelle sind flexibel einsetzbar und dienen als Grundlage für weiterführende Analysen und Optimierungen

von SOFC-Systemen. Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen belegen die Funktionsfähigkeit und Eignung des eingesetzten Sensors. Damit wurde eine wesentliche Voraussetzung für die mögliche kommerzielle Integration dieser Messtechnik in zukünftige SOFC-Anwendungen geschaffen.

Die im Rahmen des Projekts erarbeiteten wissenschaftlichen Erkenntnisse stehen nach Projektende dauerhaft für Forschung und Lehre zur Verfügung. Sie werden gezielt in zukünftige studentische Abschlussarbeiten sowie in Promotionsvorhaben integriert und leisten damit einen Beitrag zur praxisnahen Qualifizierung des wissenschaftlichen Nachwuchses. Durch diese Verankerung in der akademischen Ausbildung wird die Entwicklung von Fachkompetenz im Bereich der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie nachhaltig gefördert.

Darüber hinaus wurde der Dialog mit Industriepartnern gezielt ausgebaut. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse bieten Potenzial zur Effizienzsteigerung und Kostenoptimierung und können auf angrenzende Anwendungsfelder übertragen werden.

6. Fortschritt des Stands der Technik während der Projektlaufzeit

Zu Beginn des Projekts zeigte eine umfassende Literaturrecherche, dass keine wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur katalytischen partiellen Oxidation unter erhöhtem Wasserstoffanteil vorlagen. Zwar existieren Studien zur Beimischung von Wasserstoff in SOFC-basierten Mikro-KWK-Systemen, diese konzentrieren sich jedoch auf Systeme mit Dampfreformierung. Im Verlauf des Projekts wurde der Stand der Technik fortlaufend beobachtet. Trotz regelmäßiger Recherchen konnte keine relevante Erweiterung oder Veränderung in der Fachliteratur identifiziert werden.

7. Veröffentlichung der Ergebnisse

Die simulativen Arbeiten werden ggf. in einer Publikation mit den experimentellen Untersuchungen des Systems veröffentlicht.

Literatur

1. Grosselindemann, C., et al., *Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni/Gadolinium-Doped Ceria Fuel Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2021. **168**(12) DOI: 10.1149/1945-7111/ac3d02.
2. Riegraf, M., et al., *Enhancing the Mechanical Strength of Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells with Thin and Dense Doped-Ceria Interlayers*. ACS Appl Mater Interfaces, 2021. **13**(42): p. 49879-49889 DOI: 10.1021/acsami.1c13899.
3. *Netzentwicklungsplan Gas 2022–2032*. 2021, FNB Gas.
4. *Gasnetzgebietstransformationsplan*, V. DVGW, Editor. 2023.

5.DVGW, e.o., avacon, *Erstmals 20 Prozent Wasserstoff im deutschen Gasnetz*. 2021.

6.G 260 *Arbeitsblatt*. 2021, DVGW.

7.Tavazzi, I., et al., *Steady-state and transient analysis of a CH₄-catalytic partial oxidation reformer*. AIChE Journal, 2006. **52**(9): p. 3234-3245 DOI: 10.1002/aic.10938.

8.Kuai, P., et al., *An annular reactor for direct methane autothermal reforming*. Chemical Papers, 2021. **75**(9): p. 4803-4816 DOI: 10.1007/s11696-021-01701-z.

9.Cigolotti, V., M. Genovese, and P. Fragiaco, *Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems*. Energies, 2021. **14**(16) DOI: 10.3390/en14164963.