



Lehrstuhl für Energieverbundtechnik

Masterarbeit



Modellierung einer Power-to-Gas-(to-
Power)-Anlage auf Basis einer RSOC mit
Epsilon® Professional

Simon Spath, BSc

Juni 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 17.06.2019

(Simon Spath)

Unterschrift Verfasser/in
Simon, Spath
Matrikelnummer: 01335323

KURZFASSUNG

Die Einbindung fluktuierender erneuerbarer Energieträger schafft vielseitige Herausforderungen für das Stromnetz. Erhöhte Energiespeicherkapazitäten könnten eine zunehmende Integration erneuerbarer Energien erleichtern. Power-to-Gas-Anlagen stellen eine mögliche Option hierfür dar, indem sie überschüssigen Strom zur elektrochemischen Gewinnung von Brenngasen (meist Wasserstoff) nutzen. Diese können gespeichert und gegebenenfalls wieder rückverstromt werden (Power-to-Gas-to-Power). Dadurch ist sowohl eine kurzfristige Stabilisierung der Stromnetze als auch eine langfristige Speicherung überschüssiger elektrischer Energie möglich.

PtG-Konzepte auf Basis von Reversiblen Festoxidzellen (RSOC) sind dabei besonders vielversprechend. Sie weisen theoretisch die höchsten Wirkungsgrade auf und ermöglichen Elektrolyse- und Brennstoffzellenbetrieb mit derselben elektrochemischen Zelle. Allerdings befinden sich die Zellen und ihre Einbindung in eine Gesamtanlage noch im Entwicklungsstadium.

Ziel der Arbeit ist einerseits die Entwicklung eines elektrochemischen Modells einer RSOC, andererseits die Einbindung dieses Modells in die Modellierung einer Gesamtanlage inklusive Balance of Plant. Das RSOC-Modell erlaubt es dabei eine RSOC-Zelle zu dimensionieren (Zellfläche) bzw. Aufbau (Anzahl Einzelzellen) und Anzahl benötigter RSOC-Stacks zu ermitteln, sowie Brennstoffzellenbetrieb und Elektrolysebetrieb in Teillast abzubilden. Dabei kann auch der Betrieb der Zellen mit unterschiedlichen Brenngasen simuliert werden.

Die gesamte Modellierung erfolgt mithilfe der Simulationssoftware EBSILON® Professional. Abschließend werden wichtige Ergebnisse, wie beispielsweise die Round-Trip-Efficiency der gesamten Energiewandlungskette, auf Anlagenebene diskutiert und Potenziale für weitere Prozessoptimierungen aufgezeigt.

ABSTRACT

The integration of fluctuating renewable energy sources is a major challenge for the electrical grid. Large energy storage capacities could facilitate an increasing integration of renewable energies. Power-to-gas plants represent a possible option by using surplus electricity for the electrochemical production of fuel gases (usually hydrogen). These can be stored and, if necessary, be reconverted into electrical energy (Power-to-Gas-to-Power). This enables both a short-term stabilisation of the electrical grid and a long-term storage of excess electrical energy.

PtG-concepts based on reversible solid oxide cells (RSOC) are particularly promising. Theoretically, they have the highest efficiencies and enable electrolysis and fuel cell operation with the same electrochemical cell. However, the cells and their integration into a complete system are still in the development stage.

The aim of this master's thesis is on the one hand to develop an electrochemical model of an RSOC and on the other hand to implement this model into the simulation of a complete plant including balance of plant. The RSOC model allows simulating fuel cell and electrolysis operation at part load and to dimension RSOC-stacks, which means that the number of individual cells connected in series and the number of required stacks is determined (based on cell active area). The operation with different fuel gases can also be simulated.

The entire modelling is carried out in the simulation software EBSILON® Professional. Finally, important results, such as the round trip efficiency of the entire energy conversion chain, are discussed at plant level and potentials for further process optimizations are identified.

VORWORT

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich im Laufe des Studiums und bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Pechtl und Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger möchte ich dafür danken, dass sie diese Arbeit ermöglicht und mich auf die zahlreichen Fragestellungen rund um die RSOC aufmerksam gemacht haben. Zudem gilt ihnen für die kompetente Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit mein Dank. Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger möchte ich außerdem für die Begutachtung dieser Arbeit danken. Bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Martin Posch, der mir zusammen mit Dr. Pechtl in zahlreichen Gesprächen bei der Entwicklung des Modells und der softwaretechnischen Umsetzung zur Seite gestanden hat, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Zu guter Letzt gebührt meinen Eltern ein großes Dankeschön, die mich immer unterstützt und so mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

INHALTSVERZEICHNIS

Nomenklatur	I
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
2.1 Vorgehensweise.....	3
3 Theoretischer Hintergrund	4
3.1 Grundprinzip elektrochemischer Zellen	4
3.2 Grundprinzip der Brennstoff-u. Elektrolysezellen	5
3.2.1 Vergleich wichtiger Zellentypen.....	5
3.2.2 Reversible Brennstoffzellen	7
3.3 Die reversible SOFC (RSOC).....	8
3.3.1 Elektrochemische Grundlagen der RSOC	10
3.3.2 Thermodynamische Grundlagen der RSOC.....	12
3.3.3 Strom-Spannungsverhalten einer realen Zelle	15
3.4 Modellierung der RSOC.....	23
3.4.1 Vereinfachtes Modell des Reaktionsmechanismus	23
3.4.2 Stoffbilanz und chemisches Gleichgewicht.....	25
3.4.3 Ermittlung der Aktivierungsüberspannung.....	28
3.4.4 Ermittlung der ohmschen Überspannung.....	30
3.4.5 Ermittlung der Diffusionsüberspannung.....	31
3.4.6 Zellspannung, Energiebilanz und Wärmeverlust	35
3.4.7 Druckverlust	36
3.5 RSOC basiertes PtGtP-Konzept	37
3.5.1 Stand der Technik.....	37
3.5.2 Grundlegendes Anlagenschema und Prozessparameter	38

Inhaltsverzeichnis

3.5.3	RSOC-Stack	42
3.5.4	Wasserstoff-Kompressions-Einheit	43
3.5.5	Wasserstoff-Druckspeicher	43
3.5.6	Round-Trip-Efficiency eines RSOC-Energiespeichersystems.....	44
4	Modellbeschreibung	45
4.1	Modell der RSOC.....	45
4.1.1	Allgemeiner Berechnungsablauf	45
4.1.2	Grundlegendes Modell der Einzelzelle (bzw. des Stacks)	47
4.1.3	Konkrete Funktion der einzelnen Bestandteile.....	53
4.1.4	Auslegung der Einzelzelle bzw. des Stacks (Designfall).....	60
4.1.5	Berechnung eines Teillastbetriebspunkts (Off-Design-Fall).....	64
4.1.6	Parameter für die Modellierung des Wärmeverlusts	66
4.2	Modell der Anlage.....	67
5	Empirischer Teil	69
5.1	Regression der Aktivierungsüberspannungsparameter	69
5.2	Validierung des Einzelzellen-Modells	72
5.3	Limitierungen des Einzelzellen-Modells	75
5.4	Ergebnisse der Anlagensimulation	78
5.5	Diskussion und Vergleich der Ergebnisse auf Anlagenebene.....	80
5.6	Potentielle Optimierungsmöglichkeiten.....	81
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	83
7	Literaturverzeichnis	85

NOMENKLATUR

Abkürzungen

AEC	Alkaline electrolysis cell (Alkalische Elektrolysezelle)
AFC	Alkaline fuel cell (Alkalische Brennstoffzelle)
ASR	Area-specific resistance (flächenspezifischer Zellwiderstand)
BOP	Balance of plant
DGM	Dusty-Gas-Modell
EC	Electrolytic cell (Elektrolysezelle)
EL	Electrolyte (Elektrolyt)
FC	Fuel cell (Brennstoffzelle)
FE	Fuel electrode (Brenngaselektrode)
FU	Fuel utilization (Brennstoff/Brenngas-Nutzung)
GDC	Gadolinium-doped ceria (Gadolinium-dotiertes Ceroxid)
IEA	International Energy Agency (Internationale Energieagentur)
KOH	Kaliumhydroxid (Kalilauge)
LSCF	Lanthanum strontium cobalt ferrite (Strontium/Kobalt-dotierte Lanthanferrite)
LSGM	Lanthanum strontium gallate magnesite (Magnesium dotiertes Lanthangallat)
LSM	Lanthanum strontium manganite (Strontium dotiertes Lanthanmanganat)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
OCV	Open-circuit voltage (Leerlaufspannung)
OE	Oxygen electrode (Sauerstoffelektrode)
OU	Oxygen utilization (Sauerstoffnutzung)
PEM	Proton exchange membrane (protonenleitende Polymerm.)

Nomenklatur

PEMEL/PEMEC	Proton exchange membrane EC (Polymerelektrolyt-Elektrol.)
PE(M)FC	Proton exchange membrane FC (Polymerelektrolyt-Brennst.)
PtG	Power-to-Gas
PtGtP	Power-to-Gas-to-Power
RSOC	Reversible solid oxide cell (Reversible-Festoxidzelle)
SMR	Steam methane reforming (Methan-Dampfreformierung)
SOEC	Solid oxide electrolysis Cell (Festoxidelektrolysezelle)
SOFC	Solid oxide fuel cell (Festoxidbrennstoffzelle)
TPB	Triple Phase Boundary (Dreiphasengrenze)
WGS	Water-gas shift reaction (Wassergas-Shift-Reaktion)
YSZ	Ytria-stabilized zirconia (Yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid)

Formelzeichen

Formelzeichen	Erklärung [Einheit]
α	Ladungstransferkoeffizient []
a, b, c	Partialdruck-Exponenten Austauschstromdichte []
A_{cell}	(Gesamt-)Zellen-Fläche [m ²]
A_{SC}	Einzelzellen-Fläche [m ²]
ASR	Flächenspezifischer Zellwiderstand [$\Omega \cdot m^2$]
β	Durchtrittsfaktor (Symmetriefaktor) []
d	Schichtdicke/Schichtstärke [m]
d_p	Porendurchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient [m ² /s]
$D_{i,Kn}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient [m ² /s]

Nomenklatur

$D_{i,eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient [m^2/s]
E_{act}	Aktivierungsenergie Elektrodenreaktion [J/mol]
ε	Porosität []
F	Faraday-Konstante [C/mol]
FU	Brenngasnutzung []
γ	Präexponentieller Faktor Austauschstromdichte [A/m^2]
G	Freie Enthalpie [J]
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie [J/mol]
g	Molare freie Enthalpie [J/mol]
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie [J/mol]
$\Delta \dot{H}$	Enthalpiestrom (-differenz) [W]
h	Molare Enthalpie [J/mol]
h_{ch}	Charakteristische Abmessung Gaskanal (Höhe/Breite) [m]
H_u	Spezifischer Heizwert [J/kg]
I	Stromstärke [A]
j	Stromdichte [A/m^2]
j_0	Austauschstromdichte [A/m^2]
K	Gleichgewichtskonstante []
k	Wärmedurchgangskoeffizient [$W/(m^2 \cdot K)$]
μ	Chemisches Potential [J/mol]
M	Molare Masse [kg/mol]
\dot{m}	Massenstrom [kg/s]
n	Anzahl Zellen/Stacks []
N	Stoffmenge [mol]
\dot{N}	Stoffmengenstrom [mol/s]

Nomenklatur

η_{el}	Elektrischer Wirkungsgrad []
η	Überspannung [V]
η_{act}	Aktivierungsüberspannung [V]
η_{conc}	Diffusionsüberspannung [V]
η_{ohm}	Ohmsche Überspannung [V]
η_{RT}	Round-Trip-Efficiency []
ν	Stöchiometrischer Koeffizient []
OCV	Leerlaufspannung [V]
p	Gesamtdruck [bar]
p_i	Partialdruck [bar]
Δp	Druckverlust [bar]
P/P_{el}	Elektrische Leistung [W]
q	Elektrische Ladung [C]
Q	Wärme [J]
\dot{Q}	Wärmestrom [W]
\dot{Q}_{loss}	Wärmeverlust [W]
R	Universelle Gaskonstante [J/(mol·K)]
r_{ohm}	Flächenspezifischer ohmscher Widerstand [$\Omega \cdot m^2$]
r_{const}	Zusätzlicher flächenspezifischer ohmscher Widerstand [$\Omega \cdot m^2$]
ρ	Dichte [kg/m^3]
s	Molare Entropie [J/(mol·K)]
σ	Elektrische/ionische Leitfähigkeit [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie [J/(mol·K)]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]

Nomenklatur

τ	Tortuosität []
U	Spannung [V]
U_{Nernst}	Nernst-Spannung [V]
V_{deg}	„Degradations-Überspannung“ [V]
V_d	Diffusionsvolumen []
V_{leak}	„Leckage-Überspannung“ [V]
W	Arbeit [J]
y	Stoffmengenanteil []
z	Ladungszahl []

Indizes

Index	Erklärung
<i>avg</i>	Gemittelte Größe
<i>BOP</i>	Balance of plant
<i>cell</i>	Eigenschaft der Zelle
<i>EL</i>	Eigenschaft des Elektrolyten
<i>F</i>	Eigenschaft des Brenngases
<i>FE</i>	Eigenschaft der Brenngaselektrode
<i>i</i>	Eigenschaft der Komponente oder Elektrode <i>i</i>
<i>in</i>	am Eintritt (der Zelle)
<i>inter</i>	Eigenschaft des Interkonnektors
<i>max</i>	Maximalwert
<i>mol</i>	molekular
<i>nom</i>	nominal
<i>O</i>	Eigenschaft des Oxidationsmittels/Spülgases

Nomenklatur

<i>OE</i>	Eigenschaft der Sauerstoffelektrode
<i>out</i>	am Austritt (der Zelle)
<i>ox</i>	oxidiert
<i>red</i>	reduziert
<i>ref</i>	Referenzwert
<i>rev</i>	reversibel
<i>stack</i>	Eigenschaft des Stacks
<i>sur</i>	an Elektrodenoberfläche
<i>tpb</i>	an Dreiphasengrenze
<i>umg</i>	Umgebung
<i>ut</i>	Umgesetzt/reagiert
$()^0$	Standardzustand bzw. Standardbedingung (Eigenschaft von Reinphasen bei beliebiger Temperatur und Druck) Standardwert bzw. Normwert bei Bezug auf Temperatur oder Druck

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 3-1: Prinzipieller Aufbau elektrochemischer Zellen (nach [1])	4
Abbildung 3-2: Prinzipielle Funktionsweise wichtiger Brennstoffzellentypen (nach [2])	6
Abbildung 3-3 Zellgeometrie und Bruchfläche einer anodengestützten SOFC [15]	9
Abbildung 3-4: Globale chemische Reaktionen in SOEC und SOFC-Modus [10].....	12
Abbildung 3-5: Energie-u. Wärmebedarf eines idealen Elektrolyseprozesses von Wasser als Funktion der Temperatur (nach [3])	14
Abbildung 3-6: Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie einer RSOC mit charakteristischen Abschnitten	18
Abbildung 3-7: Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie einer RSOC bei konstantem Durchfluss und konstanter Brenngasausnutzung im Vergleich	20
Abbildung 3-8: Qualitativer Verlauf von Brenngasmenge, Stromdichte und Nernst-Spannung entlang der Elektrode bzw. des Gaskanals einer SOFC (nach [21])	21
Abbildung 3-9: Konzept des RSOC-Systems von Sunfire [38].....	37
Abbildung 3-10: Vereinfachtes Schema einer RSOC-PtGtP-Anlage	38
Abbildung 3-11: Optimiertes RSOC-Konzept nach Frank et al. [22].....	41
Abbildung 4-1: Allgemeiner Berechnungsablauf im Design/Off-Design	46
Abbildung 4-2: Übersichtsschema einer RSOC-Einzelzelle (nach [43])	47
Abbildung 4-3: Box-Modell der RSOC in Epsilon	49
Abbildung 4-4: Wesentliche Bestandteile des in Epsilon entwickelten RSOC-Modells	50
Abbildung 4-5: Aufbau des elektrochemischen Reaktors (Bestandteil des RSOC-Modells)	51
Abbildung 4-6: Alternative Berechnungsmöglichkeit im SOFC-Fall	51
Abbildung 4-7: Ablaufdiagramm Design-Fall SOFC (Variante 3: Vorgabe elektrische Leistung)	64
Abbildung 4-8: Grundlegendes Fließschema der RSOC-PtGtP-Anlage in Epsilon	67
Abbildung 5-1: Ergebnisse der Kalibrierung des Aktivierungsüberspannungsmodells mit experimentellen Daten nach [28]	71
Abbildung 5-2: Validierung des RSOC-Modells mit experimentellen Daten nach [28].....	72
Abbildung 5-3: Validierung des RSOC-Modells im SOFC-Betrieb mit experimentellen Daten nach [50]	73
Abbildung 5-4: Vergleich der berechneten und nach [18] experimentell ermittelten Produktgaszusammensetzung für die Co-Elektrolyse von 20mol% CO ₂ , 70mol% H ₂ O, 10mol% H ₂	74
Abbildung 5-5: Vergleich der berechneten und nach [18] experimentell ermittelten Produktgaszusammensetzung für die Co-Elektrolyse von 30mol% CO ₂ , 60mol% H ₂ O, 10mol% H ₂	74

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5-6: Vergleich der berechneten und nach [18] experimentell ermittelten Produktgaszusammensetzung für die Co-Elektrolyse von 40mol% CO ₂ , 50mol% H ₂ O, 10mol% H ₂	74
Abbildung 5-7: Vergleich der Anlagensimulation mit Ergebnissen nach [22].....	78

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3-1: Typische Betriebsparameter wichtiger Zellentypen [2, 3, 5]	7
Tabelle 3-2: Diffusionsvolumina der betrachteten Spezies [34]	34
Tabelle 5-1: Elektrochemische Parameter zur Ermittlung der Aktivierungsüberspannung.....	71
Tabelle 5-2: Ergebnisse und Parameter der Referenzberechnung	79

1 EINLEITUNG

Das erklärte energiepolitische Ziel unserer Zeit ist es, einen langfristigen und tiefgreifenden Wandel in der Energieversorgung herbeizuführen. Um den Klimawandel einzudämmen, gilt es in erster Linie den Anteil erneuerbarer Energieträger am Energiemix zu erhöhen und die Energieeffizienz von Prozessen weitestgehend zu verbessern.

Allerdings stellt ein zunehmender Anteil erneuerbarer Energieträger die Energieversorgung und insbesondere das Stromnetz vor komplexe Herausforderungen. Bedingt durch ihre Volatilität und Regionalität stehen erneuerbare Energieträger nicht überall und jederzeit im geforderten Ausmaß zur Verfügung. Diese räumliche und zeitliche (Saisonal, Tag/Nacht) Abweichung zwischen der vorliegenden Last im Netz und der aktuellen Verfügbarkeit ist die zukünftige Herausforderung zur Sicherstellung der Energieversorgung. Spontane, ungeplante Schwankungen durch Umwelteinflüsse und vorhandene Engpässe in der Übertragungsinfrastruktur gefährden zudem die Stabilität des Elektrizitätsnetzes.

Es ergibt sich daher also die Notwendigkeit, den Ausbau und die Planung der Übertragungsinfrastruktur auf Basis zukünftiger Stromflussmuster voranzutreiben, sowie zusätzliche Flexibilitätsoptionen innerhalb des Energiesystems zur Verfügung zu stellen. Hierzu werden seitens der Energieforschungs-Community unterschiedlichste Maßnahmen angedacht, von der Implementierung von Speichertechnologien, über eine Hybridisierung (energieträgerübergreifendes Energienetz) bis hin zum lastseitigen Eingriff in das Energiesystem (Demand Side Management). All diese Maßnahmen sind jedoch mit vielfältigen Widerständen verbunden, so ist beispielsweise die direkte Speicherung von elektrischer Energie prinzipiell schwierig zu realisieren. Unabdingbar ist daher also eine möglichst ganzheitliche Betrachtung des Energiesystems, um vorhandene Potentiale bestmöglich zu nutzen und unterschiedliche Sektoren miteinander zu koppeln.

Power-to-Gas-Konzepte stellen dabei eine solche Option dar. Überschussstrom dient der elektrochemischen Gewinnung von Brenngasen (z.B. Wasserstoff, Methan), diese werden eingespeichert und können bei Bedarf wieder rückverstromt werden (Power-to-Gas-to-Power). Sowohl eine kurzfristige Stabilisierung der Stromnetze als auch eine langfristige Speicherung überschüssiger elektrischer Energie in Form von chemischer Energie ist möglich. Potentiell kann auch bestehende Infrastruktur (Gasleitungen und Gasspeicher) genutzt werden. Zudem ergeben sich verschiedene Szenarien für eine Sektorkopplung, wie die Nutzung der produzierten Brenngase in der chemischen Industrie oder im Verkehrssektor.

Die geringe Round-Trip-Efficiency der PtGtP-Route sowie insgesamt ein noch beträchtlicher Forschungsaufwand stellen sich als nachteilig dar.

PtGtP-Konzepte, die auf einer RSOC (Reversiblen-Festoxid-Zelle) basieren, sind innerhalb der diskutierten PtG-Technologien eine vielversprechende Entwicklung und bieten einige Vorteile und Alleinstellungsmerkmale gegenüber anderen Zellentypen. Bedingt durch die hohen Betriebstemperaturen weisen Festoxidzellen im Vergleich zu den anderen Brennstoffzellentechnologien die höchsten Wirkungsgrade auf. Auch kohlenwasserstoffhaltige Gase und Synthesegase ($H_2/CO-H_2O/CO_2$ -System) können im Gegensatz zu anderen Zelltypen eingesetzt werden. Allerdings befinden sich die Zellen und ihre Einbindung in eine Gesamtanlage im Vergleich auf geringem TRL (Technologiereifegrad). Der Elektrolysebetrieb für die Gewinnung der Brenngase und der Brennstoffzellenbetrieb für die Verstromung lassen sich mit derselben elektrochemischen Zelle realisieren. Bei den anderen Zellentypen (PEM-Zellen, alkalische Zellen) ist dies nicht der Fall, es braucht separate Elektrolyse- und Brennstoffzellen. Für die Verstromung werden daher klassischerweise auch konventionelle Kraftwerksprozesse angedacht, welche allerdings thermodynamische Nachteile gegenüber der Verstromung in einer Brennstoffzelle aufweisen. Zudem entfällt bei Verwendung der RSOC-Technologie die bei konventionellen Kraftwerksprozessen notwendige, energetisch aufwendige, Methanisierung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Entwicklung eines Modells einer RSOC und in weiterer Folge eines PtG bzw. PtGtP-Anlagenkonzepts auf Basis einer RSOC, welches sich aus den genannten Gründen von klassischen PtG-Konzepten unterscheidet. Die Modellierung erfolgt mithilfe von EBSILON®Professional, einer Simulationssoftware für thermodynamische Kreislaufprozesse.

2 AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen folgende wesentliche Aufgabenstellungen abgearbeitet werden:

- Ein möglichst detailliertes und vielseitiges thermodynamisches Modell einer RSOC soll entwickelt und in EBSILON Professional implementiert werden.
- Ein solches RSOC-Zellensystem soll in ein Modell einer Gesamtanlage inklusive Balance of Plant eingegliedert werden.
- Die Berechnungen mittels des Modells sollen Aufschluss über das systemische Verhalten einer RSOC geben, wie beispielsweise auf Anlagenebene zu erwartende Wirkungsgrade. Dazu ist eine vollumfängliche Teillastfähigkeit des Modells Voraussetzung.

2.1 Vorgehensweise

Beginnend bei einer Literaturstudie zum Thema, soll in einem ersten Schritt ein Einzelzellen-Modell einer RSOC entwickelt werden, welches in einem zweiten Moment unter Berücksichtigung der spezifischen Möglichkeiten und Anforderungen (vorhandene Bauteile, Programmiersprache, Lösungsalgorithmen usw.) in EBSILON implementiert werden soll. Dieses Modell soll unter Vorgabe verschiedener Spezifikationswerte einer RSOC (Abmaße von Elektrolyt/Elektroden, Stoffparameter und elektrochemische Parameter) den Betrieb mit Wasserstoff/Wasserdampf sowie mit Kohlenwasserstoffen (CH_4 , Syngas) abbilden. Der Fokus soll dabei auf einer systemisch/bilanziell korrekten Beschreibung einer RSOC liegen. Es gilt dieses Modell anschließend mittels experimenteller Ergebnisse (Literaturdaten) zu validieren.

Ausgehend von der Beschreibung der Einzelzelle soll ein Modell eines Zellenstacks abgeleitet werden, indem vereinfachend identisches Verhalten aller Zellen eines Stacks angenommen wird. Dieses soll in ein Modell einer Gesamtanlage inklusive Balance of Plant (Gebläse, Wärmeübertrager...) integriert werden, wobei die entsprechenden Bauteile und ihr Teillastverhalten in der Simulationsumgebung EBSILON bereits hinterlegt sind.

3 THEORETISCHER HINTERGRUND

3.1 Grundprinzip elektrochemischer Zellen

In einer elektrochemischen Zelle finden Redoxreaktionen unter Aufnahme oder Abgabe von elektrischer Energie statt.

Reduktion und Oxidation erfolgen dabei immer in zwei getrennten Reaktionsräumen. Das Verbinden dieser so entstandenen Halbzellen mit einem internen Ionenleiter und einem äußeren Elektronenleiter schließt den Stromkreis.

Der prinzipielle Aufbau einer solchen elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die wesentlichen Komponenten sind dabei ein Elektrolyt, zwei Elektroden (Kathode und Anode) und der elektrische Verbraucher (im Brennstoffzellenfall) bzw. die Spannungsquelle (im Elektrolysefall) [1].

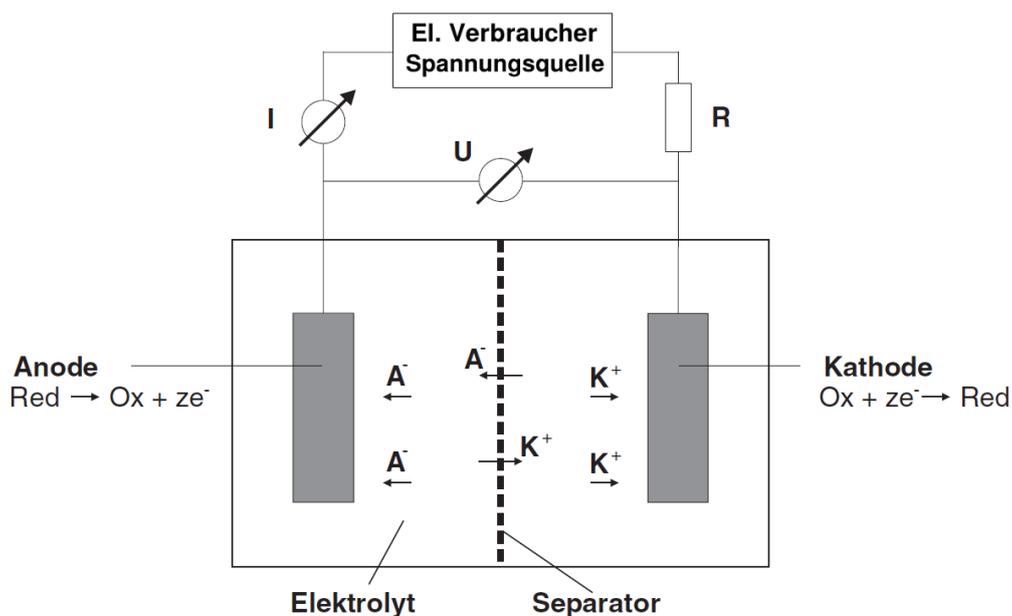


Abbildung 3-1: Prinzipieller Aufbau elektrochemischer Zellen (nach [1])

Die chemischen Reaktionen finden an den Elektroden statt, an der Anode die Oxidationsreaktion und an der Kathode die Reduktionsreaktion. Die Elektroden tauchen dabei in einen chemisch inerten Elektrolyten ein, der ionisch leitfähig ist. Der Separator ist eine semipermeable Membran, durch die nur jene Ionensorte diffundiert, welche für den Ladungsausgleich erforderlich ist. Er ist ein Teil des Elektrolytraums, trennt Anoden- und Kathodenraum und verhindert als elektrischer Isolator den Kurzschluss der Elektroden. [1]

Je nach Zellentyp und Anwendung variieren der konkrete Aufbau, die eingesetzten Materialien und die ablaufenden Reaktionsmechanismen erheblich.

3.2 Grundprinzip der Brennstoff-u. Elektrolysezellen

Elektrochemische Zellen können grob in Elektrolysezellen und galvanischen Zellen eingeteilt werden.

Elektrolysezellen (engl. electrolytic cells, EC) nutzen zugeführte elektrische Energie um nicht spontan ablaufende Redoxreaktionen anzutreiben. Dadurch lassen sich verschiedene Stoffe elektrochemisch gewinnen. Für die weitere Betrachtung liegt der Fokus auf der Elektrolyse von Wasser bzw. Wasserdampf zur Gewinnung von Wasserstoff. Die Bruttoreaktion ist in (3-1) wiedergegeben:



Galvanische Zellen nutzen das umgekehrte Prinzip. Elektrische Energie wird aus spontan ablaufenden Redoxreaktionen gewonnen. Brennstoffzellen (engl. fuel cells, FC) sind dabei eine Gruppe von galvanischen Zellen. Man führt der Brennstoffzelle Brenngase, meist H_2 , aber wie erwähnt auch Kohlenwasserstoffe oder CO und ein Oxidationsmittel (Luft oder reinen Sauerstoff) kontinuierlich zu und Reaktionsprodukte (H_2O , CO_2) ab. Ziel ist die kontinuierliche Gewinnung elektrischer Energie durch die elektrochemische Oxidation der Brenngase. Brennstoffzellen wandeln die „chemische Energie“ des Brennstoffs dabei direkt in elektrische Energie um. Der Wirkungsgrad wird also nicht durch den Carnot-Faktor begrenzt, sondern erreicht theoretisch bis zu 100%, ein grundsätzlicher Unterschied und Vorteil gegenüber herkömmlichen Kraftwerksprozessen. [2]

Die Bruttoreaktion für die Wasserstoffoxidation ist in (3-2) wiedergegeben, sie entspricht der stöchiometrischen Verbrennungsreaktion von H_2 :



3.2.1 Vergleich wichtiger Zellentypen

Je nach Arbeitstemperatur werden Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturzellen unterschieden.

Prinzipiell stellt die Elektrolyse die Umkehrung der Brennstoffzelle dar und umgekehrt. Mit einem spezifischen Zellentyp lässt sich theoretisch beides realisieren. Allerdings unterscheiden sich Elektrolysezellen und Brennstoffzellen desselben Typs normalerweise voneinander. Das heißt, Zellen eines Typs sind entweder als Elektrolyse- oder Brennstoffzelle gedacht und ausgelegt. Die verwendeten Materialien (vor allem die katalytisch aktiven

Elektrodenmaterialien) und die Prozessführung sind jeweils an die spezifischen Anforderungen angepasst.

Namensgebend für einen Zellentyp ist jeweils der verwendete Elektrolyt. Die Wichtigkeit der einzelnen Typen richtet sich dabei vor allem nach der Anwendung. Die drei wichtigsten Elektrolysezellentypen sind AEC (Alkalische Elektrolysezelle), PEMEC und SOEC (Festoxid-Elektrolysezelle) [3]. PEMFC (Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle) und SOFC (Festoxid-Brennstoffzelle) stellen dabei auch wichtige Brennstoffzellentypen dar. Die AFC (Alkalische Brennstoffzelle) spielt mittlerweile eine untergeordnete Rolle [4].

Bei AEC/AFC und PEMFC/PEMEC handelt es sich um Niedertemperaturzellen. SOFC/SOEC sind Hochtemperaturzellen. Bedingt durch die unterschiedlichen Elektrolyten (fest oder flüssig), sowie der unterschiedlichen Betriebstemperaturen, ergeben sich bei den Zellen unterschiedliche Reaktionsmechanismen, Anforderungen an die einsetzbaren Gase und die verwendeten Materialien.

Abbildung 3-2 gibt eine grafische Übersicht über die prinzipiell unterschiedlichen Abläufe bei den betrachteten Brennstoffzellentypen (nach [2]). Im Brennstoffzellenbetrieb wird das entstehende Reaktionsprodukt Wasser beispielsweise abhängig vom Zellentyp entweder an Kathode oder Anode gebildet.

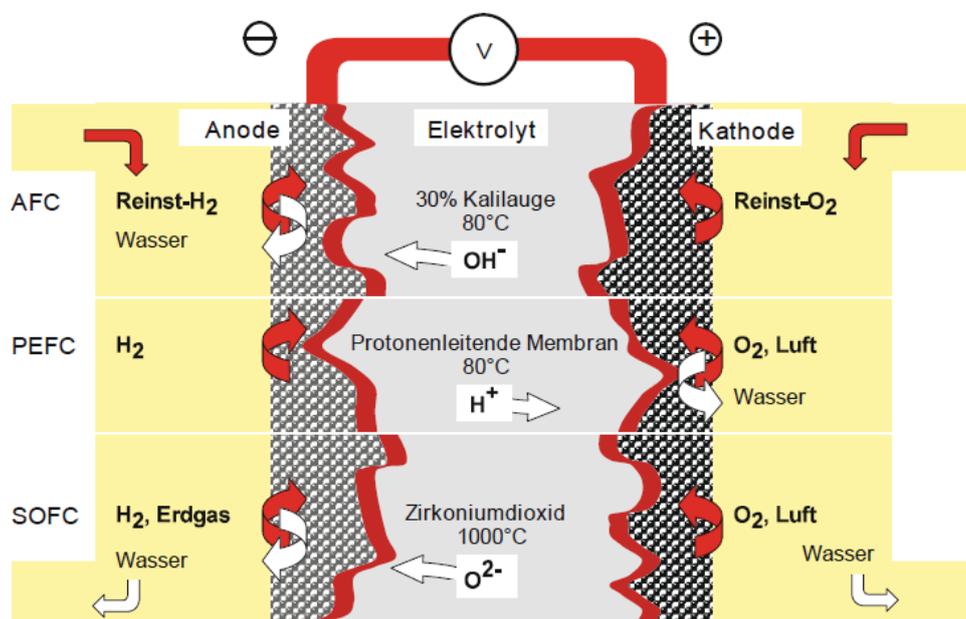


Abbildung 3-2: Prinzipielle Funktionsweise wichtiger Brennstoffzellentypen (nach [2])

Im Fall von Elektrolysebetrieb sind die Vorgänge jeweils umgekehrt, wobei aus der Kathode entsprechend die Anode wird.

Nachfolgende Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die Unterschiede, typischen Betriebsparameter und verfügbaren Stackgrößen der Zellentypen.

Tabelle 3-1: Typische Betriebsparameter wichtiger Zellentypen [2, 3, 5]

	AEC/AFC		PEMFC/PEMEC		SOFC/SOEC	
	FC	EC	FC	EC	FC	EC
Temperatur (°C)	20-100	60-90	60-120	50-80	800-1000	700-900
Druck (bar)	<4	10-30	<15	20-50	1-15	
Elektrolyt	KOH (30% aq.)		PEM ^a		YSZ ^b	
Ladungsträger	OH ⁻ -Ion		H ⁺ /H ₃ O ⁺ -Ion		O ²⁻ -Ion	
Reaktand	rein. H ₂	Wasser	H ₂	Wasser	H ₂ +CO	H ₂ O ^c +CO ₂
Oxidationsmittel	rein. O ₂	/	O ₂ /Luft	/	O ₂ /Luft	/
Stromdichte (A/cm ²)	<1	<0,45	1,0 – 2,0		0,3-1	
El. Wirkungsgg.(max)	<70%	<71%	<60%	<68%	<65	<100%
Zellenfläche (m ²)	<0,05	<3,6	<0,13		<0,06	
Stackgröße (kW)	<100	<6000	<100	<2000	<2000	<10

^a protonenleitende Polymermembran (fest) ^b yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid (fest) ^c dampfförmig

Nicht aufgelistet sind die unterschiedlichen katalytisch aktiven Elektrodenmaterialien, bei denen es wie erwähnt ebenfalls erhebliche Unterschiede zwischen den Typen gibt. Die SOFC/SOEC wird noch im Detail beschrieben (siehe Kapitel 3.3), ist sie doch Grundlage der RSOC.

3.2.2 Reversible Brennstoffzellen

Die reversible oder regenerative Brennstoffzelle kann abwechselnd als Brennstoffzelle und Elektrolyseur betrieben werden. Sie befindet sich aktuell im Forschungsstadium und bietet potentiell vielversprechende Einsatzmöglichkeiten in der elektrochemischen Energietechnik. Herausfordernd sind vor allem die Anforderungen an die Elektrodenmaterialien, diese müssen bifunktional hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität sein [6].

Die Grundtypen reversibler Zellen bleiben allerdings dieselben. In der Vergangenheit wurden Versuche mit PEM-Zellen und alkalischen Zellen durchgeführt, mit noch nicht überzeugenden Leistungsdaten [6].

Am vielversprechendsten ist die RSOC, die reversible Festoxidzelle, die nahezu uneingeschränkt reversibel betrieben werden kann [7] und auch generell einige Vorteile gegenüber PEM-Zellen und alkalischen Zellen aufweist, was sich insgesamt in hohen Wirkungsgraden äußert. Bedingt durch die hohe Betriebstemperatur einer RSOC ergeben

sich in erster Linie kinetische Vorteile und es können kostengünstigere Katalysatoren eingesetzt werden, da keine Edelmetalle notwendig sind [2]. Langfristig gesehen werden für Festoxidzellen daher die geringsten Investitionskosten erwartet [3]. Zudem ermöglicht die RSOC auch ein gewisses Maß an Brennstoffflexibilität und einen thermodynamisch vorteilhaften Elektrolysebetrieb. Nachfolgendes Kapitel 3.3 beschäftigt sich ausführlich mit der RSOC und ihren Besonderheiten.

3.3 Die reversible SOFC (RSOC)

Die reversible Festoxidzelle (RSOC) baut auf die SOFC/SOEC auf und besteht aus denselben bzw. ähnlichen Komponenten und Materialien.

Prinzipiell lassen sich bei Festoxidbrennstoffzellen tubulare und planare Zelldesigns unterscheiden. Typischerweise haben planare Zellen höhere volumetrische Leistungsdichten und eine bessere elektrische Performance, tubulare Zelldesigns haben dafür geringere Dichtungsprobleme und vermindern das durch die hohen Betriebstemperaturen auftretende Problem der thermischen Spannungen [8]. In jüngster Zeit ist das planare Konzept allerdings häufiger anzutreffen und wird auch von den meisten Zellenhersteller verwendet [9]. In Folge liegt der Fokus dieser Arbeit also auf dem planaren Design.

Kernstück einer RSOC-Zelle ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA), die sich aus zwei porösen Gasdiffusionselektroden mit Katalysatorschicht und einer dünnen, gasdichten Festelektrolytschicht zusammensetzt [2]. Im Folgenden wird immer von der Brenngaselektrode und der Sauerstoffelektrode gesprochen und nicht von Anode und Kathode. Anode (Ort der Oxidation) und Kathode (Ort der Reduktion) sind abhängig vom Betriebsmodus (EC/FC-Modus). Durch die zuvor beschriebene Vorgehensweise wird Verwechslungen vorgebeugt. Mit Brenngas ist einerseits also H_2/CO oder CH_4 gemeint (FC-Anode), andererseits aber auch CO_2 und H_2O , die „Brenngase“ der Elektrolyse (EC-Kathode).

Typischerweise werden für die MEA der RSOC folgende Materialien eingesetzt: Der Festelektrolyt besteht aus $ZrO_2 + Y_2O_3$ (YSZ, yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid), die Brenngaselektrode aus einem Ni-YSZ Cermet (Nickel in poröser YSZ-Matrix). Als Sauerstoffelektrode dienen dotierte Lanthan-Perowskite, meist Strontium dotiertes Lanthanmanganat (LSM, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $x = 0,1...0,16$). [2, 10]

Moderne SOFCs sind meist mechanisch von der Brenngaselektrode gestützt (anodengestützt), um dünne Festelektrolyte mit niedrigem Widerstand und hohe Katalysatoroberflächen zu realisieren [10]. Die Firma Sunfire, ein wichtiger Hersteller von RSOCs, welcher als Technologieführer gilt, verwendet allerdings elektrolytgestützte Zellen und auch etwas andere Materialien. Als Elektrolyt dient 3YSZ (3 mol% Y_2O_3 in ZrO_2), als

Brenngaselektrode Ni-GDC (Nickel/Gadolinium-Ceroxid), und als Sauerstoffelektrode LSCF (Lanthanstrontium-Kobaltferrit) [11]. Elektrolytgestützte Zellen weisen aufgrund der dicken Elektrolytschicht einen höheren ohmschen Widerstand auf, sind aber im Allgemeinen thermisch und chemisch robuster [7].

Neue Materialien als Elektroden und Elektrolyt sind speziell für den reversiblen Betrieb in Entwicklung [12], wobei besonders der SOEC-Betrieb und die dabei auftretenden Degradationsmechanismen im Mittelpunkt stehen [13]. Um zudem das große Problem der thermischen Degradation (Alterung) von Hochtemperaturzellen zu vermindern, ist man bestrebt die Betriebstemperatur von Festoxidzellen im Allgemeinen weiter zu senken (Temperaturen $<700^{\circ}\text{C}$). Dotiertes Lanthangallat $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (LSGM), ein Perowskit, ist dabei ein vielversprechender Kandidat als Elektrolyt, da er in diesem Temperaturbereich ausreichende Oxidionenleitfähigkeit besitzt [2, 10]. Neben der Leitfähigkeit (elektrisch/ionisch), spielen die Langzeitstabilität, das thermomechanische Verhalten und ökonomische Aspekte eine entscheidende Rolle bei der Materialentwicklung [13].

Abbildung 3-3 zeigt anhand der Bruchfläche einer typischen anodengestützten SOFC die Dimensionen der einzelnen Schichten (bei einer aktiven Zellfläche von 81cm^2). Die Kathode ist mit einer Schutzschicht versehen, welche Interdiffusion zwischen Kathode und Elektrolyt verhindern soll (Bildung von isolierenden Sekundärphasen) [14].

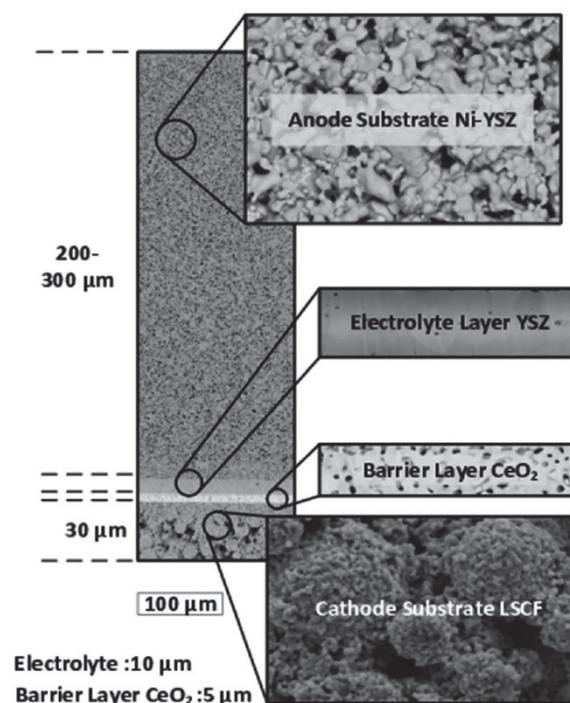
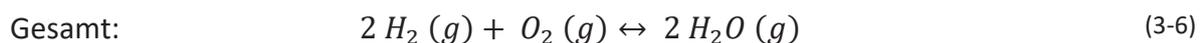
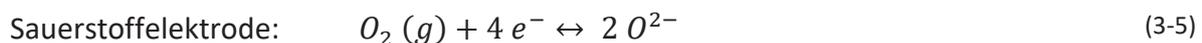
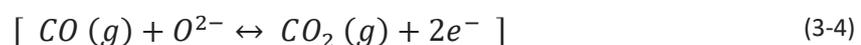
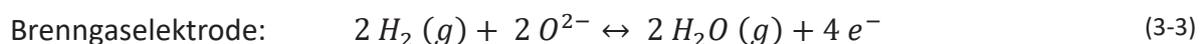


Abbildung 3-3 Zellgeometrie und Bruchfläche einer anodengestützten SOFC [15]

Die Einzelzellen werden mittels Interkonnektor, einer elektronisch leitenden Verbindungsschicht zwischen Brenngaselektrode und Sauerstoffelektrode benachbarter Zellen, zu einem sogenannten Stack verbunden, um höhere Spannungen zu erzielen. Als Interkonnektor dienen Mischoxid-Keramiken (z.B. Magnesium- oder Strontium dotiertes Lanthanchromat) oder Stahl-Cermet-Legierungen [2].

3.3.1 Elektrochemische Grundlagen der RSOC

Der ionische Ladungsträger bei einer RSOC ist das Oxid-Ion. Dieses wandert durch den bei hohen Temperaturen ausreichend leitfähigen Festelektrolyten und reagiert an den Elektroden mit den Gasen.



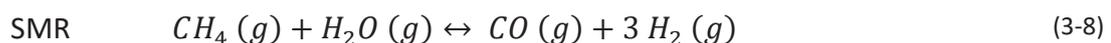
Die Reaktionsgleichungen (3-3) bis (3-6) geben den grundlegenden elektrochemischen Reaktionsmechanismus an. Durch die hohen Betriebstemperaturen kann auch CO direkt oxidiert werden bzw. umgekehrt CO₂ reduziert [16, 17]. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Zellentypen, welche durch CO vergiftet werden (CO-Adsorption an aktiven Zentren). Das CO kann der Zelle direkt zugeführt werden oder in Form von Syngas der Reformierung von Kohlenwasserstoffen (z.B. CH₄ oder Biomasse) entstammen (siehe Erläuterungen im aktuellen Kapitel).

Die elektrochemischen Reaktionen finden dabei an der Dreiphasengrenze Elektrode/Elektrolyt/Gasraum (TPB, engl. triple phase boundary) statt. Sie laufen in elektrischen und chemischen Teilschritten ab, welche nicht beliebig schnell sind, sondern die Geschwindigkeit der gesamten Elektrodenreaktion hemmen [2]. Auf die genaue Kinetik der Elektrodenvorgänge wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, diese ist auch nur selten bekannt.

Die Edukte diffundieren prinzipiell durch Strömungsgrenzschicht und Poren zu den aktiven Zentren der Elektroden und adsorbieren dort (Oberflächenreaktionen). Es folgt der Elektronentransfer (Durchtrittsvorgang der Elektronen zwischen Elektrolyt und Leitungsband der Elektrode). Vor oder nach dem Ladungsdurchtritt finden die eigentlichen chemischen Reaktionen statt, in Form von homogenen oder heterogen-katalytischen Reaktionen. So

katalysiert der metallische Katalysator (Nickel) der Brenngaselektrode z.B. die Chemiesorption der Brenngase und ihre Dissoziation [16], an der Sauerstoffelektrode wird die Sauerstoffreduktion (im FC-Betrieb) katalysiert [14]. Die finalen Produkte müssen dann in umgekehrter Reihenfolge abtransportiert werden. Einer dieser Teilschritte ist dabei geschwindigkeitsbestimmend, was auch abhängig vom Betriebszustand ist (siehe Kapitel 3.3.3). Im Fall von SOFC-Betrieb ist dies an der Sauerstoffelektrode beispielsweise die Adsorption des Sauerstoffs [2].

Durch die hohen Betriebstemperaturen der RSOC laufen zudem brenngasseitig bei Kopräsenz kohlenstoffhaltiger Gase (CH_4 , CO , CO_2) auch weitere Gasphasenreaktionen ab, welche zusätzlich in den Poren durch die Präsenz von Nickel heterogen katalysiert werden [17, 18]. Dabei handelt es sich zum einen um die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS), siehe Reaktionsgleichung (3-7) und auch um die Methanisierungsreaktion, angeschrieben als Dampfreformierung (SMR), siehe Reaktionsgleichung (3-8).



Die Dampfreformierung spielt vor allem bei der Verwendung von Methan als Brenngas eine wichtige Rolle, da sie Kohlenmonoxid und Wasserstoff für die elektrochemischen Reaktionen zur Verfügung stellt. Die direkte elektrochemische Oxidation von Methan zu CO_2 und H_2O findet zwar ebenfalls prinzipiell statt [16], allerdings würde die alleinige Verwendung von CH_4 zu Kohlenstoffablagerungen durch ebenfalls ablaufende Pyrolysereaktionen führen. Die Reformierungsreaktion selbst kann also direkt intern bei hohen Temperaturen ablaufen (kein separater Reaktor notwendig) und ermöglicht somit eine gewisse Brennstoffflexibilität im SOFC-Betrieb [2]. Im SOEC-Modus kann prinzipiell bei niedrigen Temperaturen und höheren Drücken auch Methan gebildet werden [17, 19].

Abbildung 3-4 zeigt zusammenfassend die globalen chemischen Reaktionen und gibt einen anschaulichen Überblick über die relevanten Vorgänge. Im Elektrolysebetrieb muss sauerstoffseitig kein Reaktand zugeführt werden. Ein Spülgas, beispielsweise Luft, führt den gebildeten Sauerstoff ab und vermindert den Sauerstoffpartialdruck, was thermodynamisch vorteilhaft ist (siehe Kapitel 3.3.3) [10].

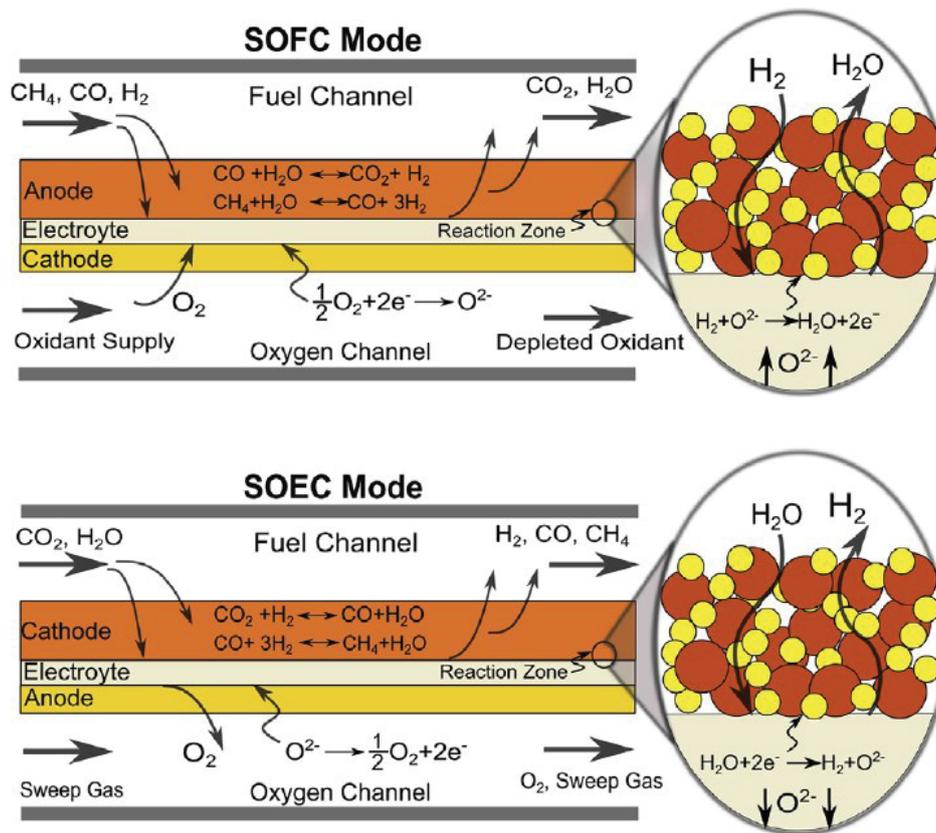


Abbildung 3-4: Globale chemische Reaktionen in SOEC und SOFC-Modus [10]

3.3.2 Thermodynamische Grundlagen der RSOC

Betrachtet man einen idealen, im thermodynamischen Sinn reversiblen Prozess, so ist dieser dadurch gekennzeichnet, dass er jederzeit wieder in die entgegengesetzte Richtung ablaufen kann, ohne dass im betrachteten System oder der Umgebung eine Veränderung zurückbleibt. Dabei wird die geleistete Arbeit, die sogenannte reversible Arbeit, maximal.

Im Folgenden wird ein idealer, reversibler Wasserelektrolyseprozess betrachtet. Die Aussagen gelten somit in umgekehrter Form auch für den Brennstoffzellenbetrieb. Die Reaktion, siehe Reaktionsgleichung (3-1), findet in einem idealen offenen Reaktor statt, der in einem idealen reversiblen Wärmeaustausch mit der Umgebung steht. Die Reaktion soll vollständig und ohne Mischungsvorgänge ablaufen. Für diesen isothermen, isobaren Prozess entspricht der gesamte Energiebedarf der Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T und dem Druck p (1. Hauptsatz der Thermodynamik). [4]

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ muss in Form von Wärme (rev. Wärme Q_{rev}) und in Form von Arbeit (rev. Arbeit W_{rev}) zugeführt werden, wobei das Verhältnis nicht beliebig ist. Im Brennstoffzellenbetrieb muss Q_{rev} und W_{rev} entsprechend abgeführt werden.

$$\Delta_R H = Q_{rev} + W_{rev} \quad (3-9)$$

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass bei einem reversiblen Prozess keine Entropie erzeugt werden darf. Da die Elektrolyse von Wasser mit einer Änderung der Entropie (Reaktionsentropie ist nicht null) verbunden ist, muss diese durch einen reversiblen Wärmetransport von oder in die Umgebung ausgeglichen werden, siehe (3-10). [4]

$$\Delta S = \Delta_R S - \frac{Q_{rev}}{T} = 0 \quad (3-10)$$

Daraus folgt, dass die reversible Arbeit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ entspricht.

$$W_{rev} = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S = \Delta_R G \quad (3-11)$$

Diese wird elektrisch zugeführt, wobei eine Spannung U an der Zelle anliegt und ein Strom I fließt, bzw. eine Ladungsmenge q pro Zeiteinheit übertragen wird. Daraus folgt:

$$W_{rev} = U_{rev} \cdot q \quad (3-12)$$

Nicht berücksichtigt wird dabei die in der physikalischen Chemie übliche Vorzeichenkonvention, siehe Kapitel 3.3.3. Das Faraday-Gesetz verknüpft die Stoffmenge N eines Ions mit der Ladungszahl z über die Faraday-Konstante F mit der Ladungsmenge q .

$$q = N \cdot z \cdot F \quad (3-13)$$

Je mol Formelumsatz werden bei der Elektrolyse von Wasser 2 mol Elektronen übertragen. Für die reversible Zellspannung gilt also: [4]

$$U_{rev} = \frac{\Delta_R G^0}{2 \cdot F} \quad (3-14)$$

Edukte und Produkte der Reaktion liegen dabei immer als reine Gasphasen bei der Temperatur T und dem Druck p vor (keine irreversible Mischungsvorgänge). Dieser Bezugszustand wird mit 0 gekennzeichnet (siehe Kapitel 3.3.3).

Abbildung 3-5 zeigt zusammenfassend den Verlauf von elektrischen und thermischen Energiebedarf eines idealen Elektrolyseprozesses von Wasser als Funktion der Temperatur ($p=1\text{atm}$). Betrachtet wird nur der Elektrolysevorgang an sich, der Energiebedarf für die Dampferzeugung bei Temperaturen $>100^\circ\text{C}$ muss beispielsweise gesondert berücksichtigt werden.

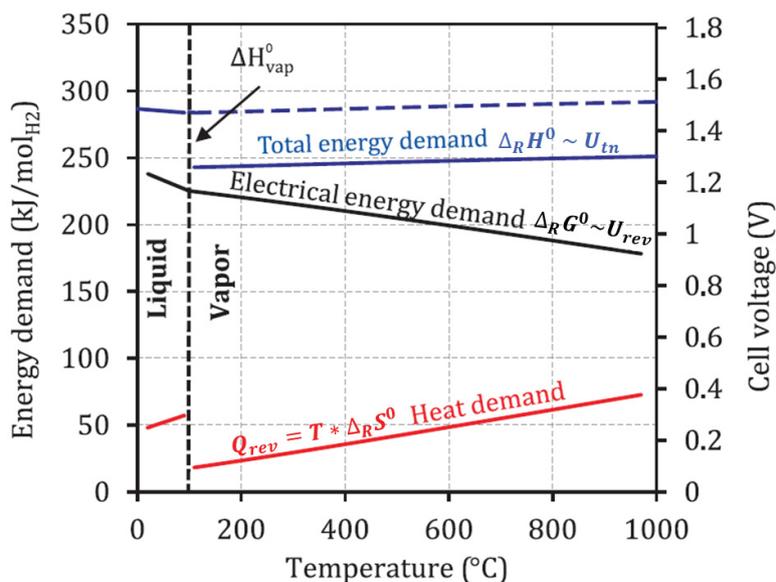


Abbildung 3-5: Energie- u. Wärmebedarf eines idealen Elektrolyseprozesses von Wasser als Funktion der Temperatur (nach [3])

Es zeigt sich, dass aus thermodynamischer Sicht eine Hochtemperaturelektrolyse durchaus sinnvoll ist, da sich mit steigender Temperatur zunehmend Wärme (Hochtemperaturwärme) integrieren lässt. Im realen Betrieb fällt diese Abwärme durch Irreversibilität (äußert sich in Überspannung) automatisch auf dem gewünschten Temperaturniveau an. Man versucht also die Zelle so zu betreiben, dass der Wärmebedarf durch die interne Abwärme gedeckt ist. Dazu muss die Spannung der Zelle der sogenannten thermoneutralen Spannung U_{tn} entsprechen. [3]

$$U_{tn} = \frac{\Delta_R H^0}{2 \cdot F} \quad (3-15)$$

Diese ist in Abbildung 3-5 als Vergleich ebenfalls eingezeichnet, bleibt für den idealen Fall allerdings ohne Bedeutung. Im Realbetrieb wird die thermoneutrale Spannung aufgrund von Degradation (hohe Stromdichte notwendig) im Allgemeinen noch nicht erreicht (siehe Kapitel 3.5.3) [3].

Für den Brennstoffzellenbetrieb gilt im Prinzip dasselbe Schaubild, da die Reaktionsgleichung nur umgedreht werden muss und sich somit nur die Vorzeichen der Zustandsgrößen ändern. Aus einem Wärmebedarf wird Abwärme, selbiges gilt für die elektrische Energie. Für den Brennstoffzellenbetrieb ist also zumindest aus Sicht des idealen Prozesses, das heißt ohne Betrachtung der Kinetik oder des mit steigender Temperatur sinkenden ionischen Widerstands, die hohe Temperatur nachteilig, da mit zunehmender Temperatur die elektrische Arbeit sinkt und zunehmend Abwärme anfällt [3, 4].

3.3.3 Strom-Spannungsverhalten einer realen Zelle

Grundlage für die Ermittlung der realen Zellspannung bildet die reversible Zellspannung U_{rev} , welche entsprechend korrigiert werden muss, um die im realen Betrieb auftretenden Irreversibilitäten zu berücksichtigen. Eine erste Irreversibilität stellt das Vorhandensein von Gasmischungen als Edukte und Produkte der Reaktion dar, was sich in einer Entropiezunahme und damit einer Veränderung der freien Reaktionsenthalpie bzw. der Zellspannung äußert [4]. Diese veränderte Spannung, die sogenannte Nernst-Spannung, ist konzentrationsabhängig und stellt eine erste Näherung der realen Zellspannung dar. Die entsprechenden Zusammenhänge werden im Folgenden abgeleitet.

Für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ bei der Temperatur T und dem Druck p gilt:

$$\Delta_R G(T, p) = \Delta_R H(T, p) - T \cdot \Delta_R S(T, p) \quad (3-16)$$

Für ein ideales Gas i mit Partialdruck p_i ist nur die Entropie druckabhängig, nicht aber die Enthalpie.

$$h_i(T, p_i) = h_i(T, p) \quad (3-17)$$

$$s_i(T, p_i) = s_i(T, p) - R \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p}\right) \quad (3-18)$$

$$\Rightarrow g_i(T, p_i) = g_i(T, p) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p}\right) \quad (3-19)$$

Angeschrieben sind jeweils die molaren Größen, welche zur besseren Übersichtlichkeit kleingeschrieben sind. Die molare freie Enthalpie entspricht in diesem Fall dem chemischen Potenzial μ_i . R ist die universelle Gaskonstante.

Das Reaktionsgemisch lässt sich als Mischung idealer Gase ansehen. Bei einer Mischung idealer Gase gibt es dabei keine Mischungswärme. Jede Komponente verhält sich so, als ob sie als reine Gasphase bei der Temperatur und ihrem Partialdruck vorliegen würde. Man spricht von einem Standardzustand (reine Phase, bestimmte Temperatur und Druck). Entsprechende Werte werden mit 0 gekennzeichnet und sind aus tabellierten Werten ermittelbar. Dies darf nicht mit Standardtemperatur oder Standarddruck verwechselt werden [20]. Für die freie Reaktionsenthalpie folgt also, mit ν_i als stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente i :

$$\Delta_R G(T, p) = \Delta_R G^0(T, p) + R \cdot T \cdot \sum \nu_i \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p}\right) \quad (3-20)$$

Für die Wasserstoffoxidation ergibt sich:

$$\Delta_R G(T, p) = \Delta_R G^0(T, p) + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2O} \cdot p^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2} \cdot (p_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (3-21)$$

Der Zusammenhang zwischen freier Reaktionsenthalpie und der Nernst-Spannung U_{Nernst} lautet:

$$U_{Nernst} = \frac{-\Delta_R G}{z \cdot F} \quad (3-22)$$

Das Vorzeichen ist Konvention. Eine von selbst ablaufende Reaktion soll eine positive Spannung ergeben [20]. Aus (3-21), (3-22) und (3-14) ergibt sich die Nernst-Gleichung für den Fall der Wasserstoffoxidation:

$$U_{Nernst}(T, p) = U_{rev}(T, p) + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2} \cdot (p_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O} \cdot p^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (3-23)$$

U_{rev} ist die bereits eingeführte reversible oder ideale Zellspannung und entspricht dem Standardpotential $U^0(T, p)$. Im Elektrolysefall kann dieselbe Gleichung verwendet werden, man erhält dann allerdings eine positive Spannung. Dies ist in der Simulation von RSOCs üblich. Meist verändert man Gleichung (3-23) noch etwas, indem man als Bezugsdruck einen Standarddruck p^0 (üblicherweise 1 atm) wählt. Die Partialdrücke p_i können dann noch unter Zuhilfenahme des Stoffmengenanteils y_i und des Gesamtdrucks p umgewandelt werden:

$$U_{Nernst}(T, p) = U_{rev}(T, p^0) + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\frac{y_{H_2} \cdot (y_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{y_{H_2O}} \right] + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left[\frac{p}{p^0} \right] \quad (3-24)$$

Die Nernst-Spannung steigt also mit zunehmenden Druck und höheren Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentrationen. Sie sinkt bei Erhöhung der Temperatur und des Wasserdampfanteils. Das Temperaturverhalten liegt dabei vor allem an der reversiblen Zellspannung $U_{rev}(T, p^0)$ bei Standarddruck, deren Temperaturverlauf in Abbildung 3-5 abgebildet war. Das Standardpotential sinkt bei steigender Temperatur aufgrund der negativen Standardreaktionsentropie, siehe Gleichung (3-16) und (3-22), wenn man in einer ersten Näherung die Temperaturabhängigkeit der Standardreaktionsenthalpie und Standardreaktionsentropie vernachlässigt (1.Ulrichsche Näherung) [4].

Die reale Zellspannung einer RSOC ist also bei konstantem Gasdurchfluss und konstanten Betriebsparametern (Druck, Temperatur) vor allem von der Reaktionsrate der elektrochemischen Reaktion abhängig, welche die Gaskonzentrationen (am Zellaustritt) bestimmt. Die Reaktionsrate ist dabei vom Belastungszustand der Zelle gesteuert, d.h. vom Stromfluss durch den externen Stromkreis. Man bezieht, auch für eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Zellen, die Stromstärke I auf die aktive Zellfläche A_{cell} und erhält die Stromdichte j :

$$j = \frac{I}{A_{cell}} \quad (3-25)$$

Die Stromdichte wird im Brennstoffzellenmodus als positiv und im Elektrolysemodus als negativ definiert. Strenggenommen handelt es sich bei Definition (3-25) um die mittlere Stromdichte (siehe Erläuterungen am Ende des Kapitels).

Im Leerlaufpunkt (kein Stromfluss) entspricht die Nernst-Spannung der realen Zellspannung und wird Leerlaufspannung (OCV, engl. open-circuit voltage) genannt. Für absolut trockenen Wasserstoff, der in der Praxis nicht vorkommt, lässt sich die Leerlaufspannung nicht mit der Nernst-Gleichung (3-24) bestimmen.

Bei steigendem Stromfluss wird nun beispielsweise im Brennstoffzellenbetrieb zunehmend Wasserdampf gebildet, wodurch die Nernst-Spannung immer weiter sinkt. Dies zeigt sich auch anhand der charakteristischen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien. Bei höheren Stromstärken bricht die Zellspannung im Brennstoffzellenbetrieb zunehmend ein bzw. muss im Elektrolysebetrieb immer weiter erhöht werden. Die reale Zellspannung weicht dabei allerdings von der Nernst-Spannung ab, es müssen weitere Irreversibilitäten bzw. Verluste berücksichtigt werden. Diese zusätzlichen Potentialdifferenzen werden im Allgemeinen Überspannung oder Polarisierung genannt.

Um einen Stromfluss physikalisch überhaupt erst zu ermöglichen, muss das Potential vom Nernstpotential, welches immer noch ein Gleichgewichtspotential darstellt, abweichen. Die Rate der Ladungstransferreaktion (geschwindigkeitslimitierender Schritt zusammen mit Adsorption der Reaktanden) und damit die Stromstärke hängen von dieser Potentialdifferenz, der sogenannten Aktivierungsüberspannung, ab (siehe 3.4.3). Die Aktivierungsüberspannung ist vor allem bei geringen Stromdichten dominant und äußert sich in einem exponentiellen Abfall der Spannung bei beginnendem Stromfluss, welcher bei höheren Betriebstemperaturen zunehmend kleiner ausfällt (Vorteil gegenüber Niedertemperaturzellen). Weiters sind noch die ohmsche Polarisierung sowie die Konzentrations- bzw. Diffusionspolarisation maßgeblich. Die ohmsche Polarisierung entsteht

durch den ohmschen Spannungsabfall in Elektrolyt, Elektroden und Interkonnektor. Bei sehr hohen Stromdichten begrenzt schlussendlich der Stofftransport die schnellere elektrochemische Reaktion, die Konzentrationsüberspannung wird maßgeblich. Der diffusive Transport der Gase von der Bulkphase (Gasraum) hin zur Dreiphasengrenzfläche ist zu langsam. [2, 4]

Strenggenommen beziehen sich Konzentrations- und Diffusionspolarisation auf unterschiedliche Vorgänge [1], dies wird allerdings oft unterschlagen. In weiterer Folge werden die Begriffe synonym verwendet.

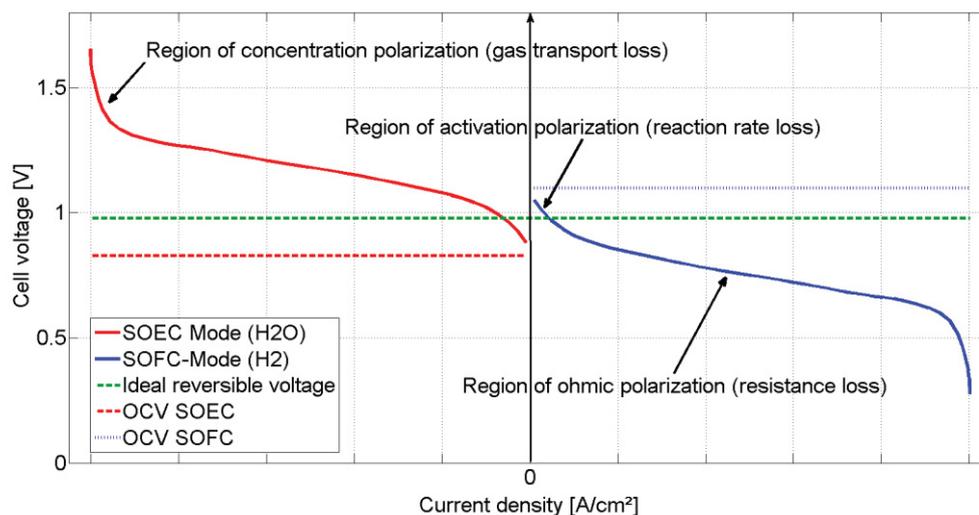


Abbildung 3-6: Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie einer RSOC mit charakteristischen Abschnitten

Abbildung 3-6 zeigt eine schematische Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer RSOC (Betriebstemperatur 800°C). Die unterschiedlichen Überspannungen stellen jeweils in einem bestimmten Abschnitt der Kurve den dominanten Verlustmechanismus dar. Zu beachten ist, dass im SOFC und SOEC-Modus normalerweise unterschiedliche Brenngase zum Einsatz kommen und sich daher die Kurven in der Nähe des Leerlaufpunkts nicht treffen. Klassischerweise ist dies befeuchteter Wasserstoff im Brennstoffzellenbetrieb und mit etwas Wasserstoff versetzter Wasserdampf im Elektrolysebetrieb (siehe Kapitel 3.5.3).

Das bisher diskutierte und in Abbildung 3-6 dargestellte Verhalten gilt bei konstantem Gasdurchfluss durch die Zelle und Veränderung des Stromflusses durch den externen Stromkreis. Dadurch ändert sich in jedem Betriebspunkt der Umsatz des zugeführten Brenngases. Das Verhältnis zwischen umgesetzten Brenngasstoffmengenstrom $\dot{N}_{F,ut}$ und zugeführten Brenngasstoffmengenstrom $\dot{N}_{F,in}$, nennt man Brenngasausnutzung FU (engl. fuel utilization):

$$FU = \frac{\dot{N}_{F,ut}}{\dot{N}_{F,in}} \quad (3-26)$$

Definition (3-26) gilt dabei für den Fall, dass alle Bestandteile des Brenngases im aktuellen Betrieb umgesetzt werden können. Aus dem Faraday-Gesetz, siehe Gleichung (3-13), folgt der allgemeine Zusammenhang zwischen Brenngas-Stoffmengenstrom $\dot{N}_{F,in}$ des im jeweiligen Betriebsmodus eintretenden Brenngases, Stromstärke I (Stromdichte j und Zellfläche A_{cell}) und Brenngasausnutzung FU :

$$FU = \frac{I}{F \cdot \dot{N}_{F,in} \cdot \sum_i (y_i \cdot z_i)} = \frac{j \cdot A_{cell}}{F \cdot \dot{N}_{F,in} \cdot \sum_i (y_i \cdot z_i)} \quad (3-27)$$

y_i ist dabei der Stoffmengenanteil der umsetzbaren Bestandteile des in die Zelle eintretenden Brenngases und z_i die jeweilige Ladungszahl (Anzahl freiwerdender Ladungsträger je mol Umsatz der Spezies). F bezeichnet die Faraday-Konstante, j bzw. I ist strenggenommen der Betrag der Stromdichte (im Elektrolysemodus). Der Nenner von Gleichung (3-27) gibt also die maximal mögliche Stromstärke an, bei der nach dem Faraday-Gesetz ein vollständiger Umsatz der Reaktanden gegeben ist. In der Praxis kann ein Umsatz von 100% allerdings nicht erreicht werden (siehe Erläuterungen am Ende des Kapitels).

Prinzipiell kann im Unterschied zur bisherig diskutierten Betriebsweise einer RSOC auch der Gasdurchfluss durch die Zelle innerhalb bestimmter Grenzen verändert werden, wobei dies nach (3-27) so erfolgen kann, dass dadurch in jedem Betriebspunkt eine konstante Brenngasausnutzung besteht. Die Zellspannung ist dabei allerdings bei gleicher Stromstärke im Vergleich zum Betrieb bei konstantem Durchfluss nicht ident, da die Konzentrationen der verschiedenen Spezies nicht ident sind.

Abbildung 3-7 zeigt den schematischen Vergleich zwischen der Strom-Spannungs-Kennlinie einer RSOC bei konstantem Durchfluss und konstanter Brenngasnutzung (hier 85%). Die Zelle wird bei 800°C und mit einer Mischung aus 50mol% H₂ und 50mol% H₂O betrieben, sodass ein reversibler Betrieb möglich ist. Dort wo sich die Kurven schneiden, wird im Fall konstanten Durchflusses eine Brenngasnutzung von 85% erreicht.

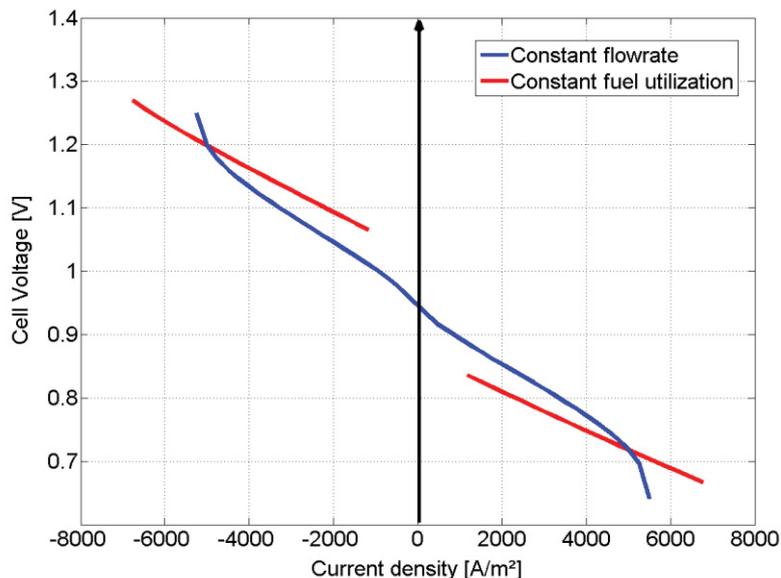


Abbildung 3-7: Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie einer RSOC bei konstantem Durchfluss und konstanter Brenngasausnutzung im Vergleich

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie bei konstanter Brenngasnutzung ist über weite Bereiche annähernd linear, da die ohmschen Verluste bestimmend werden, bleiben doch die Konzentrationen der Spezies in jedem Betriebspunkt näherungsweise gleich. In der Nähe des Leerlaufs ist eine konstante Brenngasausnutzung in der Praxis nicht möglich, da bestimmte Teilflächen der Zelle bei gleichzeitig niedrigen Stromdichten und hohem Umsatz inaktiv werden [10] (siehe dazu auch die Erläuterungen am Ende des Kapitels).

Um im Allgemeinen die reale Zellspannung U_{cell} bei einer bestimmten Stromdichte zu erhalten, muss zuallererst die Nernst-Spannung U_{Nernst} bei den vorliegenden Konzentrationen (stromdichteabhängig) berechnet werden. Davon müssen dann noch die Überspannungen η abgezogen werden. Es existieren auch Modelle, die die Überspannungen auf die stromdichteunabhängige Leerlaufspannung beziehen.

$$U_{cell} = U_{Nernst} - \underbrace{\eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc}}_{\eta} \quad (3-28)$$

Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung bestehen dabei jeweils aus Überspannungen an der Brenngaselektrode (FE, engl. fuel electrode) und der Sauerstoffelektrode (OE, engl. oxygen electrode).

$$\eta_{act} = \eta_{act,FE} + \eta_{act,OE} \quad (3-29)$$

$$\eta_{conc} = \eta_{conc,FE} + \eta_{conc,OE} \quad (3-30)$$

Im EC-Modus müssen die Überspannungen η negative Werte annehmen, um ein Ansteigen der Spannung abzubilden. Dies wird automatisch dadurch erreicht, dass die Stromdichte im Brennstoffzellenmodus positiv und im Elektrolysemodus negativ definiert wird.

Die obig genannten Zusammenhänge gelten allgemein und sind auch auf andere Zellen übertragbar. Im nachfolgenden Kapitel 3.4 werden die speziell für die RSOC entwickelten Modellierungsansätze behandelt, beispielsweise für die konkrete Ermittlung der einzelnen Überspannungen.

Genaugenommen gelten die bisher diskutierten und in weiter Folge in Kapitel 3.4 vorgestellten Gesetzmäßigkeiten nicht global für die gesamte Zelle, sondern nur lokal innerhalb der Zelle. Durch die schrittweise Umsetzung der Reaktanden entlang der Elektrode bzw. der Stromrichtung der Fluide (siehe Abbildung 3-4), ergeben sich lokal unterschiedliche Partialdrücke und damit in der Realität auch lokal unterschiedliche Stromdichten und Überspannungen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Nernst-Spannung (3-24) folgt direkt, dass die lokal unterschiedlichen Konzentrationen auch zu lokal unterschiedlichen Nernst-Spannungen führen. Die Zellspannung selbst ist allerdings entlang der Elektrode annähernd konstant (Äquipotentialfläche).

Wie bereits erwähnt, muss die Zellspannung von der Nernst-Spannung als Gleichgewichtsspannung abweichen, um eine elektrochemische Reaktion überhaupt erst zu ermöglichen (siehe Kapitel 3.4.3). Erreicht die lokale Nernst-Spannung entlang der Elektrode also die globale Zellspannung, so kommt die elektrochemische Reaktion zum Erliegen [21]. Ein weiterer Umsatz ist nicht möglich. Abbildung 3-8 zeigt den qualitativen Verlauf der verschiedenen Größen entlang der Strömungsrichtung im SOFC-Fall. Die Nernst-Spannung sinkt im SOFC-Betrieb entlang der Strömungsrichtung aufgrund steigender Produktkonzentrationen (Wasserdampf).

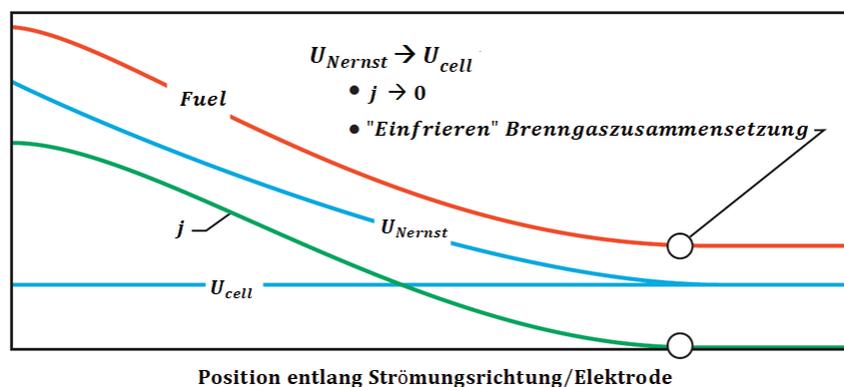


Abbildung 3-8: Qualitativer Verlauf von Brenngasmenge, Stromdichte und Nernst-Spannung entlang der Brenngaselektrode bzw. des Gaskanals einer SOFC (nach [21])

Der in Abbildung 3-8 gezeigte Fall, bei dem die lokale Nernst-Spannung die Zellspannung erreicht, ist ein Extremfall, der dann eintritt, wenn man beispielsweise hypothetisch von einer langen Elektrode ausgeht oder sehr hohe Umsatzgrade in der Zelle erzielen will. Die Zellspannung kann also im SOFC-Betrieb nicht höher als die dem Austrittszustand der Zelle entsprechende Nernst-Spannung sein. Im SOEC-Betrieb kann sie damit analog nicht niedriger als die dem Austrittszustand der Zelle entsprechende Nernst-Spannung sein. Die Erkenntnis dabei ist, dass es also in Abhängigkeit der Zellspannung ein theoretisches Limit des Umsatzes der Reaktion gibt [21].

Dies erklärt auch, weshalb es, wie in Abbildung 3-7 gezeigt, nicht möglich ist, in der Nähe der Leerlaufspannung hohe Umsätze zu erzielen. Hohe Umsätze sind bei niedrigen Stromdichten zwar bilanziell nach Gleichung (3-27) möglich, aber nicht physikalisch. Erst bei geringeren Zellspannungen im SOFC-Betrieb (damit auch geringerem Wirkungsgrad) bzw. höheren Zellspannungen im SOEC-Betrieb ist ein höherer Umsatz (hohe Brenngasnutzung) möglich.

In der Praxis können Reaktanden im SOFC/SOEC-Betrieb im Allgemeinen maximal zu etwa 90% umgesetzt werden [22, 23]. Neben dem beschriebenen thermodynamischen Limit, ist dies zudem auch aufgrund von Degradationsmechanismen der Fall.

3.4 Modellierung der RSOC

Prinzipiell finden sich in der Literatur zahlreiche mathematische Modelle zur Beschreibung von Festoxidzellen (meist SOFC, weniger SOEC oder RSOC), von sehr detaillierten dreidimensionalen Modellen, welche auf ein System von partiellen Differentialgleichungen aufbauen, bis hin zu nulldimensionalen Box-Modellen.

Letztere sind für die Beschreibung des systemischen Verhaltens einer Zelle meist ausreichend, vor allem im Kontext der Integration einer Zelle in eine Gesamtanlage. Denn dabei ist in erster Linie das Strom-Spannungs-Verhalten der Zelle, der auftretende Druckverlust und Wärme-oder Kühlbedarf der Vorgänge von Interesse.

Deshalb wurde für diese Arbeit ein stationäres, nulldimensionales Modell gewählt, welches auf verschiedenen Modellierungsansätzen basiert, die für die Beschreibung von SOFC/SOEC/RSOC entwickelt wurden. Prinzipiell wird der Betrieb mit Wasserstoff/Wasserdampf und auch mit Kohlenwasserstoffen berücksichtigt.

Die Einschränkung eines nulldimensionalen Modells besteht darin, dass, wie in Kapitel 3.3.3 erwähnt, Gaskonzentrationen, Stromdichten und Temperaturen (damit auch Nernst-Spannung und Überspannungen) innerhalb der Zelle lokal unterschiedlich sind. Ein nulldimensionales Modell kann dies nicht abbilden. Die Stoffbilanz wird global für die gesamte Zelle gelöst und daraus die (globale) Zellspannung abgeleitet. In Kapitel 4.1 wird erläutert, welche zusätzlichen Annahmen in diesem Zusammenhang getroffen wurden. Im aktuellen Kapitel wird hingegen dargelegt, wie die globale Stoffbilanz gelöst, die einzelnen Überspannungen im Allgemeinen berechnet und die weiteren Größen (Wärmeverlust usw.) ermittelt werden.

3.4.1 Vereinfachtes Modell des Reaktionsmechanismus

Liegt eine Mischung aus H_2 , H_2O , CO , CO_2 und CH_4 als Brenngas einer RSOC vor, so muss theoretisch das in den vorangehenden Kapiteln diskutierte elektrochemische Modell um Reaktionsgleichung (3-4) erweitert werden. Die Bestimmungsgleichung (3-28) für die Zellspannung muss für das System H_2/H_2O und CO/CO_2 angeschrieben und gelöst werden (gleiche Zellspannung).

Die elektrochemische Reaktion von H_2/H_2O ist allerdings gegenüber jener von CO/CO_2 als dominant anzusehen. Es kann vereinfachend also angenommen werden, dass CO/CO_2 (und auch CH_4) nicht elektrochemisch reagieren, sondern nur über Nebenreaktionen wie die Wassergas-Shift-Reaktion oder die Methanisierungsreaktion, siehe Reaktionsgleichung (3-7) und Reaktionsgleichung (3-8), da die elektrochemische Reaktion von H_2/H_2O und die

Nebenreaktionen tendenziell wesentlich schneller ablaufen. Diese Näherung wird in der Literatur öfters angewandt und ist experimentell bestätigt [24, 25]. Damit eignet sich das Modell nicht für die Beschreibung eines reinen CO/CO₂ – Systems.

Es wird zusätzlich angenommen, dass die Nebenreaktionen das chemische Gleichgewicht erreichen, das heißt, der aus der Zelle austretende Stoffstrom ist im chemischen Gleichgewicht. Dies erleichtert die Modellierung, stellt allerdings eine grobe Vereinfachung dar. Vor allem die wichtigste Nebenreaktion, die Wassergas-Shift-Reaktion, läuft allerdings prinzipiell schnell genug für eine solche Annahme ab [25]. Ist die WGS-Reaktion im Gleichgewicht, so ist die Nernst-Spannung für H₂/H₂O und CO/CO₂ ident [25].

Die elektrochemische Reaktion von H₂/H₂O läuft stöchiometrisch und in Abhängigkeit vom Stromfluss durch den externen Stromkreis ab (Faraday-Gesetz). Durch die Annahme chemischen Gleichgewichts ist die Stoffbilanz in einem allgemeinen Fall (kohlenstoffhaltiges Brenngas), in ähnlicher Weise wie im reinen stöchiometrischen H₂/H₂O-Fall, direkt global lösbar (siehe Kapitel 3.4.2).

Die Modellvorstellung ist zusammenfassend also, dass die elektrochemischen Reaktionen von H₂/H₂O an der Dreiphasengrenze ablaufen, mit diffusivem An- und Abtransport der Reaktanden und Produkte (nur H₂/H₂O) durch die porösen Elektroden. Nebenreaktionen, wie die Wassergas-Shift-Reaktion, laufen vereinfachend als homogene Gasphasenreaktionen im Gasraum, der sogenannten Bulkphase, ab. Die Nebenreaktionen bewirken eine Veränderung der Konzentrationen von H₂/H₂O im Gasraum und beeinflussen somit die Zellspannung. In erster Linie geschieht dies über eine Veränderung der Nernstspannung (siehe Kapitel 3.3.3).

3.4.2 Stoffbilanz und chemisches Gleichgewicht

Das Faraday-Gesetz erlaubt im Allgemeinen die Verknüpfung zwischen Stromstärke und Stoffumsatz. Liegt eine Mischung aus H_2 , H_2O , CO , CO_2 und CH_4 als Brenngas vor, so ist allerdings lediglich klar, wie viel Sauerstoff in Abhängigkeit der Stromstärke frei oder verbraucht wird. In welchem Ausmaß die einzelnen Spezies reagieren, ist nicht direkt bilanzierbar (im H_2/H_2O -Fall ist dies der Fall). Nimmt man allerdings an, dass der aus der Zelle austretende Stoffstrom im chemischen Gleichgewicht ist, so lässt sich die Stoffbilanz auch allgemein auf einfache Weise global lösen.

Chemisches Gleichgewicht herrscht, wenn die freie Enthalpie des betrachteten Systems ein Minimum annimmt. Betrachtet man eine einzelne chemische Reaktionen, so kann man die Gleichgewichtszusammensetzung aus der sogenannten Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion ermitteln. Diese gibt für eine Gasphasenreaktion ein Verhältnis der Partialdrücke im Gleichgewichtspunkt wieder und ist eine Funktion der Temperatur. [26]

Für die Wassergas-Shift-Reaktion und die Dampfreformierungsreaktion ergibt sich unter Annahme chemischen Gleichgewichts ($\Delta_R G = 0$) bei der Temperatur T und dem Druck p analog zur Gleichung (3-21) mit Bezug auf einen Standarddruck p^0 :

$$K_{WGS}(T, p^0) = \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{y_{H_2} \cdot y_{CO_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} \quad (3-31)$$

$$K_{SMR}(T, p^0) = \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{p_{H_2O} \cdot p_{CH_4} \cdot (p^0)^2} = \frac{y_{H_2}^3 \cdot y_{CO}}{y_{H_2O} \cdot y_{CH_4}} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^2 \quad (3-32)$$

Die Gleichgewichtskonstante $K(T, p)$ ergibt sich allgemein aus $\Delta_R G^0(T, p)$:

$$\Delta_R G^0(T, p) = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (3-33)$$

Die Gleichgewichtskonstante in (3-31) und (3-32) ist druckunabhängig formuliert und auf einen Standarddruck bezogen (z.B. $p^0 = 1\text{bar}$). Daraus zeigt sich, dass die Gleichgewichtslage der Wassergas-Shift-Reaktion nur von der Temperatur abhängt, jene der Reformierungsreaktion allerdings auch vom Druck, wobei höhere Drücke die Bildung von CH_4 begünstigen.

Nun kann auf der Brenngasseite die Elementbilanz für Kohlenstoff (siehe (3-34)) und Wasserstoff (siehe (3-35)), sowie unter Berücksichtigung des Faraday-Gesetzes die Sauerstoffbilanz (siehe (3-36)) angeschrieben werden:

$$\dot{N}_{F,in}(y_{CH_4,in} + y_{CO,in} + y_{CO_2,in}) = \dot{N}_{F,out}(y_{CH_4,out} + y_{CO,out} + y_{CO_2,out}) \quad (3-34)$$

$$\dot{N}_{F,in}(2y_{CH_4,in} + y_{H_2O,in} + y_{H_2,in}) = \dot{N}_{F,out}(2y_{CH_4,out} + y_{H_2O,out} + y_{H_2,out}) \quad (3-35)$$

$$\dot{N}_{F,in}(y_{H_2O,in} + 2y_{CO_2,in} + y_{CO,in}) + \frac{I}{2F} = \dot{N}_{F,out}(y_{H_2O,out} + 2y_{CO_2,out} + y_{CO,out}) \quad (3-36)$$

Diese Bilanz gilt es unter Berücksichtigung von Gleichung (3-31) und (3-32) zu lösen (ausgangsseitig chemisches Gleichgewicht). Gleichung (3-27) dient als weitere Nebenbedingung und berücksichtigt über die Brenngasnutzung FU den unvollständigen Umsatz. Zudem muss die Summe der Stoffmengenanteile eins ergeben. Analog kann für die Sauerstoff- bzw. Luftseite (Stoffmengenstrom \dot{N}_O) eine Elementbilanz aufgestellt werden, die rein stöchiometrisch lösbar ist. In diesem Zusammenhang sei nur die relevante Sauerstoffbilanz erwähnt:

$$\dot{N}_{O,in} \cdot y_{O_2,in} = \dot{N}_{O,out} \cdot y_{O_2,out} + \frac{I}{4F} \quad (3-37)$$

Im Brennstoffzellenbetrieb kann über das Faraday-Gesetz wie in (3-27) eine Sauerstoffnutzung OU (engl. oxygen utilization) eingeführt wird. Im Elektrolysebetrieb ist diese bedeutungslos, da kein in die Zelle eintretender Sauerstoff verbraucht wird. Es muss ein bestimmter eintretender Stoffmengenstrom vorgegeben werden (Spülgasmenge).

Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass die Zusammensetzung der in die Zelle eintretenden Ströme ($y_{CH_4,in}, y_{CO,in}, y_{CO_2,in}, y_{H_2O,in}, y_{H_2,in}, y_{O_2,in}$), der brenngasseitige Betriebsdruck p und die Betriebstemperatur T bekannt, oder anderweitig festgelegt sind (z.B. aus Druckverlustberechnung, adiabate Zelltemperatur). Die Zusammensetzung und Menge der austretenden Ströme ist hingegen unbekannt und soll bilanziert werden. Für die Lösung der Stoffbilanz müssen allgemein drei der fünf verbleibenden Parameter, die in den Elementbilanzen und Nebenbedingungen auftreten, vorgegeben werden bzw. bekannt sein. Dabei handelt es sich um die Brenngasnutzung FU , die Sauerstoffnutzung OU (im EC-Fall ohne Bedeutung), die Stromstärke I , die Brenngasmenge $\dot{N}_{F,in}$ und die Sauerstoff- bzw. Luftmenge $\dot{N}_{O,in}$ (im EC-Fall Spülluftmenge). Beispielsweise kann, unter obig genannten Voraussetzungen, bei Annahme einer Brenngasnutzung FU , einer Sauerstoffnutzung OU (oder Spülgasmenge) und einer Stromstärke I , die Stoffbilanz gelöst werden. Man erhält die ein- und austretende Brenngas- und Luftmenge, sowie die Konzentrationen am Zellaustritt.

Anstatt Gleichgewichtskonstanten als Nebenbedingung der Elementbilanz zu verwenden, kann allerdings auch anders vorgegangen werden, indem die freie Enthalpie des austretenden Brenngasstroms numerisch minimiert wird. Gesucht werden also jene

Molmengen $N_{i,out}$ der betrachteten Spezies i , für die die freie Enthalpie der Mischung bei gegebenen Gesamtdruck und Temperatur minimal wird [26].

$$G = \sum \mu_i \cdot N_{i,out} = \textit{Minimum} \quad (3-38)$$

μ_i ist dabei das chemische Potential der Komponente i im Austrittszustand. Gleichung (3-19) gibt dieses im Fall einer Mischung idealer Gase an. Die Elementbilanzen müssen als Nebenbedingung von Gleichung (3-38) mitgelöst werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein solcher Algorithmus eingesetzt, da dieser in EBSILON in Form eines Gleichgewichtsreaktors bereits vorhanden ist, siehe Kapitel 4.1. Als Ergebnis liegen dann die Zusammensetzung und Menge der austretenden Ströme, analog zu eingangs erwähnter Vorgehensweise mittels Gleichgewichtskonstanten, vor.

Die Stoffbilanz lässt sich also im Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Gasen bei Annahme chemischen Gleichgewichts und im reinen H_2/H_2O -Betrieb stöchiometrisch (lediglich (3-35) und (3-36) benötigt), anhand der globalen Stromstärke lösen (unter obig genannten Voraussetzungen). Dies kann damit unabhängig vom eigentlichen elektrochemischen Modell (Spannungsberechnung) erfolgen. Die elektrochemische Berechnung berechnet in einem zweiten Schritt aus der Stromstärke (bzw. Stromdichte j), den Ergebnissen der Stoffbilanz (Stoffmengenanteile y_i) und charakteristischer Überspannungsparameter (Zellparameter, Leitfähigkeiten, elektrochemische Parameter...) die zugehörige Zellspannung U_{cell} (siehe in nachfolgenden Kapiteln erläuterte Zusammenhänge):

$$U_{cell} = f(j, T, p, y_i, \textit{Überspannungsparameter}) \quad (3-39)$$

Betriebstemperatur T und Betriebsdruck p , sind dabei, wie bereits erwähnt, anderweitig bekannt oder vorgegeben (siehe Kapitel 4.1). Die einzige Rückkopplung zwischen Stoffbilanz und elektrochemischer Berechnung stellt bei einem nulldimensionalen Modell die Energiebilanz der Zelle dar, siehe Kapitel 3.4.6. Adiabates thermisches Verhalten im exothermen SOFC-Betrieb bedingt beispielsweise eine entsprechende Anpassung der Zelltemperatur und/oder einen Luftüberschuss, entsprechende Berechnungsabläufe finden sich in Kapitel 4.1.

3.4.3 Ermittlung der Aktivierungsüberspannung

Wie bereits in Kapitel 3.3.3 erwähnt, ist der Ladungstransfer an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt („tunneln“ der Ladungsträger durch die Grenzfläche) immer mit einer Potentialdifferenz verbunden. An der Elektrode i laufe folgende Reaktion der Spezies S ab:



Der Index ox steht für die oxidierte Spezies und red für die reduzierte Spezies. Der Hin- und Rückreaktion kann dabei eine Stromdichte zugeordnet werden (Oxidation positiv und Reduktion negativ). Herrscht ein dynamisches Gleichgewicht, so fließt makroskopisch kein Strom, das Gleichgewichtspotential der Elektrode (nicht messbar) hat sich eingestellt. Verändert man das Potential in positive oder negative Richtung, dann kann entweder die Hin oder Rückreaktion eingeleitet werden. Die Potentialdifferenz ist also die „treibende Kraft“ der elektrochemischen Reaktion und wird Aktivierungsüberspannung genannt. [1, 2]

Die Butler-Volmer-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromdichte einer durchtrittslimitierten Elektrodenreaktion [2]. Die Stromdichte ist dabei als Summe der beiden Teilstromdichten zu verstehen, das heißt sie entspricht der messbaren Stromdichte [1]. Die Butler-Volmer-Gleichung kann damit zur Berechnung der Aktivierungsüberspannung herangezogen werden, gilt strenggenommen allerdings nur wenn der Ladungsdurchtritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Für andere Arten der Limitierung wurden Abwandlungen der Gleichung formuliert.

Für die Stromdichte j an der genannten Elektrode i , siehe (3-40), gilt unter der Annahme, dass es ein einzelner Durchtrittsvorgang eines Elektrons stattfindet (vereinfachte Form der Butler-Volmer-Gleichung) [27]:

$$j = j_{0,i} \cdot \left[e^{\frac{\beta_i \cdot z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{act,i}} - e^{-\frac{(1-\beta_i) \cdot z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{act,i}} \right] \quad (3-41)$$

j_0 ist dabei die Austauschstromdichte, β der sogenannte Durchtrittsfaktor.

Ist die Überspannung η_{act} null herrscht das Gleichgewichtspotential. Die Reaktion (3-40) ist wie bereits erwähnt im dynamischen Gleichgewicht. Vor und Rückreaktion heben sich auf. Der entsprechenden Reaktionsrate lässt sich eine Stromdichte zuordnen, die sich gegenseitig kompensiert, wodurch makroskopisch kein Strom fließt. Diese Stromdichte wird Austauschstromdichte j_0 genannt. Sie ist nicht direkt messbar, ist allerdings ein Maß für die elektrochemische Kinetik. Je größer die Austauschstromdichte, umso geringer fällt die Überspannung aus, um eine bestimmte Stromdichte zu realisieren. [1]

Der Durchtrittsfaktor β (auch Symmetriefaktor genannt) beschreibt die Symmetrie der Exponentialfunktion und ist ein Maß für die Symmetrie des Aktivierungsberges der Durchtrittsreaktion. Normalerweise gilt $0 < \beta < 1$. Ist $\beta = 0,5$ so verhalten sich elektrochemische Oxidation und Reduktion ident. Die Oxidation kann durch eine positive, die Reduktion durch eine negative Aktivierungsüberspannung im gleichen Maße gefördert werden. Liegt der Symmetriefaktor oberhalb 0,5 so verläuft die elektrochemische Oxidation schneller als die Reduktion. Um eine bestimmte negative Stromdichte (Reduktion) zu erzielen, müssen höhere negative Aktivierungsspannungen aufgebracht werden als für die idente positive Stromdichte (Oxidation). Gleiches gilt im umgekehrten Fall für $\beta < 0,5$. [1, 2]

Für die Austauschstromdichte von SOFC-Elektroden mit H_2 als Brenngas werden üblicherweise folgende Ansätze verwendet, die für die Simulation der RSOC übernommen werden [28]:

$$j_{0,FE} = \gamma_{FE} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2,ref}} \right)^a \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O,ref}} \right)^b \cdot e^{\frac{-E_{act,FE}}{R \cdot T}} \quad (3-42)$$

$$j_{0,OE} = \gamma_{OE} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,ref}} \right)^c \cdot e^{\frac{-E_{act,OE}}{R \cdot T}} \quad (3-43)$$

γ_{FE} und γ_{OE} sind Vorfaktoren. a, b, c sind Konstanten und beschreiben die Abhängigkeit der Austauschstromdichte vom Partialdruck. $p_{i,ref}$ sind Referenzdrücke (meist 1 bar). $E_{act,OE}$ und $E_{act,FE}$ sind die Aktivierungsenergien der Elektrodenreaktionen. p_i sind die einzelnen Partialdrücke in der Bulkphase, wobei hier aus reaktionskinetischer Sicht eigentlich die Partialdrücke an der Dreiphasengrenzfläche eingesetzt werden müssten [25]. Darauf bezieht sich auch eigentlich der Begriff der Konzentrationsüberspannung [1]. Hier herrscht allerdings Uneinigkeit in der Literatur. Die verschiedenen Parameter werden experimentell ermittelt. Dabei bezieht man sich oft auch auf die Bulkkonzentration, vermutlich da diese direkt bestimmbar ist. Daher wurden die Zusammenhänge so belassen. Bei geringen Stromdichten spielt dies auch keine wesentliche Rolle, bei hohen Stromdichten sollte dann die Diffusionsüberspannung eine genügend hohe Überspannung ergeben.

Die in der Literatur angegebenen Werte der einzelnen Parameter variieren teilweise stark, auch für dieselben Kombinationen aus Elektrodenmaterial und Elektrolyt. So reichen die Werte von a beispielsweise von 0,1 bis 2,0 [29]. Zudem zeigt sich, dass die Übertragung der für die SOFC ermittelten Parameter auf den SOEC-Betrieb einer RSOC problematisch ist und sich Abweichungen zwischen Modell und Experiment ergeben können [28]. Dies lässt erkennen, dass die Reaktionsmechanismen noch nicht vollständig geklärt sind und die

obigen Zusammenhänge das reale Verhalten nur näherungsweise beschrieben. Zhu et al. entwickelten in diesem Zusammenhang ein detaillierteres Modell, welches auf elementaren Reaktionsschritten aufgebaut ist [30]. Im Rahmen der Validierung wurden daher verschiedene Modelle und Parameter variiert und es wurde versucht, für spätere Berechnungen Parameter abzuleiten, die das tendenzielle Verhalten im SOFC- und SOEC-Betrieb mit unterschiedlichen Brenngasen richtig wiedergeben (siehe Kapitel 5.1).

Ein weiteres Problem ist, dass die Butler-Volmer-Gleichung eine implizite Gleichung für die Überspannung darstellt und damit iterativ gelöst werden muss. Um dieses Problem zu umgehen, existieren mehrere explizite Approximationen der Gleichung. Dabei hat sich vor allem eine Sinushyperbolicus-Näherung bewährt [24]. Für die RSOC, siehe Reaktionsgleichungen (3-3) und (3-5), ergibt sich:

$$\eta_{act,FE} = \frac{R \cdot T}{\alpha_{FE} \cdot 2 \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2 \cdot j_{0,FE}} \right) \quad (3-44)$$

$$\eta_{act,OE} = \frac{R \cdot T}{\alpha_{OE} \cdot 4 \cdot F} \cdot \sinh^{-1} \left(\frac{j}{2 \cdot j_{0,OE}} \right) \quad (3-45)$$

Die Zusammenhänge wurden im Modell implementiert. Es ist anzumerken, dass dabei α im Allgemeinen nicht der obig beschriebene Durchtrittsfaktor β ist, sondern ein allgemeiner Ladungstransferkoeffizient [27]. Die Näherungsgleichung ergibt sich aus der allgemeinen Butler-Volmer-Gleichung unter Gleichsetzung der allgemeinen Ladungstransferkoeffizienten der Oxidation und Reduktion an der Elektrode [27]. Meist findet allerdings nicht die allgemeine Butler-Volmer-Gleichung sondern die vereinfachte Form nach Gleichung (3-41) Anwendung. Ist $\beta = 0,5$ (häufig verwendet), so ist die Sinushyperbolicus-Näherung mit $\alpha = \beta$ identisch zur vereinfachten Butler-Volmer-Gleichung. Das heißt nur in der Nähe dieses Werts gilt $\alpha = \beta$ und Parameter, die für die obige Form der Butler-Volmer-Gleichung entwickelt wurden, können bedenkenlos verwendet werden. Ansonsten müssen diese überprüft und gegebenenfalls mitangepasst werden (siehe Kapitel 5.1).

3.4.4 Ermittlung der ohmschen Überspannung

Die ohmsche Überspannung ergibt sich aus dem Ohm'schen Gesetz:

$$\eta_{ohm} = j \cdot r_{ohm} \quad (3-46)$$

r_{ohm} ist dabei der flächenspezifische Widerstand [Ωm^2]. Dieser ergibt sich aus der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden und des Interkonnectors und der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten. Diese bilden gemeinsam eine Einheit, welche dann in einem

Stack aneinandergereiht wird. Zusätzlich wurde ein weiterer flächenspezifischer Widerstand r_{const} eingeführt, welcher für die Modellierung einer Einzelzelle als ein zusätzlicher Fit-Parameter dienen kann und um später die in einem Stack zusätzlich auftretenden Verluste in einfacher Form als ohmsche Kontaktwiderstände abzubilden zu können.

$$r_{ohm} = \frac{d_{FE}}{\sigma_{FE}} + \frac{d_{OE}}{\sigma_{OE}} + \frac{d_{EL}}{\sigma_{EL}} + \frac{d_{inter}}{\sigma_{inter}} (+r_{const}) \quad (3-47)$$

d ist die Dicke der jeweiligen Schicht, σ die temperaturabhängige Leitfähigkeit. Auf eine genauere Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse (Gaskanäle...) wurde verzichtet, da prinzipiell der Widerstand durch die ionische Leitung im Elektrolyten überwiegt [24]. Interessant dabei ist, dass die ionische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt und somit die ohmschen Verluste bei steigender Temperatur sinken.

In der Literatur finden sich zwar Werte für die Leitfähigkeit der einzelnen Schichten, aber nur wenige Temperaturentwicklungen. Es wurden daher etwas ältere Zusammenhänge aus einem SOFC-Benchmark der IEA (International Energy Agency) im Jahr 1995 übernommen, welcher für elektrolytgestützte Zellen (YSZ) durchgeführt wurde [31]. Diese zeigen gute Übereinstimmung mit anderen gefundenen Werten. Angaben jeweils in $[\Omega m]^{-1}$

$$\sigma_{FE} = \left(\frac{95 \cdot 10^6}{T} \right) \cdot e^{\frac{-1150}{T}} \quad (3-48)$$

$$\sigma_{OE} = \left(\frac{42 \cdot 10^6}{T} \right) \cdot e^{\frac{-1200}{T}} \quad (3-49)$$

$$\sigma_{EL} = 3,34 \cdot 10^4 \cdot e^{\frac{-10300}{T}} \quad (3-50)$$

$$\sigma_{inter} = \left(\frac{9,3 \cdot 10^6}{T} \right) \cdot e^{\frac{-1100}{T}} \quad (3-51)$$

3.4.5 Ermittlung der Diffusionsüberspannung

Edukte und Produkte der elektrochemischen Reaktion müssen von der Bulkphase (Gasraum) zur Dreiphasengrenze gelangen. Dies geschieht durch diffusiven Stofftransport, welcher immer einem Konzentrationsgefälle entgegengerichtet ist. An der Dreiphasengrenzfläche herrschen also andere Partialdrücke als in der Bulkphase. Für die reale Zellspannung, die der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden entspricht, sind allerdings die Konzentrationen an der Dreiphasengrenze maßgeblich und nicht jene im Gasraum. Beispielsweise diffundiert Wasserstoff im Brennstoffzellenbetrieb vom Gasraum zur Dreiphasengrenze, reagiert dort zu

Wasserdampf und wird als solcher wieder abtransportiert. Der Wasserstoffpartialdruck muss also an der Dreiphasengrenze kleiner und der Wasserdampfpartialdruck größer als im Gasraum ausfallen, wodurch sich nach Nernst eine geringere Zellspannung ergibt (siehe Kapitel 3.3.3).

Die dementsprechende Diffusionsüberspannung (Konzentrationsüberspannung) lässt sich also aus der Differenz der Nernst-Spannungen, die sich aus den Partialdrücken in der Bulkphase und den Partialdrücken an der Dreiphasengrenze ergeben, ermitteln. [1, 24]

$$\eta_{conc,FE} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2} \cdot p_{H_2O,tbp}}{p_{H_2O} \cdot p_{H_2,tbp}} \right] \quad (3-52)$$

$$\eta_{conc,OE} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,tbp}} \right] \quad (3-53)$$

Um die Partialdrücke $p_{i,tbp}$ an der Dreiphasengrenze ermitteln zu können, benötigt man ein Diffusionsmodell. Das Dusty Gas Model (DGM) zeigt dabei in der Praxis die besten Ergebnisse, ist allerdings schwierig zu lösen [25]. Es wurde daher ein Modell auf Basis des Fick'schen Gesetzes gewählt, welches ebenfalls oft eingesetzt wird. Dabei wurde angenommen, dass zwischen Gasraum und Elektrodenoberfläche (Strömungsgrenzschicht, laminare Strömung) molekulare Diffusion stattfindet und in den porösen Elektroden molekulare Diffusion (in große Poren) und Knudsen-Diffusion (in kleinen Poren) gemeinsam auftritt. Knudsen-Diffusion tritt dann auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle größer als der Porendurchmesser ist, Wandstöße werden bestimmend [32].

Wichtig ist zudem anzumerken, dass auf der Brenngasseite äquimolare Diffusion stattfindet. Wasserstoff wird zur aktiven Zone hintransportiert, Wasserdampf in die andere Richtung abtransportiert und umgekehrt (FC/EC-Modus). Auf der Sauerstoffseite aber findet einseitige Diffusion (falls Luft als Oxidationsmittel dient) statt. Sauerstoff wird zum Festelektrolyten transportiert und dort aufgenommen bzw. umgekehrt freigesetzt (FC/EC-Modus), dieser wirkt wie eine semipermeable Membran. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff gibt es keine Diffusionsüberspannung auf der Sauerstoffseite. Äquimolare, binäre Diffusion kann mit dem klassischen Fick'schen Gesetz beschrieben werden, einseitige Diffusion mit dem Stefan-Gesetz, einer Erweiterung des Fick'schen Gesetzes [33]. Vor allem auf der Brenngasseite handelt es sich eigentlich aber um Diffusion in einem Mehrkomponentensystem, welche wesentlich schwieriger zu beschreiben ist. Auf ein derartiges Modell wurde verzichtet und eine pseudobinäre Beschreibung verwendet.

Für die molekulare Diffusion zwischen Gaskanal und Elektrodenoberfläche ergibt sich aus Fick/Stefan- und Faraday-Gesetz in Abhängigkeit der Stromdichte j (positiv/negativ) [28]:

$$p_{O_2,sur} = p_{O_E} + (p_{O_2} - p_{O_E}) \cdot e^{\frac{R \cdot T \cdot j}{4 \cdot F \cdot p_{O_E} \cdot D_{O_2,N_2}} \cdot \frac{h_{Ch}}{2}} \quad (3-54)$$

$$p_{H_2,sur} = p_{H_2} - \frac{R \cdot T \cdot j}{2 \cdot F \cdot D_{H_2}} \cdot \frac{h_{Ch}}{2} \quad (3-55)$$

$$p_{H_2O,sur} = p_{H_2O} + \frac{R \cdot T \cdot j}{2 \cdot F \cdot D_{H_2O}} \cdot \frac{h_{Ch}}{2} \quad (3-56)$$

Für die gemischte Diffusion im Porenraum ergibt sich (Fick/Stefan+Faraday) [28]:

$$p_{O_2,tpb} = p_{O_E} + (p_{O_2,sur} - p_{O_E}) \cdot e^{\frac{R \cdot T \cdot j}{4 \cdot F \cdot p_{O_E} \cdot D_{O_2,eff}} \cdot d_{OE}} \quad (3-57)$$

$$p_{H_2,tpb} = p_{H_2,sur} - \frac{R \cdot T \cdot j}{2 \cdot F \cdot D_{H_2,eff}} \cdot d_{FE} \quad (3-58)$$

$$p_{H_2O,tpb} = p_{H_2O,sur} + \frac{R \cdot T \cdot j}{2 \cdot F \cdot D_{H_2O,eff}} \cdot d_{FE} \quad (3-59)$$

$p_{i,sur}$ ist der Partialdruck an der Elektrodenoberfläche, $p_{i,tpb}$ der Partialdruck an der Dreiphasengrenze. p_{O_E} der sauerstoffseitige Gesamtdruck. Da Drücke meist in bar und damit nicht in einer SI-Einheit angegeben werden, muss hier besonders auf die Verwendung der richtigen Einheiten geachtet werden. h_{Ch} ist eine charakteristische Abmessung der Gaskanäle (Höhe bzw. Breite). d ist die Dicke der porösen Elektrode. D_{O_2,N_2} ist der binäre Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Stickstoff und damit näherungsweise in Luft. D_{H_2}/D_{H_2O} sind die näherungsweisen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Wasserdampf in der Brenngasmischung und ergeben sich aus einer Mischungsregel. $D_{i,eff}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient für die Diffusion im Porenraum und ergibt sich aus dem molekularen Diffusionskoeffizient und dem Knudsen-Diffusionskoeffizient.

Die binären Diffusionskoeffizienten in $[m^2/s]$ können für Gase bei niedrigem Druck nach Fuller ermittelt werden [34]:

$$D_{i,j} = \frac{1,43 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,75} \cdot (M_i^{-1} + M_j^{-1})^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \sqrt{2} \cdot \left(V_{d,i}^{\frac{1}{3}} + V_{d,j}^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad (3-60)$$

M sind dabei die Molmassen in $[g/mol]$, T die Temperatur in $[K]$, p der Gesamtdruck in $[bar]$ und V_d die sogenannten Diffusionsvolumina (dimensionslos). Die Diffusionsvolumina der betrachteten Spezies ergeben sich aus Gruppenbeiträgen und betragen:

Tabelle 3-2: Diffusionsvolumina der betrachteten Spezies [34]

Spezies	Diffusionsvolumen
H ₂	6,12
H ₂ O	13,1
CO	18,9
CO ₂	26,9
CH ₄	24,4
N ₂	18,5
O ₂	16,3

Als Brenngas wird allgemein eine Mischung aus H₂, H₂O, CO, CO₂ und CH₄ mit Stoffmengenanteilen y betrachtet. Die Diffusionskoeffizienten von H₂ und H₂O in dieser Gasmischung ergeben sich aus einer einfachen Mischungsregel aller auftretenden binären Diffusionskoeffizienten [32]: $i \in (H_2, H_2O)$, $j \in (H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4)$, $i \neq j$

$$D_i = \frac{1 - y_i}{\sum_j \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (3-61)$$

Dieser Diffusionskoeffizient wird für H₂ und H₂O aus den Bulkkonzentrationen errechnet und auch für die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten in den Poren übernommen. Der effektive Diffusionskoeffizient setzt sich, wie bereits erwähnt, aus dem Knudsen-Diffusionskoeffizient und dem molekularen Diffusionskoeffizient zusammen. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient ergibt sich aus dem Porendurchmesser des Elektrodenmaterials d_p und der Molmasse der Spezies in $[kg/mol]$:

$$D_{i,Kn} = \frac{d_p}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (3-62)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient errechnet sich im Übergangsbereich zwischen molekularer Porendiffusion und reiner Knudsen-Diffusion zu [24]:

$$D_{i,eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{D_{i,Kn} \cdot D_{i,mol}}{D_{i,mol} + D_{i,Kn}} \quad (3-63)$$

Mit $D_{i,mol}$ ist der molekulare Diffusionskoeffizient gemeint, also D_{H_2O} , D_{H_2} und D_{O_2,N_2} . ε ist die Porosität und τ die Tortuosität des Elektrodenmaterials.

3.4.6 Zellspannung, Energiebilanz und Wärmeverlust

Aus der Nernst-Spannung, siehe Gleichung (3-24) und den diversen Überspannungen folgt die reale Zellspannung, wobei gegenüber Gleichung (3-28) optional zwei weitere Verlustmechanismen berücksichtigt werden:

$$U_{cell} = U_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} (\pm V_{leak} \pm V_{deg}) \quad (3-64)$$

Die „Leckage-Überspannung“ V_{leak} findet sich an manchen Stellen in der Literatur, um Abweichungen zwischen der Nernst-Spannung und der Zellspannung im Leerlaufpunkt abzubilden. Argumentiert wird dies mit Gasdurchbrüchen (Cross-Over) und parasitären Strömen [28]. Dieser Parameter ist allerdings eher als Fit-Parameter zu sehen, um den Wert der OCV richtig abzubilden, denn diese Abweichung kann auch zahlreiche andere Gründe haben, wie das Auftreten eines Mischpotentials oder auch eine prinzipielle Limitierung der Nernst-Spannung als Abwandlung des thermodynamischen Konzepts der Reversibilität.

Die „Alterungs-Überspannung“ V_{deg} soll die Möglichkeit bieten, eine Spannungszunahme (EC-Modus) bzw. Spannungsabnahme (FC-Modus) aufgrund von Degradation abzubilden. Dies geschieht mithilfe eines einfachen, zeitlich linearen Modells. Dazu muss dem Modell die Spannungsänderung durch Degradation als konstanter Wert übergeben werden. Diese setzt sich aus drei Anteilen zusammen, der Spannungsänderung durch Degradation vor Beginn der Betrachtung, einer Degradationsrate pro Zeiteinheit in $\mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$ und der Angabe der aktuellen Anzahl Betriebsstunden.

Ist die Zellspannung nach Gleichung (3-64) ermittelt und die Stromstärke aus der Stoffbilanz ebenfalls bekannt (siehe Kapitel 3.4.2), so kann in Folge eine einfache Energiebilanz für den stationären Fall aufgestellt werden. Daraus ergibt sich der Kühl-oder Heizbedarf \dot{Q}_{cell} der Zelle:

$$\Delta\dot{H} = \dot{Q}_{cell} + P_{cell} + \dot{Q}_{loss} \quad (3-65)$$

P_{cell} ist die elektrische Leistung der Zelle, \dot{Q}_{loss} der Wärmeverlust. Abgeführte Energien sind dabei positiv, zugeführte negativ definiert. $\Delta\dot{H}$ ist die Enthalpieänderung zwischen ein- und austretenden Stoffströmen und muss ebenfalls entsprechend der genannten Konvention bilanziert werden.

Der Wärmeverlust \dot{Q}_{loss} wird aus einer einfachen Wärmedurchgangsbetrachtung ermittelt:

$$\dot{Q}_{loss} = k \cdot A_{cell} \cdot (T - T_{umg}) \quad (3-66)$$

Als Bezugsfläche wird die Zellenfläche A_{cell} gesetzt und nicht die eigentliche Bauteiloberfläche, durch die der Wärmestrom tritt. Die Zellfläche kann in einer Auslegungsberechnung ermittelt werden (siehe Kapitel 4.1.4), die genaue Bauteiloberfläche ist im Allgemeinen allerdings nicht bekannt. Der Wärmedurchgangskoeffizient k entspricht also in obiger Form nicht der klassischen Definition und muss um einen weiteren Faktor angepasst werden, siehe Kapitel 4.1.6.

3.4.7 Druckverlust

Auf eine detaillierte Betrachtung des Druckverlusts in den Gaskanälen auf Brenngas- und Sauerstoffseite wird in dieser Arbeit verzichtet, um nicht zusätzlich geometrische Aspekte für die Auslegung der Zellen mitberücksichtigen zu müssen. Stattdessen wird für die Auslegung einer Zelle bzw. eines Stacks ein Druckverlust im Auslegungspunkt vorgegeben, welcher in Teillast über die Bernoulli-Gleichung umgerechnet wird [35]:

$$\Delta p = \Delta p_{nom} \cdot \left(\frac{\dot{m}}{\dot{m}_{nom}} \right)^2 \cdot \frac{\rho_{nom}}{\rho} \quad (3-67)$$

Δp bezeichnet dabei allgemein den Druckverlust innerhalb eines Bauteils, \dot{m} den Massenstrom und ρ die eingangsseitige Dichte. Der Index *nom* bezieht sich auf die nominalen Werte im Nennpunkt. Für die Modellierung der RSOC werden gemittelte Größen zwischen Ein- und Ausgang der Zelle herangezogen (siehe Kapitel 4.1.2).

Typische Druckverluste eines SOFC-Stacks liegen brenngas- und sauerstoffseitig im Nennbetrieb zwischen 20-50mbar [36, 37].

3.5 RSOC basiertes PtGtP-Konzept

3.5.1 Stand der Technik

RSOC-Zellen und Anlagen befinden sich generell noch in der Entwicklung. Die Firma Sunfire bietet allerdings bereits kommerziell ein reversibles SOEC-System an [3]. In Zusammenarbeit mit Boeing entwickelte Sunfire ein 120 kW SOEC-input (3,5 kg/h H₂ output), 50 kW SOFC-output System, welches bereits erfolgreich getestet wurde [38].

Abbildung 3-9 zeigt dabei das prinzipielle Konzept und grundlegende Funktionsweise eines solchen Systems.

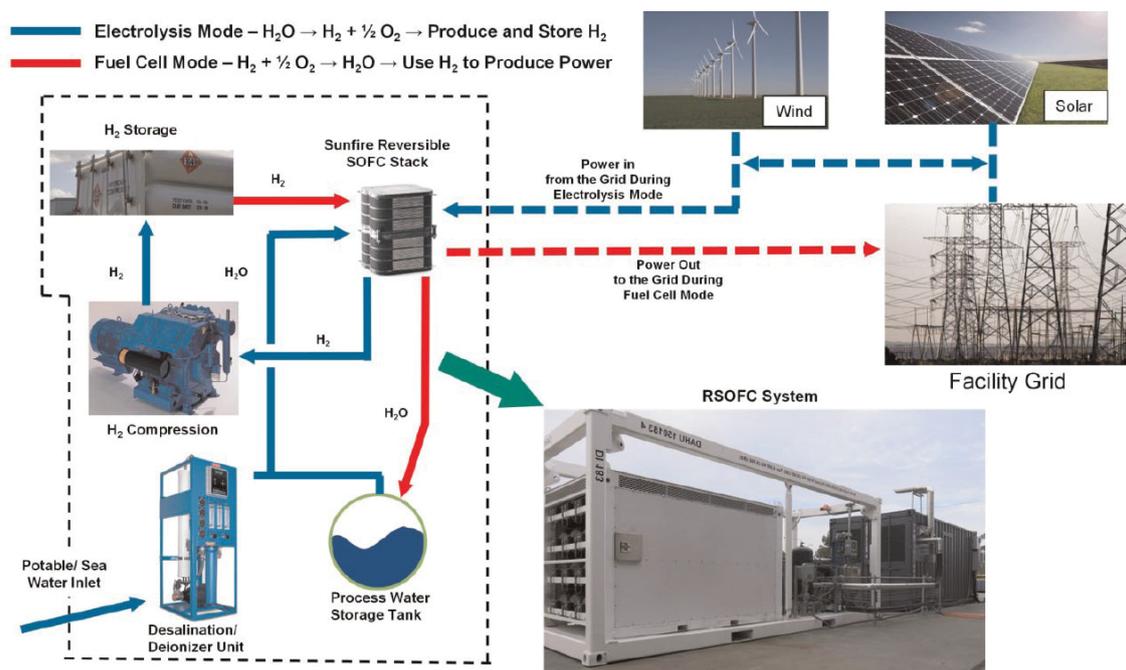


Abbildung 3-9: Konzept des RSOC-Systems von Sunfire [38]

Zusätzlich zu einem RSOC-Stack werden also generell folgende Komponenten benötigt:

- Gasversorgung
- Wasserstoff-Kompressions-Einheit
- Wasserstoff-Druckspeicher
- Wasserspeicher
- weitere Balance of Plant (Wärmeübertrager, Gebläse...)
- (Leistungselektronik, Regelungstechnik, Sicherheitseinrichtungen)

Zahlreiche in der Literatur präsentierte Modelle enthalten zusätzlich thermische Energiespeicher, um den exothermen Brennstoffzellenbetrieb und den endothermen Elektrolysebetrieb zu koppeln. Die dafür benötigten Hochtemperaturspeicher-Technologien

befinden sich aber großteils erst im Forschungsstadium. Die obig genannten Komponenten stehen dagegen prinzipiell zur Verfügung und ermöglichen eine praktische Realisierung einer Anlage. Damit präsentiert dieses Konzept also den aktuellen Stand der Entwicklung und wird in weiterer Folge näher betrachtet. Es gibt grundsätzlich ähnliche Konzepte auch mit PEM-Zellen, dabei müssen allerdings separate Brennstoffzellen und Elektrolysezellen betrieben werden, was in punkto Komplexität und Kosten nachteilig ist [38].

Um die Reversibilität in geschlossener Betriebsweise (reine PtGtP-Anwendung) technisch möglichst einfach zu realisieren, ist beim heutigen Entwicklungsstand ein reiner H_2/H_2O -Betrieb zu bevorzugen [22]. Als Oxidationsmittel im SOFC-Modus dient Luft, welche zudem im SOEC-Betrieb als Spülgas eingesetzt werden kann.

3.5.2 Grundlegendes Anlagenschema und Prozessparameter

Nachfolgend wird ein in der Literatur diskutiertes und optimiertes Schema einer Gesamtanlage vorgestellt. Dieses Grundmodell ähnelt dabei aus systemischer Sicht der vom Zellenhersteller Sunfire entwickelten und kommerziell angebotenen RSOC-Anlage.

Abbildung 3-10 zeigt ein vereinfachtes Schema einer RSOC-PtGtP-Anlage, welches als Grundlage für weitere Überlegungen dient. Abgebildet ist eine RSOC-Zelle/Stack, wichtige grundlegende Komponenten und die Speichereinheit. Im jeweiligen Betriebsmodus ein- und austretende Ströme sind entsprechend gekennzeichnet. Der Stack und damit die Anlage werden dabei als Ganzes entweder im Brennstoffzellenbetrieb oder Elektrolysebetrieb betrieben.

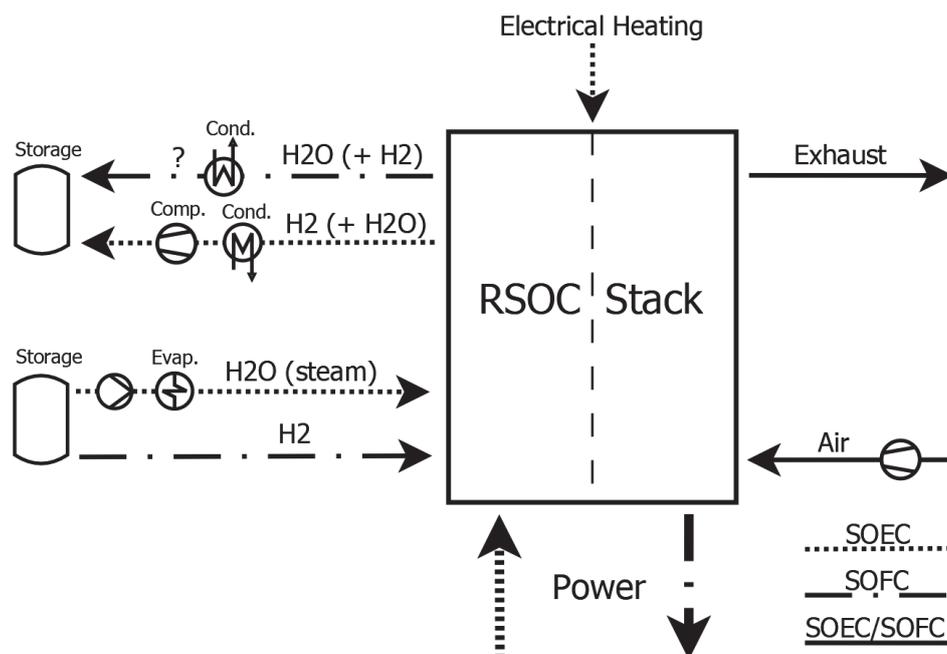


Abbildung 3-10: Vereinfachtes Schema einer RSOC-PtGtP-Anlage

Aufgrund begrenzter Temperaturdifferenzen in einem RSOC-Stack werden zusätzlich Vorwärmer (Gas-Gas-Wärmetauscher) benötigt, die die eintretenden Stoffströme mithilfe der austretenden rekuperativ vorwärmen. Im Elektrolysebetrieb erzeugter Wasserstoff wird verdichtet und gespeichert. Der benötigte Dampf wird vorerst elektrisch erzeugt und 10 vol% Wasserstoff zur Vermeidung von Degradation hinzugefügt (siehe Kapitel 3.5.3).

Ein Problem stellt die Tatsache dar, dass die austretenden Stoffströme nicht rein sind. Im ROSC-Stack können maximal 90% der Reaktanden umgesetzt werden. Austretender Wasserdampf im SOFC-Modus enthält noch Wasserstoff und umgekehrt. Dieser Wasserstoff kann entweder nachverbrannt werden (z.B. katalytisch), nach Kondensieren des Wasserdampfs wieder eingespeichert oder rezirkuliert werden. Der im SOEC-Modus im erzeugten Wasserstoff noch enthaltene Wasserdampf muss ebenfalls auskondensiert werden.

Es gilt eine ideale Verschaltung zu finden, bei der ein auftretender Wärmebedarf möglichst durch interne Wärmerückgewinnung gedeckt wird. Die Zelle wird im Brennstoffzellenbetrieb durch Luftüberschuss gekühlt, im Elektrolysemodus elektrisch beheizt. Um ein rasches Umschalten des Betriebsmodus zu ermöglichen und gleichzeitig thermische Spannungen zu vermindern, sollten die Zellen im EC- und FC-Modus bei derselben Temperatur betrieben werden [22]. Dies erschwert eine thermische Kopplung der beiden Betriebsmodi, welche prinzipiell durch die hohen Temperaturen und konstruktiven Einschränkungen nur schwierig zu realisieren ist. Daher wird eine solche Kopplung über einen thermischen Speicher, wie bereits erwähnt, hier nicht weiter betrachtet. Eine in weiterer Folge verfasste Projektarbeit [39] beschäftigt sich ausführlich mit dieser Thematik.

Generell verbleibt also die Dampferzeugung als eine Wärmesenke und die Kondensation als Wärmequelle. Berücksichtigt man die Temperaturniveaus, so könnten die kalten Stoffströme vor der Vorwärmung für die Kondensation dienen, die warmen Stoffströme nach der Vorwärmung oder auch das Abgas einer katalytischen Nachverbrennung für die Dampferzeugung. Frank et al. haben die sich daraus ergebenden Schaltungsmöglichkeiten und ihre Auswirkungen auf den Systemwirkungsgrad anhand eines validierten Modells untersucht [22].

Einige Möglichkeiten entfallen dabei bereits durch die Tatsache, dass SOFC-Betrieb und SOEC-Betrieb nicht gleichzeitig stattfinden. So muss beispielsweise die Kondensation im SOFC-Betrieb, wo sie eine Option (im geschlossenen Betrieb erforderlich) darstellt, und im SOEC-Betrieb getrennt werden. Im exothermen SOFC-Betrieb lässt sich keine geeignete Wärmesenke finden, so ist es z.B. nicht sinnvoll die Kondensationswärme dem Luftstrom, der die Zelle kühlt, zuzuführen. Die Kondensation muss also durch externe Kühlung erfolgen.

Im SOEC-Betrieb kann der Kondensator, welcher den erzeugten Wasserstoff vom Wasserdampf trennt, als Economiser für die Dampferzeugung dienen. Allerdings ist die elektrische Dampferzeugung und eine zusätzliche externe Kondensation weiterhin notwendig [22]. Sunfires Konzept sieht ebenfalls eine elektrische oder externe Dampferzeugung und eine Kondensation mit Kühlwasser im SOEC und SOFC-Betrieb vor [40].

Um die Effizienz im Brennstoffzellenbetrieb zu erhöhen, muss eine möglichst maximale Ausnutzung des Wasserstoffs erzielt werden. Es ist dabei nicht sinnvoll, den aus der Zelle austretenden, nichtkonvertierten Wasserstoff wieder zu komprimieren und in den Wasserstoffspeicher zurückzuführen. Es bietet sich an, diesen zu rezirkulieren, da weitaus geringere Druckdifferenzen überwunden werden müssen (<100mbar). Dadurch erreicht man auf Systemebene eine Brenngasausnutzung von 100% [22]. Sunfire rezirkuliert den nichtkonvertierten Wasserstoff nur zu ca. 90%, da in Simulationen festgestellt wurde, dass der positive Effekt einer noch höheren systemischen Brenngasausnutzung durch eine niedrigere Zellspannung und höheren BOP-Energieverbrauch wettgemacht wird. Die restlichen 10% gehen in eine Nachverbrennung, um etwaige Emissionen brennbarer Gase zu vermeiden [40].

Die brenngasseitige Rezirkulation besteht generell aus einem Kondensator und einem Gebläse. Im Elektrolysebetrieb kann diese dazu genutzt werden, um den eintretenden Wasserdampf 10vol% Wasserstoff beizumengen. Im Brennstoffzellenbetrieb wird der brenngasseitig austretende Stoffstrom im Kondensator auf ein geringes Temperaturniveau (40°C) abgekühlt und im vorgestellten Fall komplett rezirkuliert. Im Elektrolysebetrieb wird, wie beschrieben, nur ein Teil des austretenden Stoffstroms im Kondensator abgekühlt und rezirkuliert. Das Temperaturniveau soll dabei allerdings so hoch sein, wie das Gebläse erlaubt (standardmäßig ca. 75°C), denn der Wasserdampf stellt das Edukt der Reaktion dar und sollte nicht auskondensiert werden [22].

Abbildung 3-11 zeigt das finale, nach Frank et al. optimierte Konzept. Ebenfalls abgebildet sind die Ergebnisse für Betriebspunkte mit höchster Effizienz. Die Werte beziehen sich dabei auf jenen Stack und zugehörige Komponenten, welche für die Validierung des Modells verwendet wurden. Stoff und Energieströme in den einzelnen Betriebsweisen sind farblich voneinander abgegrenzt.

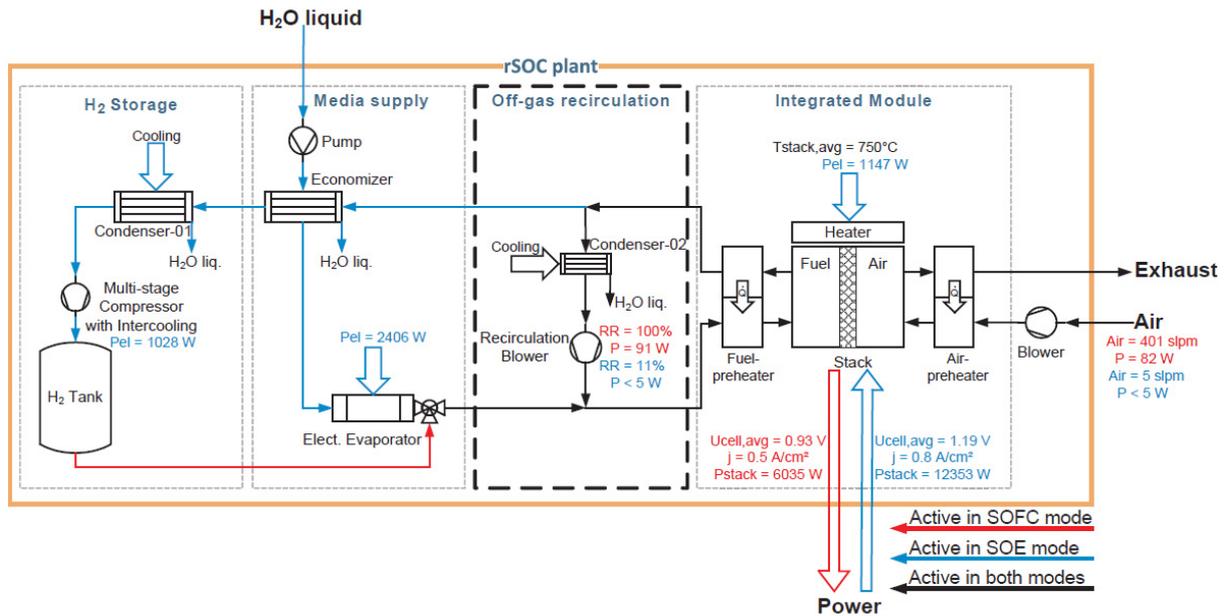


Abbildung 3-11: Optimiertes RSOC-Konzept nach Frank et al. [22]

Betriebstemperatur des Elektrolyse- und Brennstoffzellenmodus beträgt beim obigen Konzept jeweils 750°C. Üblich ist ein Temperaturbereich zwischen 750°C-900°C. Die maximale Brenngasausnutzung beträgt jeweils 90%. Der Speicherdruck des Wasserstoffs liegt im Beispiel bei 70 bar. Die Anlage wird dabei nicht im Druckbetrieb, sondern bei atmosphärischen Druckverhältnissen (geringer Überdruck) betrieben.

Ein Druckbetrieb ist generell mit technischen Herausforderungen verbunden und birgt verschiedene Risiken (Gasdurchbrüche, Degradation) [22, 28]. Experimentelle Studien zum Druckbetrieb eines RSOC-Stacks oder einer Anlage und den Auswirkungen auf die Performance liegen kaum vor [11]. Allgemein kann man davon ausgehen, dass sich im SOEC-Betrieb nur geringe Auswirkungen auf die Stack-Performance und im SOFC-Betrieb leichte Vorteile ergeben [11, 28]. Siehe dazu auch den Druckeinfluss auf die Nernst-Spannung und Überspannungen in Kapitel 3.3.3 und 3.4. Die Nernst-Spannung wird erhöht, Aktivierungs- und Diffusionsüberspannungen vermindert [28]. Systemisch ergeben sich allerdings Vorteile. Bei Nutzung eines RSOC-Systems in industriellem Umfeld steht einerseits meist Dampf bei höherem Druck zur Verfügung und andererseits muss damit der Wasserstoff nicht oder nur mehr teilweise komprimiert werden. Vorteile ergeben sich auch bei PtG-Anwendungen mit anschließender Methanisierung bei höherem Druck [11]. Sunfire hat einen Prototypen einer SOEC für Drücke bis zu 15 bar entwickelt und vorgestellt. Die Zellen befinden sich dabei in einem Druckbehälter, um Druckdifferenzen zur Umgebung zu minimieren. In Abhängigkeit vom geforderten Wasserstoffdruck ergaben sich systemisch Effizienzvorteile von 5-7 Prozentpunkten [23].

Im Folgenden wird kurz auf die wichtigsten Komponenten einer RSOC-Anlage eingegangen. Die Leistungselektronik (bidirektionale Inverter zur Netzkopplung), genaue Regelungs- und Sicherheitstechnik wird in weiterer Folge nicht behandelt.

3.5.3 RSOC-Stack

Die Grundlagen der reversiblen Festoxid-Brennstoffzelle wurden in den vorangehenden Kapiteln beschrieben. Der Betrieb einer RSOC unterliegt in der Praxis allerdings gewissen Einschränkungen, die auf die hohen Betriebstemperaturen, die eingesetzten Materialien und auf das Problem der heute noch schnellen Degradation der Zellen zurückzuführen sind.

Aktuell muss ein Kompromiss zwischen hohen Leistungsdichten (Stromdichten) und einer annehmbaren Lebensdauer gefunden werden. Die Degradation (Alterung) der Zellen ist von der Stromdichte abhängig, wobei diese bei niedrigen Stromdichten generell stark zurückgeht. Die Stromdichte ist zurzeit also zur Vermeidung von zu hohen Degradationsraten unterhalb von ungefähr $0,75 \text{ A/cm}^2$ angesiedelt [38]. Ein primäres Forschungsziel liegt daher in der Erhöhung der Leistungsdichte bei gleichzeitig niedrigen Degradationsraten.

Im Elektrolysebetrieb tritt zudem ein Degradationseffekt der Brenngaselektrode auf, da eine Reaktion zwischen dem Nickel der Elektrode und dem Wasserdampf stattfindet (Oxidation). Um dies zu verhindern, sollte nicht reiner Wasserdampf elektrolysiert werden, sondern etwas H_2 als Reduktionsgas zugegeben werden (ca. 10 vol%). Luftseitig können hohe Sauerstoffpartialdrücke zu erhöhter Korrosion führen, durch die Verwendung von Luft als Spülgas im SOEC-Betrieb kann dies vermindert werden. Prinzipiell gilt allerdings, dass der reversible Betrieb von Festoxidzellen deren Degradation signifikant vermindern kann. [22]

Der Größe der Einzelzellen, also der aktiven Zellenfläche, und auch der Anzahl der Zellen, die zu einem Stack verbunden werden können, sind ebenfalls Grenzen gesetzt und unterliegen einer laufenden Entwicklung. Sunfires Stacks bestehen aktuell aus 30 Zellen, deren aktive Zellenfläche jeweils $127,8 \text{ cm}^2$ beträgt [11].

Im Betrieb der Zellen müssen dann durch entsprechende Regelung die Gasversorgung sichergestellt und die Prozessparameter überwacht werden. Es muss z.B. darauf geachtet werden, dass zwischen Brenngas- und Sauerstoffseite keine zu hohen Differenzdrücke auftreten. Diese sollten 50-100mbar nicht überschreiten [11]. Gleiches gilt für die Temperaturverteilung aufgrund der auftretenden thermischen Spannungen. Für die Kühlung beispielsweise der SOFC gelten im Allgemeinen Temperaturdifferenzen über 150K als problematisch [4]. Die in die RSOC eintretenden Stoffströme müssen also, wie bereits erwähnt, entsprechend vorgewärmt werden (Gas-Gas-Wärmetauscher).

Der Stack muss üblicherweise im Brennstoffzellenbetrieb gekühlt und im Elektrolysebetrieb beheizt werden. Ein thermoneutraler Betrieb der Elektrolyse ist, wie in Kapitel 3.3.2 erwähnt, erst bei höheren Stromdichten gegeben, die aufgrund zu starker Degradation aktuell noch nicht dauerhaft möglich sind [3]. Für den Elektrolysebetrieb und auch das Hochfahren (Startup) ist der Stack daher elektrisch beheizt [38]. Gekühlt wird normalerweise mittels Luftüberschuss [40]. Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brenngas und interner Reformierung ist dieser Kühlbedarf durch die endotherme Reformierungsreaktion vermindert [2].

3.5.4 Wasserstoff-Kompressions-Einheit

Wasserstoffverdichtung ist in der chemischen Industrie Stand der Technik. Für den Einsatz in Power to Gas-Anlagen gibt es allerdings noch Forschungsbedarf in der Weiterentwicklung der Kompressionsverfahren (spezielle Anforderungen und neue Verfahren wie die elektrochemische Verdichtung) und auch der Verschaltung im realen Prozess [41]. Für die RSOC-Anlage von Sunfire wird eine mechanische Verdichtung (für höhere Enddrücke mehrstufig) mit einer Trocknung (Druckwechsel-Adsorption für sehr geringen Wasserdampfgehalt) des erzeugten Wasserstoffs eingesetzt. Dieser Teil der Anlage wurde von Boeing entwickelt [40].

3.5.5 Wasserstoff-Druckspeicher

Komprimierter Wasserstoff kann in Druckgasbehältern oder in geologischen Formationen gespeichert werden. Existierende Untertage-Gasspeicher würden dabei die Möglichkeit bieten, sehr große Gasmengen einzuspeichern. Dabei werden Salzkavernen (künstliche im Salzgestein erstellte Hohlräume) und Porenspeicher (ausgeförderte poröse Gaslagerstätten) unterschieden. [42]

Salzkavernen eignen sich grundsätzlich für die Speicherung von reinem Wasserstoff besser als Porenspeicher, da sie technisch dicht und frei von Verunreinigungen oder potentiellen Reaktionspartnern sind. Salzkavernen bieten auch eine höhere Flexibilität, es können kurzfristig große Mengen ein- und ausgespeichert werden. Porenspeicher sind klassischerweise saisonale Speicher. Allerdings ist es bereits aus geographischen Gründen nicht möglich, den Speicherbedarf überall nur mit Salzkavernen abzudecken. Der Einsatz von Porenspeichern ist daher derzeit Gegenstand von Untersuchungen. Ein typischer Kavernenspeicher bietet bei Betriebsdrücken zwischen etwa 60 und 180 bar mehrere 100.000 m³ Speichervolumen. [42]

Sunfire verwendet für die Wasserstoffspeicherung bei ihrer Pilotanlage kommerzielle Röhrenspeicher mit einem Speicherdruck von bis zu 248 barg. Diese wurden für einen jeweils 12-stündigen Betrieb im SOFC und SOEC-Modus ausgelegt. [38]

3.5.6 Round-Trip-Efficiency eines RSOC-Energiespeichersystems

Die Round-Trip-Efficiency eines Energiespeichers entspricht dem Gesamtwirkungsgrad des Speichervorgangs. Bei einem RSOC-System ergibt sich diese aus dem elektrischen Wirkungsgrad im SOFC und SOEC-Betrieb [22]:

$$\eta_{el,SOFC} = \frac{P_{SOFC} - P_{BOP,SOFC}}{\dot{m}_{H_2,SOFC} \cdot H_u} \quad (3-68)$$

$$\eta_{el,SOEC} = \frac{\dot{m}_{H_2,SOEC} \cdot H_u}{P_{SOEC} + P_{BOP,SOEC}} \quad (3-69)$$

Der Index *BOP* bezeichnet den Balance of Plant, H_u den spezifischen Heizwert von Wasserstoff. Der elektrische Wirkungsgrad im SOFC-Betrieb entspricht also der elektrischen Ausgangsleistung des Systems (in der Praxis wechselstromseitig), bezogen auf den Heizwert des verbrauchten Wasserstoffs. Im SOEC-Betrieb wird der Heizwert des erzeugten Wasserstoffs auf die elektrische Eingangsleistung des Systems bezogen. Das Verhältnis der innerhalb eines betrachteten Zeitraums ausgespeicherten und eingespeicherten Energie entspricht der Round-Trip-Efficiency. Betrachtet man nur jeweils einen Betriebspunkt in Elektrolyse- und Brennstoffzellenbetrieb, so ergibt sich die Round-Trip-Efficiency zu:

$$\eta_{RT} = \frac{W_{aus}}{W_{ein}} = \frac{(P_{SOFC} - P_{BOP,SOFC}) \cdot t_{SOFC}}{(P_{SOEC} + P_{BOP,SOEC}) \cdot t_{SOEC}} \quad (3-70)$$

Diese Berechnung ist allerdings nur dann sinnvoll, wenn die Anlage innerhalb des Zeitraums geschlossen betrieben wird („Closed-Loop-Prinzip“). Das heißt im Brennstoffzellenbetrieb wird gleichviel Wasserstoff verbraucht, wie im Elektrolysebetrieb produziert wird. Die Zu- und Abflüsse der Speicher (H_2 und H_2O) sind über den betrachteten Zeitraum ausgeglichen.

$$\dot{m}_{H_2,SOFC} \cdot t_{SOFC} = \dot{m}_{H_2,SOEC} \cdot t_{SOEC} \quad (3-71)$$

Schlussendlich ergibt sich für die Round-Trip-Efficiency:

$$\eta_{RT} = \eta_{el,SOFC} \cdot \eta_{el,SOEC} \quad (3-72)$$

Die Round-Trip-Efficiency ergibt sich also aus dem Produkt der elektrischen Wirkungsgrade in SOFC und SOEC-Betrieb (bei zwei Betriebspunkten).

4 MODELLBESCHREIBUNG

Im folgenden Kapitel wird die konkrete Implementierung des RSOC-Modells in Epsilon beschrieben, von der Zelle, über den Stack bis zur Anlage. Dabei wird zwischen der Berechnung des Design-Falls (Auslegung von Bauteilen, z.B. des RSOC-Stacks und BOP) und des Off-Design-Falls (Teillastbetrieb ausgelegter Bauteile) unterschieden.

4.1 Modell der RSOC

4.1.1 Allgemeiner Berechnungsablauf

Wie bereits in Kapitel 3.4.2 erwähnt, erfolgt zunächst die Berechnung der Stoffbilanz (siehe Vorgangsweise in Kapitel 3.4.2) außerhalb der eigentlichen elektrochemischen Spannungsberechnung. Der Druckverlust muss simultan zur Stoffbilanz berechnet werden (mithilfe mittlerer Gasströme, siehe Kapitel 3.4.7). Der elektrochemische Berechnungsblock greift anschließend die Ergebnisse dieser äußeren Berechnung auf (Partialdrücke, Temperaturen, Massenströme, Stromstärke) und ermittelt daraus in Kombination mit charakteristischen Zellparametern das elektrochemische (Zellspannung, elektrische Leistung) und thermische Verhalten (Wärme/Kühlbedarf) der Zelle (siehe Kapitel 3.4.6).

Die Ergebnisse des elektrochemischen bzw. thermischen Zellenmodells sorgen je nach Berechnungsvariante (siehe nachfolgende Kapitel) für eine Rückkopplung zur äußeren Berechnung der Stoffbilanz. Dazu kommen in Epsilon implementierte Regler zum Einsatz.

Entspricht die elektrische Leistung nicht den Vorgaben (z.B. im Design-Fall, siehe Kapitel 4.1.4), so wird die Brenngasmenge erhöht. Dies bewirkt, dass die Stromstärke aufgrund der vorgegebenen Brenngasnutzung erhöht wird. Da neben der Brenngasnutzung (Austrittskonzentrationen ident), im Design-Fall auch die Stromdichte gegeben ist, bleibt die Zellspannung konstant. Es erhöht sich also die elektrische Leistung (und die Zellenfläche).

Ergibt die thermische Bilanz (siehe Kapitel 3.4.6) einen Wärmebedarf oder eine Abwärme der RSOC, so erfolgt ebenfalls eine Rückkopplung. Im SOFC-Betrieb wird von adiabaten thermischen Verhalten ausgegangen (kein externes Kühlen möglich). Liegt also bei festgelegter Betriebstemperatur eine Abwärme vor, so muss die thermische Bilanz durch einen Luftüberschuss (Aufheizenergie) ausgeglichen werden. Bei variabler Betriebstemperatur (Off-Design) wird entsprechend die Betriebstemperatur erhöht bis keine Abwärme mehr auftritt. Im üblicherweise endothermen SOEC-Betrieb kann gewählt werden, ob elektrisch beheizt wird (Wärmebedarf entspricht elektrischer Heizleistung) oder die Zelle adiabat betrieben wird (Verminderung der Betriebstemperatur).

Im Rahmen der Stack-Auslegung muss die Stromdichte iteriert werden, da die Gesamt-Zellenfläche keine kontinuierliche veränderbare Größe ist (siehe Kapitel 4.1.4).

Abbildung 4-1 zeigt den allgemeinen Berechnungsablauf in Form eines Ablaufdiagramms. Optionale Berechnungsabläufe und Iterationsschleifen sind strichliert dargestellt und davon abhängig, ob eine Design- oder Off-Design-Berechnung durchgeführt wird, welcher Betriebsmodus (EC/FC-Modus) gewählt und welche Berechnungsvariante verwendet wird (siehe Kapitel 4.1.4 und 4.1.5).

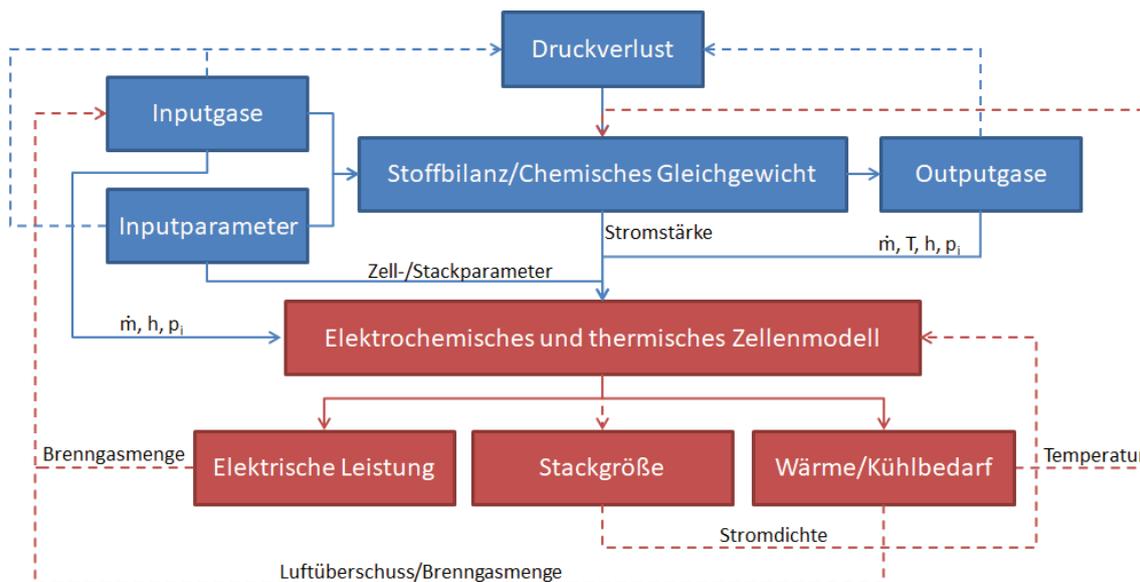


Abbildung 4-1: Allgemeiner Berechnungsablauf im Design/Off-Design

Im Folgenden wird das grundlegende Modell, sowie die Berechnung im Design-Fall (Auslegung der Zellfläche bzw. der Stacks im Nennpunkt) und Off-Design-Fall (Berechnung eines beliebigen Betriebspunkts der RSOC-Zelle/Stack) detailliert erläutert.

4.1.2 Grundlegendes Modell der Einzelzelle (bzw. des Stacks)

Abbildung 4-2 zeigt eine Übersichtsschema einer RSOC-Einzelzelle (exemplarisch ist der H₂/H₂O-Betrieb dargestellt).

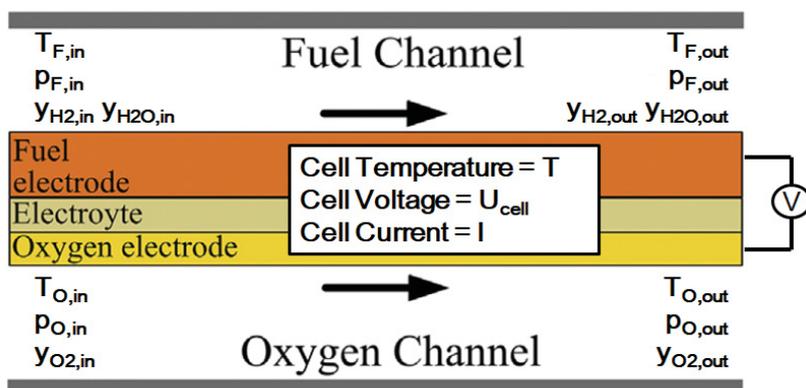


Abbildung 4-2: Übersichtsschema einer RSOC-Einzelzelle (nach [43])

Modellierungsansatz

Das konkrete Modell der Einzelzelle baut auf den in Kapitel 3 beschriebenen chemisch-physikalischen Grundlagen auf. Es wurden dabei einige zusätzliche Annahmen und Vereinfachungen getroffen, die im Folgenden erläutert werden (vgl. Abbildung 4-2):

- Das Modell soll für eine im Gleichstrom betriebene Zelle gelten, somit können die Abgastemperaturen $T_{F,out}$ bzw. $T_{O,out}$ auf Brenngas- und Luftseite näherungsweise gleichgesetzt werden. Es werden keine Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb der Zelle modelliert.
- Diese idente Austrittstemperatur entspricht im Modell der Zelltemperatur T und dient als Bezug für die chemisch-physikalische Modellierung. Die Temperatur kann, wie im vorangehenden Kapitel erwähnt, je nach Berechnungsvariante vorgegeben oder iterativ ermittelt werden (adiabates Verhalten).
- Unter Annahme chemischen Gleichgewichts ist die Stoffbilanz der Zelle in einem ersten Schritt unabhängig vom elektrochemischen Modell lösbar (siehe Kapitel 3.4.2). Im Design und Off-Design werden entsprechend der Erläuterungen in Kapitel 3.4.2 verschiedene Berechnungsvarianten hinterlegt, die unterschiedliche Kombinationen aus Parameterangaben zur Lösung der Bilanz vorsehen (siehe nachfolgende Unterkapitel). Ihnen gemeinsam ist, dass die Zusammensetzung der in die Zelle eintretenden Ströme ($y_{H2O,in}, y_{H2,in}, y_{O2,in}$) bekannt sein muss. Die Stromstärke I , sowie die Zusammensetzung der aus der Zelle austretenden Ströme ($y_{H2O,out}, y_{H2,out}, y_{O2,out}$) wird berechnet.

- Als Bezugsdruck für die chemisch-physikalische Modellierung wird das arithmetische Mittel zwischen Ein- und Austritt der Zelle gewählt.
- Der Druck am Austritt der Zelle $p_{i,out}$ entspricht dem Druck am Eintritt der Zelle $p_{i,in}$ abzüglich des Druckverlusts Δp_i . Der Druckverlust innerhalb der Zelle bzw. des Stacks (siehe nachfolgende Erläuterung zur Modellierung des Stacks) wird mit einem Druckverlustbauteil in Epsilon modelliert. Im Design-Fall wird der Druckverlust vorgegeben, im Off-Design-Fall aus dem veränderten Volumen- bzw. Massenstrom (siehe Kapitel 3.4.7) berechnet. Dafür werden mittlere Volumen- und Massenströme zwischen Ein- und Austritt der Zelle gebildet.
- Um eine möglichst korrekte Zellspannung ermitteln zu können, werden noch weitere Modellierungsansätze verfolgt, die im Laufe des Kapitels erläutert werden. So werden beispielsweise die Bulkkonzentrationen der Spezies ebenfalls gemittelt.

Das Modell beschreibt also allgemein das Verhalten der Einzelzelle. Nimmt man allerdings an, dass sich alle Einzelzellen eines Stacks ident verhalten, so kann das Verhalten eines Stacks wie eine Einzelzelle, die eine technisch unrealistisch große Fläche besitzt und mit den gesamten Gasströmen versorgt wird, modelliert werden. Das in Epsilon entwickelte Modell funktioniert nach diesem Prinzip. Im Design-Fall wird zunächst eine unrealistisch große Einzelzelle dimensioniert. Je nach äußeren Vorgaben wird diese Zellenfläche dann auf Stacks aufgeteilt (Stackgröße des einzelnen Stacks und Anzahl der Stacks), siehe Kapitel 4.1.4. Im Off-Design wird diese Aufteilung in Form von nominalen Spezifikationswerten (Größe der realen Einzelzelle, Anzahl der in Serie zu einem Stack geschalteten Einzelzellen und Anzahl der parallelen Stacks) übernommen. Durch Anpassung dieser nominalen Spezifikationswerte kann im Off-Design eine Einzelzelle, ein einzelner Stack oder auch die ursprüngliche Gruppe von Stacks (mit identem Verhalten) simuliert werden (dabei müssen auch die nominalen Werte der Druckverlustberechnung verändert werden, siehe Kapitel 3.4.7).

Die grundlegende Einschränkung des entwickelten Modells liegt, wie bereits erwähnt, darin, dass es sich um eine nulldimensionale Modellierung handelt, die die Zelle als Box betrachtet. Es kann somit keine räumliche Auflösung von Temperatur, Partialdrücken und Stromdichte abgebildet werden. Die Stromdichte, die sich aus der gesamten Stromstärke und Zellfläche ergibt, ist eine mittlere Stromdichte, die lokal erheblich variieren kann (aufgrund von lokaler Temperatur und lokalen Partialdrücken). Das kann dazu führen, dass nulldimensionale Modelle (Berechnung basiert auf der mittleren Stromdichte) die Performance der Zelle überschätzen oder dass ein berechneter Betriebspunkt aufgrund lokaler Effekte praktisch nicht in der berechneten Form möglich ist [25] (siehe Kapitel 5.3). Um dies zu verhindern, wurde versucht durch passende Mittelung der Größen ein möglichst korrektes Verhalten

abzubilden. Im Folgenden werden das Epsilon-Modell und der genaue Berechnungsablauf erläutert.

Modellierung in Epsilon

Abbildung 4-3 zeigt das in Epsilon entwickelte RSOC-Modell. Dieses Box-Modell kann als Baustein in einem späteren Moment beliebig in das Modell einer RSOC-Gesamtanlage eingebaut werden und simuliert, wie erwähnt, in erster Linie einen Stack bzw. eine Gruppe von Stacks. Die Luftströme sind gelb abgebildet, dabei kann es sich um Luft oder reinen Sauerstoff handeln. Der Brenngasstrom ist violett dargestellt, dabei kann es sich je nach Betriebsmodus um eine beliebige Gasmischung aus H_2 , H_2O , CO , CO_2 und CH_4 handeln.

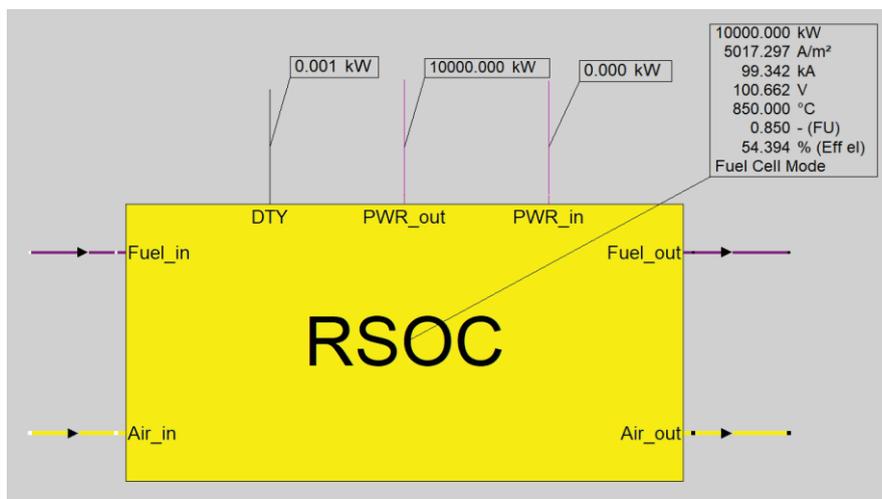


Abbildung 4-3: Box-Modell der RSOC in Epsilon

Dargestellt ist auch eine logische Leitung (in schwarz) für die thermische Bilanz („DTY“) der Zelle. Die zugehörige Leistung repräsentiert einen Wärmebedarf (negativer Wert) oder eine Abwärme (positiver Wert). Im SOFC-Betrieb wird die Abwärme auf null geregelt, im endothermen SOEC-Betrieb entspricht diese Leistung der elektrischen Heizleistung. Zudem sind auch zwei rosafarbene elektrische Leitungen dargestellt. Eine elektrische Leitung für die abgegebene Leistung im SOFC-Betrieb („PWR_out“), sowie eine Leitung für die elektrische aufgenommene Leistung im SOEC-Betrieb („PWR_in“).

Im Inneren besteht das Epsilon-Modell im Wesentlichen aus zwei Bestandteilen, dem eigentlichen elektrochemischen Reaktor („EChemical Reactor“), in dem die Stoffbilanz gelöst, sowie Spannung, Leistung, Wärmebedarf/Abwärme und Druckverlust berechnet werden und einem variablen Regler-Bauteil („Controller“), der in Abhängigkeit vom Berechnungsmodus Startwerte für die Stoffbilanz, wie den Brenngas- („Fuel_mass“) oder Luftmassenstrom („Air_mass“) sowie die Betriebstemperatur der Zelle vorgibt und auf die gewünschten Zielgrößen hinregelt (im Sinne einer Iteration). Abbildung 4-4 zeigt diese

beiden wesentlichen Bestandteile. Das in der Abbildung dargestellte „Interface of RSOC“ bildet die Schnittstelle zur übergeordneten Ebene, die in Abbildung 4-3 zu sehen ist (also beispielsweise zur Gesamtanlage).

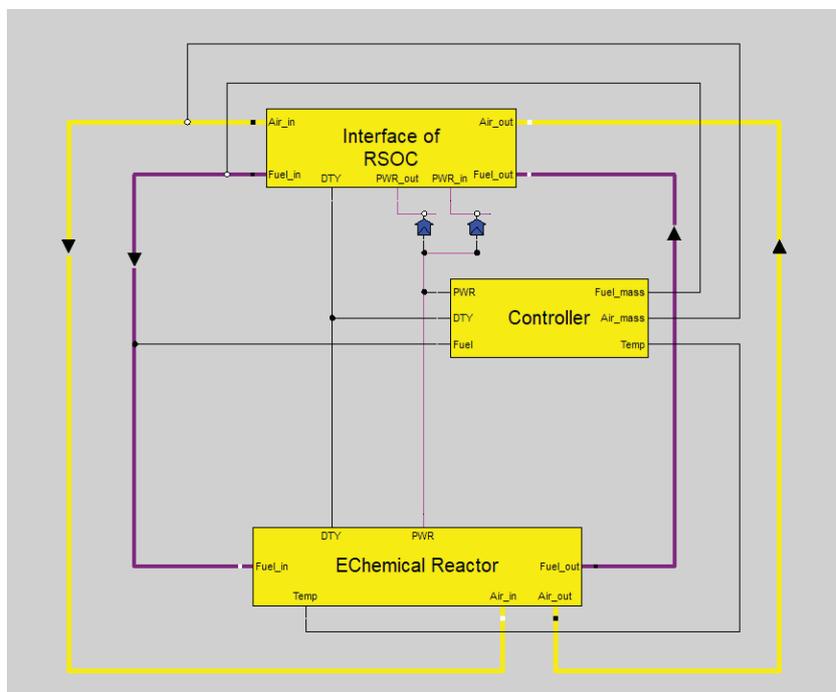


Abbildung 4-4: Wesentliche Bestandteile des in Epsilon entwickelten RSOC-Modells

Der elektrochemische Reaktor („EChemical Reactor“) besteht aus zwei Gleichgewichtsreaktoren („Reformer“ und „Equilibrium Reactor“) aus der Epsilon-Bauteilbibliothek, einem selbstentwickelten stöchiometrischen Reaktor („Stoichiometric Reactor“) sowie einem Berechnungsmakro („EChemCalculator“). Die drei Reaktoren dienen dabei der Lösung der Stoffbilanz, das Berechnungsmakro der Ermittlung des elektrochemischen und thermischen Zellenverhaltens sowie der Dimensionierung der Stacks im Design-Fall.

Abbildung 4-5 zeigt die genannten Bestandteile des elektrochemischen Reaktors. Zur besseren Übersicht wurden nicht alle logischen Verbindungen zwischen den Bauteilen abgebildet, ebenfalls nicht abgebildet sind die Druckverlustbauteile, welche den Druck der austretenden Stoffströme („Fuel_out“ und „Air_out“) bestimmen. Das in der Abbildung dargestellte „Interface of EChemical Reactor“ bildet wiederum die Schnittstelle zur übergeordneten Ebene, die in Abbildung 4-4 zu sehen ist.

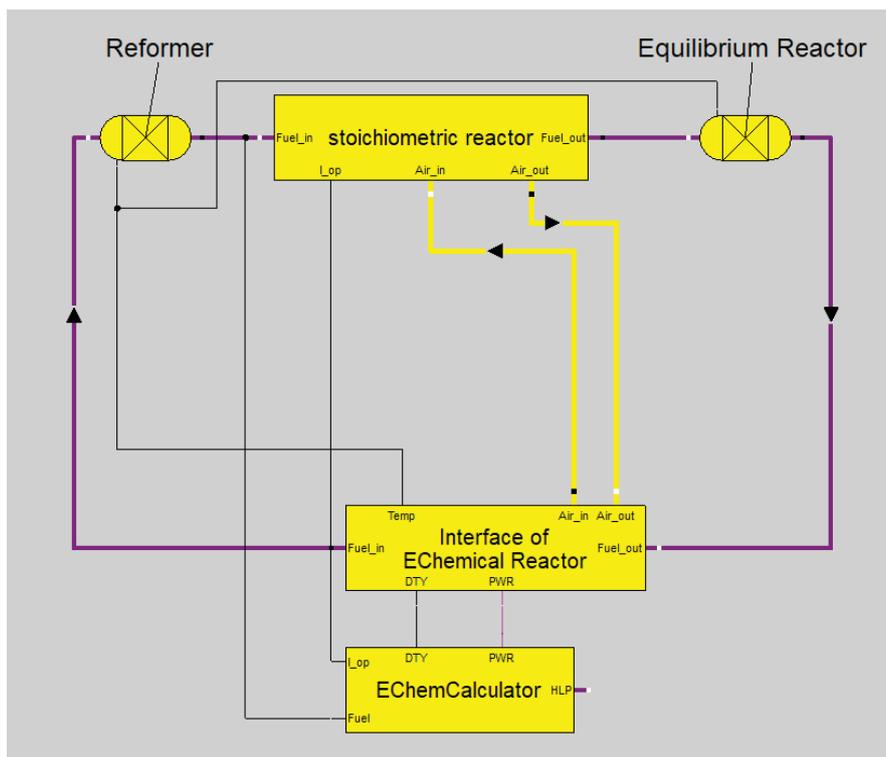


Abbildung 4-5: Aufbau des elektrochemischen Reaktors (Bestandteil des RSOC-Modells)

Im Prinzip würden ein Gleichgewichtsreaktor, indem die Elementbilanzen gelöst werden bzw. die austretenden Ströme ins Gleichgewicht gerechnet werden (analog zu Kapitel 3.4.2), sowie ein zugehöriges Berechnungsmakro, das die Zellspannung berechnet (siehe Kapitel 3.4), genügen.

Im SOFC-Fall ließen sich damit die globalen Vorgänge in der Zelle ähnlich wie eine unvollständige Oxidationsreaktion, die im chemischen Gleichgewicht ist, beschreiben. Abbildung 4-6 gibt einen anschaulichen Überblick über diese Berechnungsvariante (vgl. Abbildung 4-2):

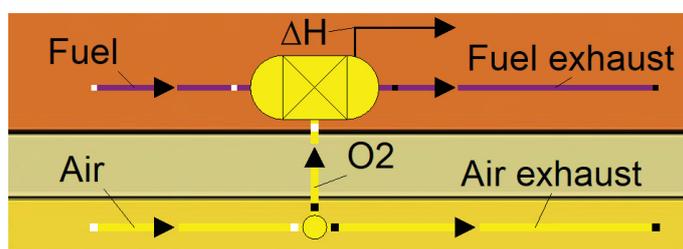


Abbildung 4-6: Alternative Berechnungsmöglichkeit im SOFC-Fall

Aus dem Faraday-Gesetz (siehe (3-37)) folgt in Abhängigkeit der Stromstärke die Sauerstoffmenge, die selektiv in den Gleichgewichtsreaktor strömt. Der Gleichgewichtsreaktor berechnet dann lediglich das chemische Gleichgewicht bei einer

bestimmten Temperatur und Druck. Die Reaktionswärme $\Delta H (= \Delta G + T \cdot \Delta S)$ teilt sich auf in Abwärme $T \cdot \Delta S$ und elektrischer Energie ΔG (idealisiert gesehen, siehe Kapitel 3.3.2).

Dieses Prinzip lässt sich allerdings nicht auf den SOEC-Fall übertragen. Im Gleichgewichtsreaktor lässt sich kein Sauerstoff aus H_2O erzeugen und dann auf die Luftseite transferieren. Der Gleichgewichtsreaktor minimiert numerisch die Freie Enthalpie (siehe Kapitel 3.4.2). Eine Erhöhung der freien Enthalpie durch Zufuhr von elektrischer Energie, wie im Elektrolysebetrieb der Fall, lässt sich damit nicht abbilden. Führt man im SOEC-Betrieb dem Gleichgewichtsreaktor Energie (Enthalpie) zu, so wird dies lediglich als Erhöhung der Temperatur des Wasserdampfs interpretiert.

Es wird also ein zusätzlicher Reaktor benötigt, der in einem vorgelagerten Schritt der stöchiometrischen elektrochemischen Reaktion von H_2/H_2O entsprechend, Sauerstoff erzeugt (bzw. verbraucht) und auf die Luftseite transferiert (bzw. dieser entnimmt). Dabei handelt es sich um den bereits erwähnten stöchiometrischen Reaktor (siehe Abbildung 4-5). Anschließend folgt die Berechnung des Gleichgewichtszustands bei der vorherrschenden Temperatur und Druck im Gleichgewichtsreaktor. Im reinen (stöchiometrischen) H_2/H_2O -Betrieb hat der Gleichgewichtsreaktor keine Wirkung. Die Funktion des eingangsseitigen, zusätzlichen Gleichgewichtsreaktors („Reformer“) und der genaue Ablauf der Berechnung werden im Folgenden erläutert.

Ob die Lösung der Stoffbilanz in kompakter Form, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, erfolgt, oder in Form mehrerer Einzelschritte in den drei Reaktoren, beeinflusst die Lösung der Stoffbilanz (Ausgangskonzentrationen der Spezies) und auch die für die Lösung benötigte Anzahl an Parametervorgaben nicht.

4.1.3 Konkrete Funktion der einzelnen Bestandteile

Abbildung 4-5 bildet die Ausgangslage für die nachfolgenden Erläuterungen. Die drei Reaktoren haben nur teilweise eine chemisch/physikalische Bedeutung im Sinne der Modellvorstellung (siehe Kapitel 3.4.1). Sie dienen in erster Linie dem allgemeinen Schließen der Stoffbilanz in Abhängigkeit der Stromstärke (unter der Voraussetzung chemischen Gleichgewichts am Zellaustritt), was unabhängig vom Betriebsmodus (SOFC/SOEC-Modus) und der eingesetzten Brenngase funktionieren soll.

Die konkreten Vorgänge und deren Berechnung sind im Folgenden, zur besseren Verdeutlichung, sequentiell (jede Einheit der Reihe nach) in Strömungsrichtung beschrieben, erfolgen allerdings in Epsilon gleichzeitig bzw. simultan (gleichungsorientierter Löser).

Reformer („Reformer“)

Der eintretende Brenngasstrom („Fuel_in“) gelangt zunächst in einen Gleichgewichtsreaktor („Reformer“), welcher im Wesentlichen zwei Funktionen hat. Einerseits dient er dazu, eine eventuell stattfindende interne Reformierung im SOFC-Fall abzubilden (siehe Kapitel 3.3.1), andererseits wird er für die Spannungsberechnung benötigt. Dies wird im Folgenden erläutert.

Im H_2/H_2O -Betrieb ist der Reformer ohne chemische Wirkung, im Betrieb mit Syngas oder bei interner Reformierung wird ein erstes Mal eine Gleichgewichtszusammensetzung berechnet (Wassergas-Shift-Reaktion und Methanisierungsreaktion werden in der Elektrode katalysiert, siehe Kapitel 3.3.1). Dadurch werden also, zumindest bei interner Reformierung im Sinne einer Vorreformierung, die für die elektrochemische Reaktion im stöchiometrischen Reaktor benötigten Reaktanden (Wasserstoff) erzeugt. Ohne diesen Schritt kann die elektrochemische Reaktion nicht nach Gleichung (3-6) im stöchiometrischen Reaktor bilanziert werden. Bei in Abbildung 4-6 gezeigter Vorgehensweise würde der Reformer nicht benötigt werden, allerdings lässt sich damit, wie bereits erwähnt, der SOEC-Betrieb nicht darstellen.

Zudem würde das Fehlen des Reformierungsschritts zu einem Problem bei der Spannungs-Berechnung führen. Diese verwendet mittlere Wasserstoff/Wasserdampf-Partialdrücke (siehe nachfolgende Erläuterung der Spannungs-Berechnung im elektrochemischen Berechnungsmakro). Bei einem Betrieb der Zelle mit CH_4 im SOFC-Modus ist eingangsseitig üblicherweise kein Wasserstoff vorhanden. Das arithmetische Mittel der Partialdrücke würde einen mittleren Wasserstoffpartialdruck ergeben, der unterhalb des Partialdrucks am Zellausgang liegt. Damit wäre die berechnete Zellspannung zu niedrig. Es bedarf des

vorherigen Reformierungsschritts. Der Austrittszustand des Reformers stellt also für die Spannungsberechnung den fiktiven Eintrittszustand der Zelle dar.

Um den für eine Reformierung benötigten Wasserdampf in der Praxis bereitzustellen, kann beispielsweise ein Teil des wasserdampfhaltigen Anodenabgases („Fuel_out“) rezirkuliert werden. Eine solche Rezirkulation erfolgt außerhalb der Zelle mittels Gebläse oder Strahlpumpe und muss daher im Gesamtmodell der Anlage berücksichtigt werden. Die sogenannte Steam-to-carbon-ratio gibt das Stoffmengenverhältnis zwischen Wasserdampf und Kohlenstoff in CO und CH₄ bei der Reformierung wieder. Um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden, sollte die Steam-to-carbon-ratio einen Wert von 2 nicht unterschreiten [8]. Ist dies bei einer konkreten Berechnung der Fall, so wird eine Warnung ausgegeben.

Der Reformierungsreaktor und die nachgeschalteten Reaktoren werden bei der Betriebstemperatur der Zelle betrieben. Die Betriebstemperatur der Zelle wird je nach Berechnungsvariante (siehe nachfolgende Kapitel) von außen festgesetzt oder iterativ ermittelt. Die daraus folgende Aufheiz- bzw. Abkühlenergie (Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt der Zelle) hat Einfluss auf die thermische Bilanzierung der Zelle, die anschließend an die Spannungsberechnung innerhalb des elektrochemischen Berechnungsmakros erfolgt (siehe Kapitel 3.4.6). Eine endotherme Reformierungsreaktion wirkt sich dabei also entsprechend vermindern auf die Zelltemperatur bzw. den für eine festgelegte Temperatur benötigten Luftüberschuss aus.

Stöchiometrischer Reaktor („Stoichiometric Reactor“)

Im stöchiometrischen Reaktor findet anschließend, wie bereits erwähnt, die Bilanzierung der stöchiometrischen elektrochemischen Reaktion anhand der Stromstärke statt. Wie in Kapitel 3.4.1 dargelegt, reagieren in der Modellvorstellung näherungsweise nur H₂/H₂O elektrochemisch:



Die Nebenreaktionen, wie die Wassergas-Shift-Reaktion verlaufen in der realen Zelle dazu parallel und sorgen dafür, dass CO/CO₂ ebenfalls umgesetzt werden und laufend weiteres H₂/H₂O entsteht, das wiederum für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht (siehe Kapitel 3.3.1):



Der in Abbildung 4-5 gezeigte Modellaufbau berechnet allerdings die elektrochemische Reaktion in einem einzigen Schritt im stöchiometrischen Reaktor (gesamte Stromstärke) und

daraufhin erst die Gleichgewichtseinstellung im Gleichgewichtsreaktor. Im Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Gasen ist dies problematisch, da dadurch unter Umständen für die Bilanzierung des stöchiometrischen Reaktors zu wenig H_2 bzw. H_2O vorhanden ist. Dieses Phänomen tritt trotz der vorigen Gleichgewichtseinstellung im Reformier auf und wird im Folgenden erklärt.

Geht man davon aus (erläuterte Modellvorstellung), dass lediglich die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff/Wasserdampf stattfindet, so ergibt sich aus dem Faraday-Gesetz die maximale Stromstärke (exemplarisch im SOFC-Betrieb) an diesem Punkt im Berechnungsablauf (unter der Annahme, dass auf der Luftseite Sauerstoff im Überschuss vorhanden ist):

$$I_{max,FE} = F \cdot \dot{N}_{H_2,in} \cdot 2 \quad (4-3)$$

$\dot{N}_{i,in}$ ist in diesem Fall der Stoffmengenstrom am brenngasseitigen Eintritt des stöchiometrischen Reaktors. Die Stromstärke (4-3) entspricht einer Wasserstoffnutzung von 100% im SOFC-Betrieb. In diesem Zusammenhang muss man allerdings bedenken, dass die weiteren umsetzbaren Komponenten in indirekter Form (wie obig beschrieben) auch zur Stromstärke beitragen können:

$$I_{max,FE} = F \cdot 2 \cdot (\dot{N}_{H_2,in} + \dot{N}_{CO,in} + 4 \cdot \dot{N}_{CH_4,in}) \quad (4-4)$$

Die Stromstärke (4-4) entspricht einer Brenngasnutzung von 100% im SOFC-Betrieb. Daraus erklärt sich, dass man global (gesamte Zelle) eine größere Stromstärke erzielen kann, als man am Eintritt des stöchiometrischen Reaktors unter alleiniger Berücksichtigung von Gleichung (4-3) bilanzieren kann.

Um diesen Effekt zu umgehen, könnten beispielsweise mehrere hintereinandergeschaltene Stufen aus elektrochemischer Reaktion (stöchiometrischer Reaktor mit lediglich H_2/H_2O -Reaktion) und Nebenreaktion (Gleichgewichtsreaktor) vorgesehen werden. Jede Stufe sorgt dabei für einen Teil der gesamten Stromstärke. Wasserstoff wird im stöchiometrischen Reaktor einer Stufe elektrochemisch zu Wasserdampf (proportional zur Teil-Stromstärke), im Gleichgewichtsreaktor erzeugt die Wassergas-Shift-Reaktion wieder Wasserstoff (aus H_2O und CO), der dann wiederum in der nächsten Stufe verbraucht werden kann (SOFC-Fall).

Alternativ kann man auch annehmen, dass alle im jeweiligen Betriebsmodus umsetzbaren Spezies, also CO_2 und H_2O im Elektrolysefall sowie H_2 , CO und CH_4 (nach der Reformierung nur mehr geringfügig enthalten) im Brennstoffzellenfall, in einer einzelnen Stufe im stöchiometrischen Reaktor, der gesamten Stromstärke entsprechend, umgesetzt werden.

Im Epsilon-Modell ist nur eine einzelne Stufe (siehe Abbildung 4-5) vorgesehen, es wird also die letztgenannte Variante eingesetzt. In dieser implementierten Form spiegelt der stöchiometrische Reaktor also nicht die obig genannte Modellvorstellung der elektrochemischen Reaktion wieder (nur $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$), sondern dient lediglich dem Hinzufügen (SOFC) bzw. dem Abscheiden (SOEC) einer zur Stromstärke proportionalen Sauerstoffmenge aus dem Brenngas ($\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2$). Zusätzlich wird im SOFC-Fall auch die Oxidationsreaktion von CH_4 berücksichtigt ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), diese wird allerdings aufgrund der vorherigen Reformierung eigentlich nicht benötigt (CH_4 nur mehr geringfügig enthalten).

Es muss also die brenngasseitige Stoffbilanz im stöchiometrischen Reaktor, analog zu den in Kapitel 3.4.2 aufgelisteten Elementbilanzen (3-34) bis (3-36), unter Zuhilfenahme der bekannten Brenngasnutzung, Gleichung (3-27), gelöst werden. Die Nebenbedingung chemischen Gleichgewichts entfällt, da diese separat im Gleichgewichtsreaktor berechnet wird. Um die, je nach Brenngas, bis zu drei Oxidationsreaktionen (H_2 , CO und CH_4) im SOFC-Betrieb bzw. zwei Reduktionsreaktionen im SOEC-Betrieb (CO_2 und H_2O) im stöchiometrischen Reaktor dennoch bilanzieren zu können, muss eine weitere Annahme getroffen werden.

Am einfachsten ist es hierbei anzunehmen, dass alle umsetzbaren Spezies auch einzeln entsprechend der Brenngasausnutzung, die eigentlich für das gesamte Brenngas nach Gleichung (3-27) gilt, reagieren. Liegt die Brenngasnutzung beispielsweise bei 80% im Co-Elektrolysemodus, so reagieren im stöchiometrischen Reaktor hypothetisch 80 mol% des eintretenden CO_2 zu CO und 80 mol% des H_2 zu H_2O . Aus der Definition der Brenngasnutzung lässt sich das nicht direkt schließen. Es könnten auch andere Anteile reagieren, die dieselbe Stromstärke ergeben. Die Brenngasausnutzung ist dabei entweder vorgegeben (Design) oder aus der Stromstärke nach Gleichung (3-27) berechnet (z.B. im Off-Design aus gegebener Stromdichte und Zellfläche).

Die Bilanz auf der Sauerstoffseite lässt sich immer in einfacher Form, direkt stöchiometrisch, siehe Sauerstoffbilanz (3-34) in Kapitel 3.4.2, lösen. Entsprechend der Stromstärke wird also der Sauerstoffgehalt auf der Luftseite verändert. Zudem wird als Ablufttemperatur die Betriebstemperatur der Zelle gesetzt. Auch die in den stöchiometrischen Reaktor bzw. der Zelle eintretende Sauerstoffmenge kann dabei allerdings im SOFC-Betrieb die Stromstärke nach oben hin begrenzen (im SOEC-Betrieb nicht):

$$I_{max,OE} = F \cdot \dot{N}_{O_2,in} \cdot 4 \quad (4-5)$$

Die Stromstärke (4-5) entspricht einer Sauerstoffnutzung von 100% im SOFC-Betrieb.

Im stöchiometrischen Reaktor ist ein numerisches Limit von maximal 95% Ausnutzungsgrad, in Form von Brenngasnutzung oder Sauerstoffnutzung (nur im FC-Fall relevant) festgelegt, da der Umsatzgrad auch prinzipiell beschränkt ist (siehe Kapitel 3.3.3). Darüber hinaus kann dieser auch bei anderslautender äußerer Vorgabe nicht steigen. Dadurch ist sichergestellt, dass die Stromstärke maximal 95% der maximalen Stromstärke (Minimum aus (4-5) und (4-4) im SOFC-Betrieb) beträgt und somit immer numerisch vom Gasdurchfluss begrenzt wird. Die Stoffbilanz ist damit immer lösbar (keine negativen Konzentrationen durch Nutzungsgrade über 100%).

$$I_{max,SOFC} = (0,95) \cdot \min(I_{max,FE}, I_{max,OE}) \quad (4-6)$$

Gleichung (4-6) gilt, wie bereits erwähnt, nur im SOFC-Betrieb. Im SOEC-Betrieb wird die Stromstärke nur von der Brenngasmenge (H_2O/CO_2) begrenzt:

$$I_{max,SOEC} = (0,95) \cdot I_{max,FE} \quad (4-7)$$

Die im Laufe der Beschreibung des stöchiometrischen Reaktors genannten Annahmen bzw. Reaktionsumsätze sind, wie bereits erwähnt, willkürlich und dienen lediglich der Schließung der Stoffbilanz. Diese Vorgehensweise wird durch die Aufteilung der Stoffbilanz auf die drei Reaktoren, notwendig. Für die weiteren Berechnungsvorgänge bleibt diese Vorgehensweise ohne Folgen, da die aus dem stöchiometrischen Reaktor austretenden Stoffströme im zweiten, finalen Gleichgewichtsreaktor ins chemische Gleichgewicht gerechnet werden (isotherm bei Betriebstemperatur). Damit ist unerheblich, auf welchen Reaktand vorher der Sauerstoff übertragen wurde bzw. welchem er entzogen wurde. Die am Austritt des stöchiometrischen Reaktors brenngasseitig herrschenden Gaskonzentrationen, stellen lediglich einen „Zwischenschritt“ dar, der nicht in die Spannungsberechnung einfließt (siehe nachfolgende Erläuterungen).

Finaler Gleichgewichtsreaktor („Equilibrium Reactor“)

Im zweiten, finalen Gleichgewichtsreaktor erfolgt die Berechnung des chemischen Gleichgewichtszustands bei Betriebstemperatur und Betriebsdruck nach Aufnahme/Abgabe der zur gesamten Stromstärke proportionalen Sauerstoffmenge im stöchiometrischen Reaktor. Dies entspricht dem in Kapitel 3.4.1 und Kapitel 3.4.2 beschriebenen Austrittszustands des Brenngases aus der Zelle im SOEC bzw. SOFC-Modus.

Elektrochemisches Berechnungsmakro („EChemCalculator“)

Die anschließende elektrochemische Berechnung der Zellspannung verwendet die Konzentrationen von H_2/H_2O am Ein- und Austritt der Zelle, sowie die mittlere Stromdichte (Stromstärke/Zellenfläche). Obig dargelegter Berechnungsablauf im stöchiometrischen Reaktor beeinflusst somit die Spannungsberechnung wie erwähnt nicht. Die Austrittskonzentrationen entsprechen jenen der globalen Stoffbilanz aus Kapitel 3.4.2 (Elementbilanz und chemisches Gleichgewicht am Austritt).

Der in Abbildung 4-5 gezeigte „EChemCalculator“ führt diese Spannungsberechnung aus. Aus den Ergebnissen der Stoffbilanz sowie charakteristischer Zellparameter wird das elektrochemische und thermische Verhalten der Zelle ermittelt, sowie im Design-Fall der RSOC-Stack (bzw. eine Gruppe von Stacks) dimensioniert. Sollte ein Betriebspunkt dabei nicht realisierbar sein, so wird eine Warnung ausgegeben, dass bestimmte Betriebsparameter angepasst werden müssen. Dies kann beispielsweise bei zu hoher Stromdichte der Fall sein, da aufgrund der Diffusionsüberspannung die Zellspannung negativ oder unendlich groß wird.

In einem ersten Schritt innerhalb des elektrochemischen Berechnungsmakros wird die Nernst-Spannung (siehe Kapitel 3.3.3) ermittelt. Dabei stellt sich im Allgemeinen die Frage, welche Konzentrationen (Gasraumkonzentrationen) herangezogen werden sollen. Über den Verlauf innerhalb der Zelle stehen keine Informationen zur Verfügung. Weder die Berechnung mit den Bulkkonzentrationen am Eintritt, noch mit jenen am Austritt zeigt im Vergleich mit experimentellen Daten korrekte Ergebnisse [44]. Daher wird eine gemittelte Konzentration zwischen Ein- und Austritt der Zelle verwendet (luft-als auch brenngasseitig).

$$y_{i,avg} = \frac{y_{i,in} + y_{i,out}}{2} \quad (4-8)$$

Als Eintritt der Zelle wird dabei brenngasseitig der Eintritt des stöchiometrischen Reaktors bzw. der Austritt des Reformers verstanden (nach einer ersten Gleichgewichtsberechnung bzw. Reformierung). Der Austrittszustand entspricht dem finalen Gleichgewichtszustand (nach dem zweiten Gleichgewichtsreaktor). Die Aktivierungsüberspannung wird ebenfalls mit diesen gemittelten Bulkkonzentrationen ermittelt (siehe Kapitel 3.4.3), die ohmsche Überspannung aus dem ohmschen Gesetz berechnet (siehe Kapitel 3.4.4).

Die Berechnung der Diffusionsüberspannung an den einzelnen Elektroden muss allerdings gesondert betrachtet werden. Wie in Kapitel 3.4.5 dargelegt, werden dabei zuallererst die Partialdrücke an der Dreiphasengrenze der Elektrode ermittelt und daraus die eigentliche Überspannung. Im Rahmen der Modellentwicklung wurde festgestellt, dass die nach

Gleichung (4-8) gemittelten Bulkkonzentrationen (Eingang/Ausgang) für die Ermittlung der Partialdrücke an der Dreiphasengrenze nicht geeignet sind (vor allem an der Brenngaselektrode). Im Modell zeigt sich bei Verwendung der mittleren Partialdrücke (Bulkkonzentrationen) und der mittleren Stromdichte selbst bei hohen Stromdichten keine Diffusionslimitierung, obwohl diese nach experimentellen Ergebnissen schon bei niedrigerer mittlerer Stromdichte hätte eintreten müssen. Setzt man allerdings die (niedrigeren) Partialdrücke am Zellenausgang bei derselben (mittleren) Stromdichte an, so zeigt sich sehr wohl eine Diffusionslimitierung: Die Partialdrücke an der Dreiphasengrenze werden null oder negativ, die Diffusionsüberspannung sehr groß (oder nicht mehr definiert).

Zur Berechnung der Diffusionsüberspannung an den einzelnen Elektroden wird daher weiters wie folgt vorgegangen: die Diffusionsüberspannung wird am Eintritt und am Austritt des jeweiligen Gaskanals/Elektrode (siehe Abbildung 4-2) separat mithilfe der mittleren Stromdichte berechnet und dieses Ergebnis dann gemittelt. Am Beginn der jeweiligen Elektrode werden also mit den Partialdrücken $p_{i,in}$ (am Eingang) und der mittleren Stromdichte j die Partialdrücke an der Dreiphasengrenze $p_{i,tpb,in}$ (am Eingang) berechnet. Daraus wird dann mit Bezug auf die gemittelten Bulkpartialdrücke $p_{i,avg}$ (die für die Berechnung der Nernst-Spannung zum Einsatz kommen) die Diffusionsüberspannung am Eingang (Beginn der Elektrode) ermittelt (siehe entsprechende Zusammenhänge in Kapitel 3.4.5). Gleiches erfolgt am Ende der Elektrode (am Ausgang des jeweiligen Gaskanals). In Folge werden die zwei separat ermittelten Diffusionsüberspannungen am Ein- und Austritt des Gaskanals (Anfang und Ende der Elektrode) arithmetisch gemittelt und eine einheitliche Diffusionsüberspannungen für die Elektrode als Ganzes erhalten.

$$\eta_{conc,FE} = \frac{\eta_{conc,FE,in}(j, p_{i,in}, p_{i,avg}, \dots) + \eta_{conc,FE,out}(j, p_{i,out}, p_{i,avg}, \dots)}{2} \quad (4-9)$$

Die beschriebene Vorgehensweise erfolgt für beide Elektroden (Sauerstoffelektrode OE und Brenngaselektrode FE). Dies zeigt die besten Ergebnisse für die Abbildung einer Diffusionslimitierung der Zellreaktion. Die Summe der Diffusionsüberspannung an den einzelnen Elektroden ergibt dann die Diffusionsüberspannung der gesamten Zelle (siehe Kapitel 3.4.5).

In weiterer Folge wird aus der Nernst-Spannung und den Überspannungen die Zellspannung ermittelt. Daraus ergibt sich anschließend die elektrische Leistung und die Abwärme oder ein Wärmebedarf der Zelle (siehe Kapitel 3.4.6), wodurch eine Rückkopplung zur Stoffbilanz gegeben ist (siehe Kapitel 4.1.1). Zudem wird im Designfall die Zellfläche berechnet bzw. Stacks ausgelegt (siehe nachfolgendes Kapitel 4.1.4).

4.1.4 Auslegung der Einzelzelle bzw. des Stacks (Designfall)

Zunächst müssen dem Modell die verschiedenen Spezifikationswerte der Zelle, die im Laufe von Kapitel 3.4 eingeführt wurden, übergeben werden. Dabei handelt es sich unter anderem um Charakteristika der Elektrodenmaterialien (Schichtdicke der Elektroden, Porosität, Tortuosität, Porendurchmesser), die Stärke der Elektrolytschicht und des Interkonnektors. Des Weiteren müssen die elektrochemischen Parameter zur Ermittlung der Aktivierungsüberspannungen festgelegt werden (siehe Kapitel 3.4.3). Zudem muss der brenngas- und luftseitige Druckverlust und der Wärmeübergangskoeffizient zur Umgebung spezifiziert werden.

In weiterer Folge muss auch festgelegt werden, ob die Zelle im Elektrolysemodus oder im Brennstoffzellenmodus ausgelegt werden soll (Unterschied wird nachfolgend erklärt). Die Zusammensetzung, der Druck und die Temperatur der eintretenden Ströme muss ebenfalls gesetzt werden.

Wie in Kapitel 3.4.2 erwähnt, werden neben der Betriebstemperatur (und dem Betriebsdruck), drei weitere Parameter, die in den Elementbilanzen bzw. ihren Nebenbedingungen auftreten (Luftmenge, Brenngasmenge, Stromstärke, Brenngasnutzung, Sauerstoffnutzung), zur Lösung der Stoffbilanz benötigt. Ist die Stoffbilanz gelöst und die Zellenparameter übergeben, so kann das elektrochemische und thermische Verhalten der Zelle ermittelt werden. Für die Auslegung der Zellenfläche wird zusätzlich lediglich die Stromdichte im Nennpunkt benötigt.

Wird die Zelle im Brennstoffzellenmodus ausgelegt, so erfolgt die Berechnung für ein adiabates thermisches Verhalten der Zelle. Da dies über den Luft- bzw. Sauerstoffüberschuss geregelt wird (also den Sauerstoffnutzungsgrad OU , dieser wird als Ergebnis ausgegeben), verbleiben vier wählbare Parameter bzw. daraus ableitbare Größen.

Im SOFC-Designfall werden drei Möglichkeiten für eine Auslegung implementiert:

- Variante 1: Luftstrom, Brenngasausnutzung, Stromdichte und Betriebstemperatur werden festgelegt. Zellfläche, Brenngasstrom und elektrische Leistung werden berechnet.
- Variante 2: Brenngasstrom, Brenngasausnutzung, Stromdichte und Betriebstemperatur werden festgelegt. Zellfläche, Luftmenge und elektrische Leistung werden berechnet.
- Variante 3: Elektrische Leistung, Brenngasausnutzung, Stromdichte und Betriebstemperatur werden festgelegt. Zellfläche, Luftmenge und Brenngasmenge werden berechnet.

Bei Auslegung im Elektrolysemodus kann gewählt werden, ob die Zelltemperatur adiabatisch berechnet werden soll oder eine Temperatur vorgegeben und eine elektrische Heizleistung ausgegeben wird. Die Spülgasmenge muss immer vorgegeben werden. Es stehen zwei grundsätzliche Varianten zur Verfügung, also vier Möglichkeiten insgesamt:

- Variante 1: Brenngasstrom, Luftstrom (dient als Spülgas), Brenngasausnutzung, Betriebstemperatur und Stromdichte werden festgelegt. Zellfläche, Heizleistung und elektrische Leistung werden berechnet.
- Variante 2: Elektrische Leistung, Luftstrom (dient als Spülgas), Brenngasausnutzung, Betriebstemperatur und Stromdichte werden festgelegt. Zellfläche, Heizleistung und Brenngasstrom werden berechnet.
- Variante 3: Brenngasstrom, Luftstrom (dient als Spülgas), Brenngasausnutzung, und Stromdichte werden festgelegt. Zellfläche, Betriebstemperatur und elektrische Leistung werden berechnet.
- Variante 4: Elektrische Leistung, Luftstrom (dient als Spülgas), Brenngasausnutzung und Stromdichte werden festgelegt. Zellfläche, Betriebstemperatur und Brenngasstrom werden berechnet.

Ein exothermer Elektrolyse-Betrieb wurde nicht vorgesehen, dieser kann allerdings jederzeit über Variante 1/Variante 2 und einem zusätzlichen Regler für den Luftüberschuss simuliert werden.

Die Zellfläche wird in jedem der dargelegten Fälle aus der Stromstärke und der gewünschten Stromdichte berechnet. Die Zellflächen, die so berechnet werden, sind Einzelzellflächen. In der Praxis stehen allerdings nur limitierte Einzelzellgrößen zur Verfügung, Einzelzellen werden zu Stacks verbunden. Die so berechnete Größe stellt also die Basis zur Berechnung der jeweils gesuchten Stackgröße der unterschiedlichen Varianten dar. Geht man davon aus, dass sich alle Einzelzellen eines Stacks (auch mehrerer Stacks) gleich verhalten, so kann man die ermittelte Einzelzellenfläche als gesamte Zellfläche aller verbauter Zellen in den Stacks sehen und in einfacher Weise einen oder mehrere gleiche Stacks auslegen.

In einem realen Stack treten allerdings zusätzliche Verluste durch Kontaktwiderstände auf. Zudem existieren Unterschiede in der Gasversorgung, dem elektrochemischen Verhalten und der Temperaturverteilung zwischen den einzelnen Zellen [45]. Um in diesem Zusammenhang zumindest die Möglichkeit einer Modellierung zusätzlicher Verluste zu bieten, wurde in Kapitel 3.4.4 ein zusätzlicher ohm'scher Flächenwiderstand eingeführt. Dieser kann bei der Modellierung eines Stacks dazu dienen, einen ohmschen Kontaktwiderstand abzubilden. Ein Stack wird aus einer elektrischen Serienschaltung von Einzelzellen bzw. Grundeinheiten gebildet, die jeweils aus MEA (Membran-Elektroden-

Einheit) und Interkonnektor bestehen. Werden n solcher Einheiten zu einem Stack verbaut, so ergibt sich die Stackspannung zu:

$$U_{Stack} = n \cdot U_{cell} - n \cdot j \cdot r_{const} \quad (4-10)$$

Der flächenspezifische Widerstand $r_{const} [\Omega m^2]$ könnte dabei alternativ auch der Zellspannung zugeordnet werden (siehe Gleichung (3-47)). Um die in einem Stack zusätzlich auftretenden Spannungsverluste zu ermitteln, kann der flächenspezifische Zellwiderstand ASR (engl. area-specific resistance, $[\Omega m^2]$) zwischen der Einzelzelle und dem aus diesen Einzelzellen bestehenden Stack verglichen werden. Der ASR ist auf Zellebene definiert als:

$$ASR_{cell} = \frac{|OCV - V_{cell}|}{j} \quad (4-11)$$

Aus (4-11) und (4-10) folgt für den flächenspezifischen ohmschen Widerstand r_{const} , mit dessen Hilfe die zusätzlichen Verluste auf Stackebene modelliert werden:

$$r_{const} = \frac{ASR_{Stack} - ASR_{cell}}{n} \quad (4-12)$$

In der Literatur finden sich allerdings nur wenige Vergleiche zwischen Performance auf Zell- und Stackebene. Perna et al. [45] präsentieren einige Vergleichswerte, aus denen nach obiger Definition ein Bereich zwischen ungefähr $5e-7 \Omega m^2$ und $5e-6 \Omega m^2$ für den Widerstandsterm hervorgeht. Allerdings liegen zu wenige Daten vor, um einen Wert abzuleiten oder die Gültigkeit des Modellierungsansatzes in Abhängigkeit von Stromdichte und Stackgröße zu bestätigen. Perna et al. wählen einen anderen Ansatz und nehmen einen von der Stackgröße unabhängigen, um 50% größeren Zellwiderstand auf Stackebene an [45]. Da dieser Modellierungsansatz keinerlei Flexibilität erlaubt, wird Ansatz (4-10) in Folge so belassen. Ein Parameter kann jederzeit frei gewählt werden, hat dabei allerdings erhebliche Auswirkungen auf die Ergebnisse.

Bis zu diesem Punkt wurde lediglich die Gesamtzellenfläche berechnet. Um die Anzahl n der in Serie geschalteten Zellen zu ermitteln, muss die Stackspannung als Spezifikationswert bereits am Beginn der Berechnung vorgegeben werden.

$$n = \frac{U_{Stack}}{U_{cell} - j \cdot r_{const}} \quad (4-13)$$

Mithilfe von (4-13) und der berechneten Zellspannung U_{cell} ergibt sich allerdings keine ganzzahlige Anzahl an Zellen. Daher kann im Modell spezifiziert werden, ob U_{Stack} als

Maximalspannung oder Minimalspannung zu sehen ist. Handelt es sich um eine Maximalspannung so wird auf die nächste ganze Zahl abgerundet oder umgekehrt aufgerundet. Nun fehlt noch die Anzahl n_{Stacks} der Stacks (parallel geschaltet). Diese ergibt sich aus der Gesamtzellenfläche (fiktive Großzelle) A_{cell} und der Einzelzellenfläche A_{SC} , die ebenfalls als Spezifikationswert vorgegeben werden muss.

$$n_{Stack} = \frac{A_{cell}}{n \cdot A_{SC}} = \frac{I}{j \cdot n \cdot A_{SC}} \quad (4-14)$$

Diese Anzahl ist dabei im Allgemeinen auch keine ganze Zahl. Es wird auf die nächste ganze Zahl auf-oder abgerundet. Dies führt allerdings zu einer neuen Gesamtzellenfläche A_{cell} . Diese muss, multipliziert mit der spezifizierten Stromdichte, der von außen durch die Stoffbilanz festgelegten Gesamt-Stromstärke I entsprechen. Bei gleichbleibender Stromstärke muss also die Stromdichte angepasst werden, wodurch sich aber wieder die Zell- und Stackspannung ändert. Es muss also die Stromdichte iterativ solange verändert werden, bis sich keine Flächenabweichung mehr ergibt. Eine solche Iterationsschleife für die Design-Berechnung kann innerhalb des elektrochemischen Berechnungsblocks erfolgen und benötigt keine Rückkopplung nach außen, da die Stromstärke und damit die Stoffbilanz unverändert bleibt. Die Iterationsschleife wurde in der Form ins Modell implementiert, dass solange iteriert wird, bis die relative Leistungsabweichung zwischen der aus Gesamtstrom I und Einzelzellspannung (U_{Stack}/n) berechneten Leistung und der aus Anzahl der Stacks n_{Stack} , Stackspannung U_{Stack} und Stackstrom ($j \cdot A_{SC}$) berechneten Leistung unter eine bestimmte Schwelle fällt. Das Runden auf ganzzahlige Anzahlen bereitet dabei numerisch einige Schwierigkeiten, weil sich die Zielgrößen in Abhängigkeit der Stromdichte sprunghaft und damit nicht kontinuierlich verändern.

Schlussendlich erhält man also die Gesamtfläche aller Zellen, die Anzahl der zu einem Stack in Serie geschalteten Zellen, die Anzahl der Stacks und die iterierte Stromdichte im Nennpunkt. Die anfangs spezifizierte Stromdichte ist also letztendendes als ein Richtwert bzw. gewünschter Stromdichtebereich zu sehen.

Abbildung 4-7 zeigt zusammenfassend das Ablaufdiagramm der Berechnung eines Design-Falls am exemplarischen Beispiel der Auslegung im SOFC-Betrieb der Variante 3 (Vorgabe der elektrischen Leistung).

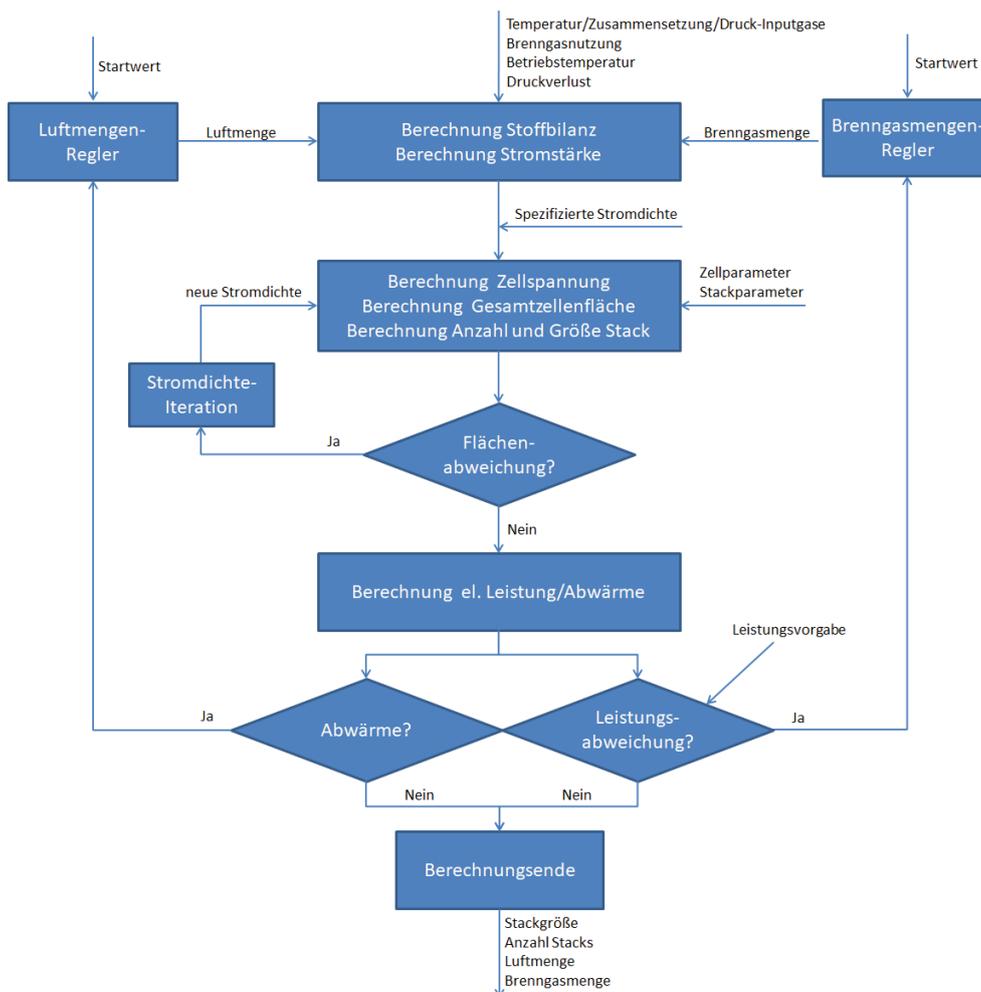


Abbildung 4-7: Ablaufdiagramm Design-Fall SOFC (Variante 3: Vorgabe elektrische Leistung)

4.1.5 Berechnung eines Teillastbetriebspunkts (Off-Design-Fall)

Im Off-Design Fall, das heißt nach erfolgter Dimensionierung des Stacks, muss zuallererst vorgegeben werden, ob die Zelle im Brennstoff- oder Elektrolysemodus betrieben wird. Zudem können, wenn gewünscht, die Größe und Anzahl der simulierten Stacks beliebig abgeändert werden (nominale Werte). Ebenso müssen wie im Design-Fall Zusammensetzung, Druck und Temperatur der in die Zelle eintretenden Ströme festgelegt werden.

Im SOFC-Betrieb (adiabat) werden 4 grundsätzliche Berechnungsmöglichkeiten angeboten:

- Brenngasmenge, Brenngasnutzung und Betriebstemperatur vorgegeben, elektrische Leistung und Luftmenge wird berechnet
- Brenngasmenge, Stromdichte und Betriebstemperatur vorgegeben, elektrische Leistung und Luftmenge wird berechnet

- Brenngasmenge, Brenngasnutzung und Luftmenge vorgegeben, elektrische Leistung und Betriebstemperatur wird berechnet
- Brenngasmenge, Stromdichte und Luftmenge vorgegeben, elektrische Leistung und Betriebstemperatur wird berechnet

Für den SOEC-Betrieb ergeben sich in analoger Weise 4 Berechnungsmöglichkeiten:

- Brenngasmenge, Brenngasnutzung, Spülgasmenge und Betriebstemperatur vorgegeben, elektrische Leistung und elektrische Heizleistung wird berechnet
- Brenngasmenge, Stromdichte, Spülgasmenge und Betriebstemperatur vorgegeben, elektrische Leistung und elektrische Heizleistung wird berechnet
- Brenngasmenge, Brenngasnutzung und Spülgasmenge vorgegeben, elektrische Leistung und Betriebstemperatur wird berechnet
- Brenngasmenge, Stromdichte und Spülgasmenge vorgegeben, elektrische Leistung und Betriebstemperatur wird berechnet

Die Berechnung läuft analog zu den in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-7 gezeigten Abläufen, wobei die Stromdichteiteration entfällt und beispielsweise anstatt des Luftüberschusses die Betriebstemperatur geregelt wird.

Um andere mögliche Berechnungsvarianten zu realisieren, kann auf die beschriebenen Grundvarianten zurückgegriffen werden. Möchte man beispielsweise die elektrische Leistung vorgeben, so kann dem Modell in Epsilon ein äußerer Regler hinzugefügt werden, der den Brenngasstrom regelt. Intern kann somit wieder einer der präsentierten Berechnungsvarianten gewählt werden.

Im Off-Design (wie auch im Design) werden im Rahmen der Berechnung Warnungen ausgegeben, falls ein Betriebspunkt nicht möglich ist (Zellspannung aufgrund Überspannungen nicht mehr definiert) oder weitere Randbedingungen wie Temperaturspreizung oder Druckdifferenzen (siehe Kapitel 3.5.3) verletzt werden.

4.1.6 Parameter für die Modellierung des Wärmeverlusts

In Kapitel 3.4.6 wurde eine einfache Methode präsentiert, um die thermischen Verluste einer RSOC in Abhängigkeit der Zellfläche (Gesamtzellenfläche) zu modellieren. Dazu wurde der Wärmedurchgang auf die Zellenfläche bezogen und nicht auf die Bauteiloberfläche (unbekannt). Der Wärmedurchgangskoeffizient k weicht also von der klassischen Definition ab.

Um einen Anhaltspunkt für seine Größe zu erhalten, werden mehrere Überlegungen angestellt. Geht man von einem üblichen Wärmedurchgangskoeffizienten des isolierten RSOC-Moduls von $5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ in klassischer Definition aus [4], einer Zellfläche von 500 cm^2 (Referenzwert für große Stacks [45]) und einer Höhe der sich wiederholenden Grundeinheit (Zelle + Gasversorgung) von ca. 3 mm [46], so erhält man $0,05 \text{ m}^2$ Oberfläche (Mantelfläche) pro m^2 Zellenfläche. Damit würde der speziell definierte Wärmedurchgangskoeffizient $0,25 \text{ W}/(\text{m}^2_{\text{cell}} \cdot \text{K})$ betragen. Nimmt man hingegen als Richtwert einen zu akzeptierenden Wärmeverlust von 1% der elektrischen SOFC-Nennleistung an [4] und geht von 750K Temperaturdifferenz zur Umgebung und einer elektrischen Leistungsdichte von $0,5 \text{ W}/\text{cm}^2$ aus, so würde sich ein Wert von lediglich $0,07 \text{ W}/(\text{m}^2_{\text{cell}} \cdot \text{K})$ ergeben. Schlussendlich wird ein mittlerer Wert von $0,1 \text{ W}/(\text{m}^2_{\text{cell}} \cdot \text{K})$ für den über die Zellenfläche definierten Wärmedurchgangskoeffizienten angenommen. Dieser kann jederzeit im Modell angepasst werden.

4.2 Modell der Anlage

Für die Modellierung einer RSOC-Anlage werden neben dem eigentlichen RSOC-Modell, noch Modelle der Balance-of-Plant-Komponenten benötigt. Epsilon bietet hierfür eine umfassende Bauteilbibliothek an. Dieser können alle benötigten Komponenten wie beispielsweise Wärmetauscher, Verdichter oder Pumpen entnommen werden, um die gewünschte Verschaltung zu realisieren. Unter Vorgabe bauteilspezifischer Spezifikationswerte erfolgt die Auslegung dieser Bauteile. In Teillast sind entsprechende Charakteristiken oder physikalische Gesetzmäßigkeiten zugrunde gelegt.

In Anlehnung an das von Frank et al. [22] vorgestellte und optimierte Konzept einer RSOC-PtG-Anlage, wurde ein Modell einer Gesamtanlage in Epsilon realisiert. Abbildung 4-8 zeigt das Fließschema des Modells in Epsilon. In Kapitel 3.5.2 findet sich eine ausführliche Beschreibung der Funktion der konkreten Verschaltung.

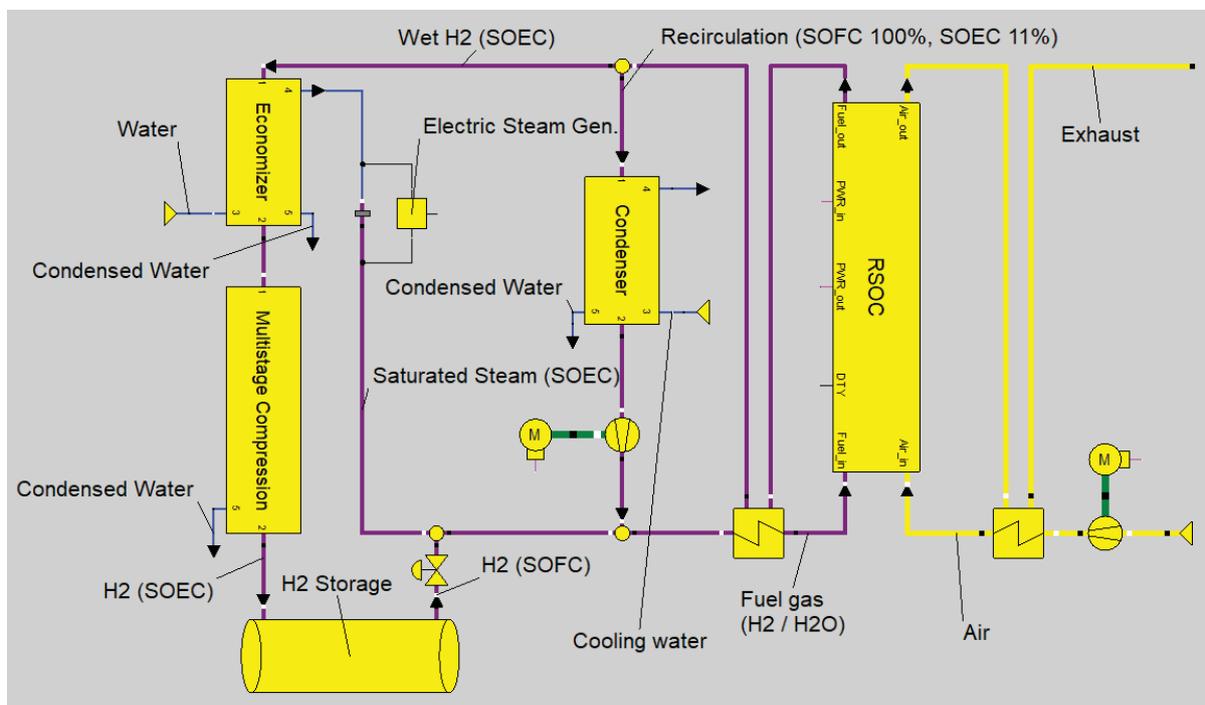


Abbildung 4-8: Grundlegendes Fließschema der RSOC-PtG-Anlage in Epsilon

Um einen Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen, wurden bestimmte Prozessparameter in den Nennbetriebspunkten übernommen [22]:

- SOFC- und SOEC-Betrieb bei 750°C (mittlere Temperatur)
- Austrittstemperatur aus dem Kondensator im Rezirkulationsstrom 40°C (SOFC) und 75°C (SOEC)
- Zell- und Stackgröße (18 Zellen in Serie mit 361cm² Fläche)

- Spülluftmenge im SOEC-Betrieb
- Stromdichte $0,8 \text{ A/cm}^2$ (SOEC) und $0,5 \text{ A/cm}^2$ (SOFC)
- Brenngasnutzung 18,5% (SOFC) und 90% (SOEC)
- Rezirkulationsrate (Massenstromverhältnis) 100% (SOFC) und 11% (SOEC)
- Wasserstoffspeicherdruck 70 bar

Es mussten allerdings einige zusätzliche Annahmen getroffen werden:

- Luftmenge im SOFC-Betrieb ergibt sich aus dem adiabaten Verhalten der Zelle
- Die mehrstufige Verdichtung auf 70 bar erfolgt in 4 Stufen, um ein niedriges Verdichtungsverhältnis der einzelnen Stufen von ca. 3 (z.B. Einsatz von Radialverdichtern) zu erreichen. Sunfire verwendet beispielsweise für die Kompression auf 249 bar eine fünfstufige Kompression [45].
- Zwischenkühlung des verdichteten Wasserstoffs nach jeder Stufe auf 40°C
- Die Pinch-Punkt-Temperaturdifferenz im Economizer soll 5K betragen.
- Die Vorwärmer werden im SOFC-Betrieb ausgelegt und erwärmen die eintretenden Gase auf 600°C .
- Wirkungsgrade der Gebläse und Kompressoren werden nicht übernommen, sondern in Epsilon hinterlegte Standardwerte belassen (keine vollständigen Angaben).
- Der Betriebsdruck der Zellen ergibt sich aus dem Druckverlustmodell unter Annahme eines beidseitigen Druckverlusts von 50 mbar im SOFC-Nennpunkt und gleichen Eintrittsdrucks.
- Für den Druckverlust in den Wärmetauschern wurden Standardwerte angenommen.
- Da der Aufbau der Zellen nicht genau bekannt ist, wurde ein Standardaufbau einer anodengestützten Zelle nach [28] herangezogen. Die elektrochemischen Parameter entstammen einer Regression (siehe Kapitel 5.1).
- Wärmeverluste wurden, wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben, modelliert.
- Zusätzliche Verluste auf Stackebene (siehe Kapitel 4.1.4) wurden nicht berücksichtigt.

5 EMPIRISCHER TEIL

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Kalibrierung (Aktivierungsüberspannung) und Validierung des RSOC-Modells mit Literaturdaten beschreiben, welche Grundlage für die Anlagensimulation ist. Die Ergebnisse dieser Simulation werden abschließend dargelegt und diskutiert.

5.1 Regression der Aktivierungsüberspannungsparameter

Wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, ist die Ermittlung der Aktivierungsüberspannung in der Modellierung von RSOCs herausfordernd. Die Parameter, welche für die Ermittlung der Austauschstromdichte und in weiter Folge der Aktivierungsüberspannung angegeben werden, variieren stark [29] und zeigen beim Vergleich mit experimentellen Daten teilweise große Abweichungen. Dies hat mehrere Gründe. Die in Kapitel 3.4.3 genannten Parameter werden größtenteils für bestimmte SOFC-Zellen mit charakteristischen Kombinationen aus Elektroden- und Elektrolytmaterialien experimentell abgeleitet und besitzen somit keine allgemeine Gültigkeit. Bei Übertragung auf andere Zellen (Elektrodenmaterialien), SOEC-Betrieb oder Einsatz anderer Brenngase (veränderte Reaktionsmechanismen) versagen diese Modelle. Zhu et al. entwickelten allerdings, wie beschrieben, ein detailliertes Modell, welches auf elementaren Reaktionsschritten aufgebaut ist [30]. Dieses benötigt nur eine geringe Anzahl empirischer Parameter. Es wurde daher eine klassische Modellierungsvariante mit den aus Kapitel 3.4.3 vorgestellten Zusammenhängen und eine mit dem von Zhu et al. propagierten Modell (grundsätzlich ähnliche Zusammenhänge) einem Vergleich unterzogen.

Es zeigte sich, dass das von Zhu et al. vorgeschlagene Modell sich prinzipiell für die Beschreibung der Aktivierungsüberspannung eignet, allerdings die empirischen Parameter wichtig sind und vorher experimentell ermittelt werden müssen (verwendete Werte von Zhu et al. nicht universell einsetzbar). Dies wird auch in der Literatur so berichtet [28]. Zudem ist dieses Modell nur bedingt mit der in Kapitel 3.4.3 beschriebenen und im Modell implementierten Sinushyperbolicus-Näherung der Butler-Volmer-Gleichung kompatibel, welche auch generell nur eingeschränkte Gültigkeit besitzt. Dies liegt daran, dass Zhu et al. neben modifizierten Ausdrücken für die Austauschstromdichte auch eine modifizierte implizite Butler-Volmer-Gleichung vorschlugen, die mit der ursprünglichen expliziten Sinushyperbolicus-Näherung nicht allgemein übereinstimmt. Daher wurde schlussendlich entschieden, die in Kapitel 3.4.3 gezeigten Zusammenhänge für das Modell heranzuziehen, da diese generell auch mehr Möglichkeiten bieten, um Parameter an eine charakterisierte Zelle anzupassen.

Es wurde in Folge versucht, für die Anlagenmodellierung möglichst universelle elektrochemische Parameter zu finden, die das tendenzielle Verhalten im SOFC- und SOEC-Betrieb einer RSOC mit unterschiedlichen Brenngasen richtig wiedergeben. Dazu wurden gewisse Parameter aus der Literatur übernommen und andere mittels nichtlinearer Regression so angepasst, dass SOFC und SOEC-Betrieb und ein breites Spektrum an einsetzbaren Brenngasen abgedeckt wird. Die genaue Vorgehensweise wird nachfolgend beschrieben.

Es wurde entschieden, Partialdruckexponenten und Aktivierungsenergien (siehe Kapitel 3.4.3) der Literatur zu entnehmen, da es nicht sinnvoll erscheint, diese anzupassen. Yamamura et al. schlagen für die SOFC Zusammenhänge mit $a=1$ (Partialdruckexponent H_2) und $b=-0,5$ (Partialdruckexponent H_2O) vor [47]. Die Aktivierungsüberspannung sinkt mit steigendem Wasserstoffpartialdruck und steigt mit steigendem Wasserdampfpartialdruck. Ein solches Verhalten ist zumindest aus Sicht der Stöchiometrie der Bruttoreaktion zu erwarten. Problematisch erscheint es allerdings, dieses Modell auf den umgekehrten Fall, sprich die SOEC, zu übertragen. Es wird daher eine Variante nach Costamagna et al. übernommen, welche $a=b=1$ [48] vorschlägt und damit auch für die SOEC geeignet scheint. Die Aktivierungsenergie wird ebenfalls von dort übernommen. Für die Sauerstoffelektrode werden beide Parameter ebenfalls nach Costamagna et al. gewählt (hier herrscht generell größere Einigkeit in der Literatur).

Der Vorfaktor der Austauschstromdichte und die Ladungstransferkoeffizienten (siehe Kapitel 3.4.3) werden numerisch mittels nichtlinearer Regression angepasst. Dabei werden für verschiedene Betriebspunkte (unterschiedliche Stromdichten und Partialdrücke) die berechneten Zellspannungen den für diese Fälle experimentell ermittelten Zellspannungen weitest gehend angepasst (Methode der kleinsten Abweichungssumme). Als Variablen treten dabei die obig erwähnten Vorfaktoren und Ladungstransferkoeffizienten auf. Die Ladungstransferkoeffizienten werden für SOEC und SOFC getrennt betrachtet, um eine Asymmetrie der beiden Betriebsweisen abbilden zu können. Es werden also insgesamt 2 Vorfaktoren und 4 Transferkoeffizienten angepasst. Eine solche Vorgehensweise für die Modellierung der Aktivierungsüberspannung einer RSOC findet sich generell auch in der Literatur [49].

Als Grundlage für die Regression der Aktivierungsüberspannungsparameter dienen experimentell ermittelte Stromdichte-Spannung-Kennlinien nach [28] für eine anodengestützte, reversibel betriebene, RSOC. Sämtliche für die Berechnung benötigten Zell- und Prozessparameter finden sich dabei in [28]. Es werden für die Anpassung

ausschließlich Kennlinien verwendet, die reversiblen Betrieb (SOFC und SOEC-Betrieb mit demselben Brenngas) zeigen.

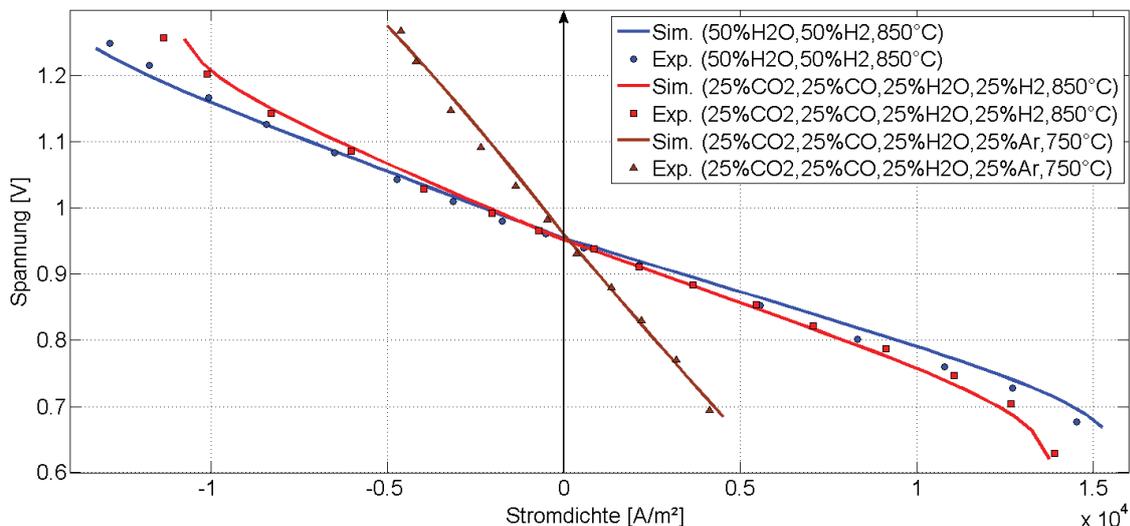


Abbildung 5-1: Ergebnisse der Kalibrierung des Aktivierungsüberspannungsmodells mit experimentellen Daten nach [28]

Abbildung 5-1 zeigt die Ergebnisse der Modellkalibrierung bzw. Regression der Parameter. Die experimentellen Daten stammen aus [28]. Es handelt sich um eine anodengestützte Zelle. Diese wurde bei atmosphärischem Druck und mit reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel bzw. Spülgas betrieben.

Tabelle 5-1: Elektrochemische Parameter zur Ermittlung der Aktivierungsüberspannung

Parameter	Wert
a	1 [48]
b	1 [48]
c	0,25 [48]
$E_{act,FE}$ [kJ/mol]	100 [48]
$E_{act,OE}$ [kJ/mol]	120 [48]
γ_{FE} [A/m ²]	$2 \cdot 10^{10}$
γ_{OE} [A/m ²]	$3,6 \cdot 10^9$
$\alpha_{FE,FC}$	0,55
$\alpha_{FE,EC}$	1
$\alpha_{OE,FC}$	0,15
$\alpha_{OE,EC}$	0,1
$p_{i,ref}$ [bar]	1

Tabelle 5-1 gibt die durch Kalibrierung erhaltenen und die der Literatur entnommenen elektrochemischen Parameter zur Ermittlung der Aktivierungsüberspannung an. Diese können jederzeit angepasst werden.

Die Größenordnung der Vorfaktoren γ entspricht jener, die in der Literatur berichtet wird (z.B. [24, 45]). Die Ladungstransferkoeffizienten α sind schwieriger vergleichbar, da unterschiedliche Formulierungen der Butler-Volmer-Gleichung verwendet werden (siehe Kapitel 3.4.3).

Die so gewonnenen Parameter sollten nur im Rahmen einer systemischen Modellierung verwendet werden. Die Kalibrierung unterstellt, dass das Modell die restlichen Überspannungen (anhand der Zellparameter) korrekt vorhersagt und passt nur durch Anpassung der Aktivierungsüberspannung die berechnete an die gemessene Zellspannung an. Dadurch ist weder gewährleistet, dass die Aktivierungsüberspannung als Gesamtes, geschweige denn aufgeteilt auf die einzelnen Elektroden, korrekt ist.

5.2 Validierung des Einzelzellen-Modells

Das Einzelzellen-Modell wurde in Folge einer Validierung unterzogen. Dazu wurden einige Vergleiche zwischen Simulationsergebnissen und experimentellen Daten angestellt. Da in erster Linie das Strom-Spannungsverhalten der Zelle von Interesse ist, wurden der Literatur [28, 50] Strom-Spannungskennlinien entnommen. Für die Simulation kamen dabei immer die im vorigen Kapitel aufgelisteten elektrochemischen Parameter sowie die Zellparameter der jeweiligen Zelle (Abmessungen, Porosität...) zur Anwendung.

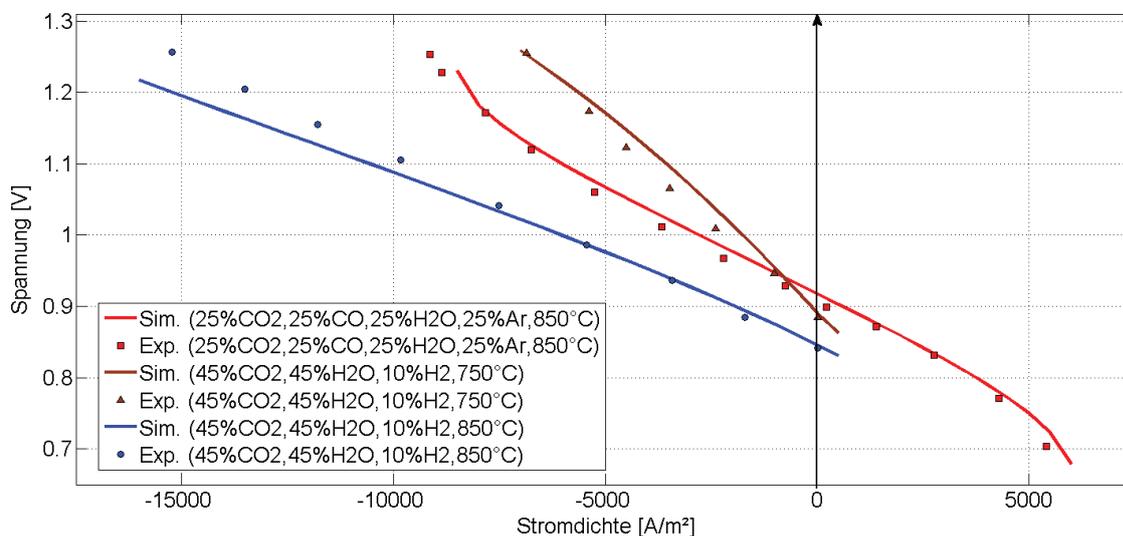


Abbildung 5-2: Validierung des RSOC-Modells mit experimentellen Daten nach [28]

Abbildung 5-2 zeigt Ergebnisse der Validierung mit weiteren experimentellen Ergebnissen nach [28] (anodengestützte Zelle, atmosphärischer Druck, reiner Sauerstoff).

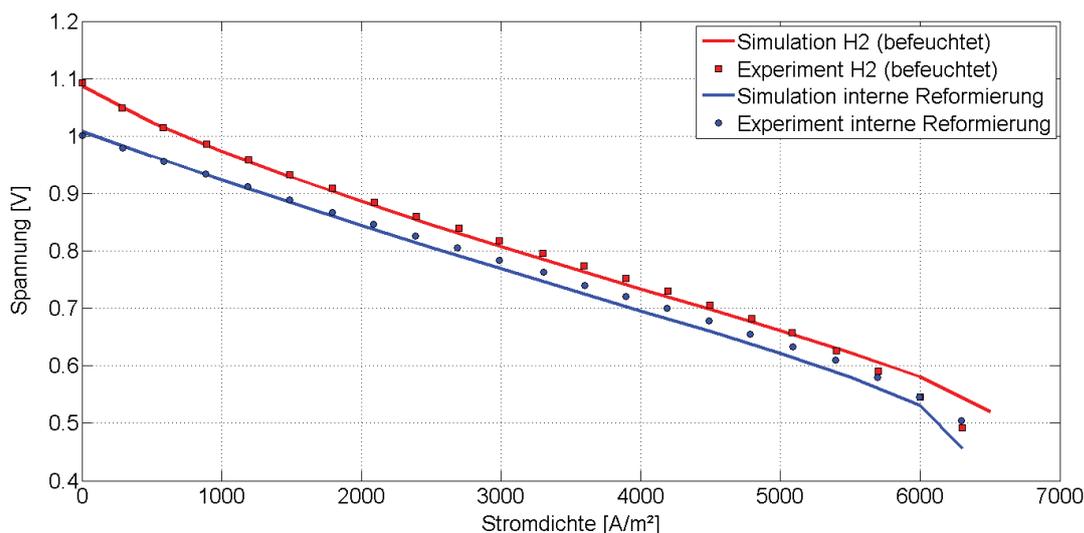


Abbildung 5-3: Validierung des RSOC-Modells im SOFC-Betrieb mit experimentellen Daten nach [50]

Abbildung 5-3 zeigt Ergebnisse der Validierung mit experimentellen Ergebnissen nach [50] (anodengestützte Großzelle, atmosphärischer Druck, Luft als Oxidationsmittel), die einen SOFC-Betrieb mit Wasserstoff und mit CH_4 bei interner Reformierung zeigen. Da nicht alle benötigten Parameter angegeben sind, wurde ein Standardaufbau einer anodengestützten Zelle (Gesamthöhe des Schichtaufbaus ist angegeben) und Standardwerte für Porosität, Porendurchmesser usw. angenommen.

Da vor allem der Modellierungsansatz, dass in der Zelle ein chemisches Gleichgewicht durch die Nebenreaktionen erreicht wird, als möglicherweise fragwürdig angesehen werden kann, wurde in Folge versucht, diese Annahme zu überprüfen.

Cinti et al. [18] führten Experimente zur Co-Elektrolyse von CO_2 und H_2O in SOEC-Zellen durch. Für verschiedene Feed-Zusammensetzungen wurde mittels Gas-Chromatographie die Zusammensetzung der Gase am Austritt der Zelle ermittelt. Abbildung 5-4, Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6 zeigen den Vergleich zwischen der simulierten und gemessenen Produktgaszusammensetzung für verschiedene Eduktgaszusammensetzungen als Funktion der Stromdichte.

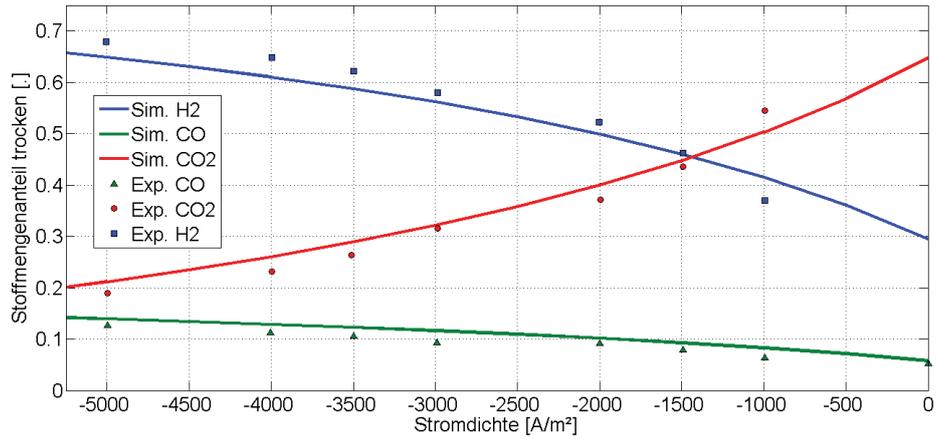


Abbildung 5-4: Vergleich der berechneten und nach [18] experimentell ermittelten Produktgaszusammensetzung für die Co-Elektrolyse von 20mol% CO₂, 70mol% H₂O, 10mol% H₂

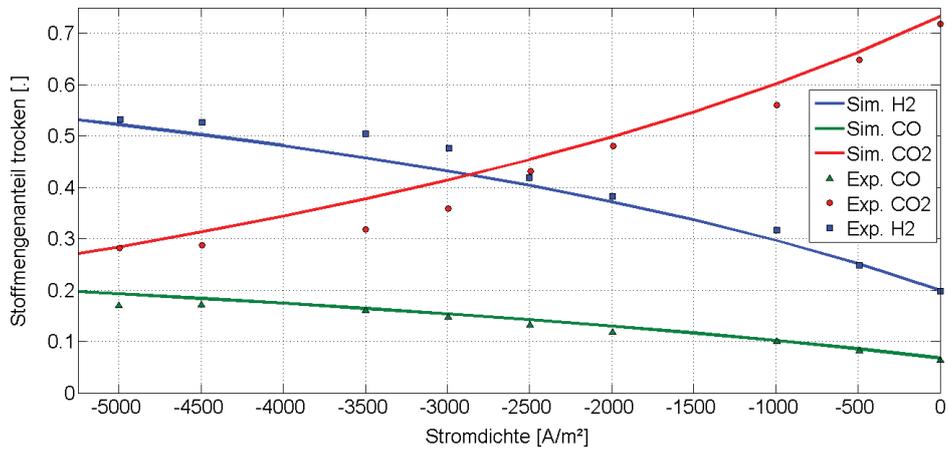


Abbildung 5-5: Vergleich der berechneten und nach [18] experimentell ermittelten Produktgaszusammensetzung für die Co-Elektrolyse von 30mol% CO₂, 60mol% H₂O, 10mol% H₂

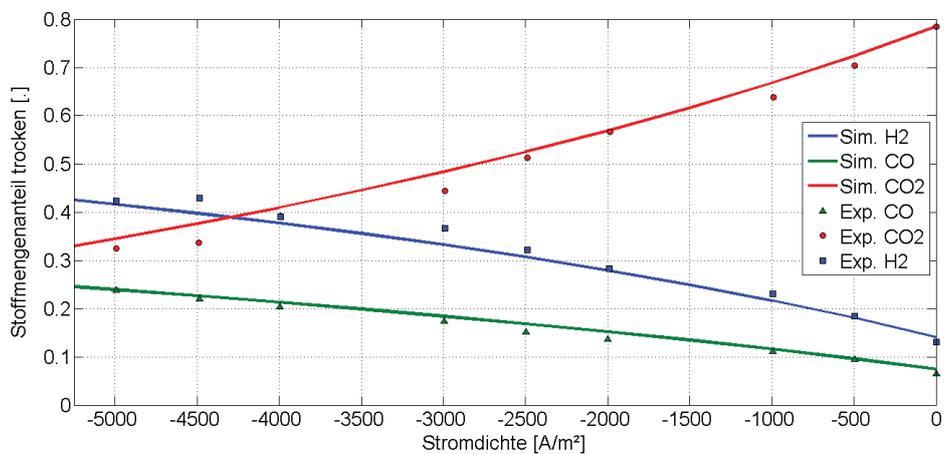


Abbildung 5-6: Vergleich der berechneten und nach [18] experimentell ermittelten Produktgaszusammensetzung für die Co-Elektrolyse von 40mol% CO₂, 50mol% H₂O, 10mol% H₂

Die Annahme chemischen Gleichgewichts scheint bei Betrachtung der Ergebnisse, wie Abbildung 5-4 bis Abbildung 5-6 erkennen lassen, zumindest für die Austrittszusammensetzung durchaus zulässig. Dies ist, wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, der schnell ablaufenden Wassergas-Shift-Reaktion zuzuschreiben.

5.3 Limitierungen des Einzelzellen-Modells

Abschließend kann bei Betrachtung der Ergebnisse aus Kapitel 5.2 festgestellt werden, dass das Modell das Strom-Spannungsverhalten der Vergleichszellen gut vorhersehen kann, vor allem im Bereich geringer, in der Praxis gängiger, Stromdichten. Die Vereinfachung nur H_2/H_2O als elektrochemisch aktiv anzusehen (siehe Kapitel 3.4.1), erscheint damit ebenso nicht einschränkend. Dabei muss allerdings festgehalten werden, dass obige angeführte Experimente ausschließlich mit anodengestützten Zellen und bei konstantem Gasdurchfluss durch die Zellen durchgeführt wurden. Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen anderer Zelltypen oder bei konstanter Brenngasnutzung wären ebenfalls wichtig. Von elektrolytgestützten Zellen ist generell ein überwiegend ohmsch dominiertes Überspannungsverhalten zu erwarten [44]. Dazu bietet das Modell bei Bedarf die Möglichkeit den ohmschen Widerstand anzupassen (durch Flächenwiderstandsterm), siehe Kapitel 3.4.4.

Um das Modell weiter zu überprüfen und weiterzuentwickeln, sollten weitere Validierungen durchgeführt werden. Diese sollten vor allem auf andere Zelltypen, das Temperaturverhalten der Zelle, das Verhalten auf Stackebene (zusätzliche Verluste) und das Verhalten bei unterschiedlicher Betriebsweise (konstante Brenngasnutzung) abzielen. Problematisch ist im Allgemeinen, dass in der Literatur häufig nicht alle Zellparameter (Aufbau, Porosität...), die für vergleichende Simulationen notwendig sind, angegeben werden und diese daher angenommen werden müssen.

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, liegt allerdings die größte Limitierung des entwickelten 0d-Modells darin, dass keine Informationen über die Verteilung der Stromdichte, der Temperatur und der Überspannungen innerhalb der Zelle erlangt werden können. Das Modell arbeitet stattdessen mit der Austrittstemperatur als globaler Zelltemperatur, gemittelten Gaskonzentrationen zwischen Ein- und Austritt der Zelle und der mittleren Stromdichte (siehe Kapitel 4.1.3). Wie die Validierung des Modells (siehe Kapitel 5.2) zeigt, kann das Strom-Spannungsverhalten der untersuchten Zellen dadurch insgesamt gut wiedergegeben werden. In diesem Zusammenhang sind allerdings weitere Validierungen erforderlich, da beispielsweise im Realbetrieb im Unterschied zu Laborbedingungen

(konstante Temperatur), große Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Austritt der Zellen auftreten.

Im Allgemeinen ist anzumerken, dass die vom Modell global errechneten Überspannungen lediglich als Korrektiv der globalen Nernst-Spannung zu sehen sind. Es können sich beispielsweise bei geringen Stromdichten Betriebspunkte ergeben, die eine geringfügig negative Diffusionsüberspannung im Brennstoffzellenbetrieb oder umgekehrt, positive im Elektrolysebetrieb ergeben, was physikalisch unmöglich ist. Dies ist der unterschiedlichen Mittelung der Nernst-Spannung und der Diffusionsüberspannung geschuldet (siehe Kapitel 4.1.3). Letzten Endes ist allerdings die sich ergebende Zellspannung von Interesse bzw. systemisch entscheidend.

Um zu überprüfen, ob ein durch das Od-Modell berechneter Betriebspunkt in dieser Form überhaupt möglich ist (beispielsweise in einer Situation wie in Abbildung 3-7), kann man sich die dem Austrittszustand der Zelle entsprechende Nernst-Spannung ansehen (siehe Abbildung 3-8). Liegt diese im SOFC-Betrieb oberhalb der berechneten Zellspannung oder entspricht im Extremfall der Zellspannung, so ist der Betriebspunkt nicht von vornherein unmöglich. Liegt die dem Austrittszustand der Zelle entsprechende Nernst-Spannung allerdings unterhalb der Zellspannung, so ist dieser Betriebspunkt nicht in dieser Form möglich (Kombination aus Stromstärke, Zellspannung und Umsatz). Im SOEC-Betrieb gilt entsprechend die umgekehrte Vorgehensweise (siehe Kapitel 3.3.3).

Um obig genannte Limitierung eines nulldimensionalen Modells zu vermeiden, müsste ein räumlich diskretisiertes Modell (in Wirklichkeit dreidimensional) zur Anwendung kommen, wobei ein eindimensionales Modell üblicherweise bereits wesentliche Verbesserungen mit sich bringt und noch relativ einfach berechenbar ist. Damit würde sich der Verlauf der lokalen Stromdichte, der Temperatur, der Nernst-Spannung und der Überspannungen bei einer gewissen Zellspannung entlang der Elektrodenfläche zeigen. Grundsätzlich ist eine solche Berechnung auch mit dem entwickelten Epsilon-Modell möglich, unterliegt aber denselben Annahmen und damit gewissen Einschränkungen. Eine große Anzahl der RSOC-Modelle kann hintereinandergeschaltet werden und stellt jeweils ein diskretes Element mit geringer Zellfläche dar (Off-Design Berechnung). Dazu muss das Modell verändert werden, um die Stromdichte der Elemente so zu iterieren, dass die Spannung der einzelnen Elemente dieselbe ist (Elektrode stellt Äquipotentialfläche dar). Eine solche Abwandlung des Modells wurde getestet und ergibt einen Verlauf der elektrochemischen Größen. Die größte Limitierung liegt dabei allerdings darin, dass der Berechnung kein Wärmeübertragungsmodell zugrunde gelegt ist. Die einzelnen Elemente werden adiabatisch berechnet (unter Berücksichtigung eines Wärmeverlusts nach außen), wobei die

Austrittstemperaturen der Abgase jeweils bei jedem diskreten Element ident sind. Eine derartige Berechnung der Temperatur ist für ein diskretes Modell unzulässig, man denke in diesem Zusammenhang beispielsweise an das erste Element am Eintritt der Zelle. Bei diesem findet bereits ein mathematisches Angleichen der Temperatur statt. Diese fehlende Beschreibung der Wärmeübertragung erschwert auch die Übertragung des Modells auf eine im Gegenstrom betriebene Zelle.

Da bei einer solchen räumlich diskretisierten Betrachtung auch das in Kapitel 4.1.3 beschriebene Problem des „H₂/H₂O-Mangels“, das durch sequentielle Berechnung von elektrochemischer Reaktion und Nebenreaktionen entsteht, nur mehr abgeschwächt auftritt (je nach Anzahl diskreter Einheiten), könnte im stöchiometrischen Reaktor (siehe Kapitel 4.1.3) auch nur mehr die eigentliche elektrochemische Reaktion von H₂/H₂O vorgesehen werden (entsprechend der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Modellvorstellung).

5.4 Ergebnisse der Anlagensimulation

Die Anlage nach Frank et al. [22] wurde mit den in Kapitel 5.1 abgeleiteten elektrochemischen Parametern und den in Kapitel 4.2 getroffenen Annahmen und Randbedingungen simuliert (vorgegebene Stackgröße, jeweils ein Betriebspunkt in SOFC- und SOEC-Betrieb). Die Auslegung des Balance of Plant (Gebläse, Wärmetauscher...) erfolgt bis auf den Economizer und die mehrstufige Verdichtungseinheit (Verdichter und Zwischenkühler) im SOFC-Nennbetriebspunkt.

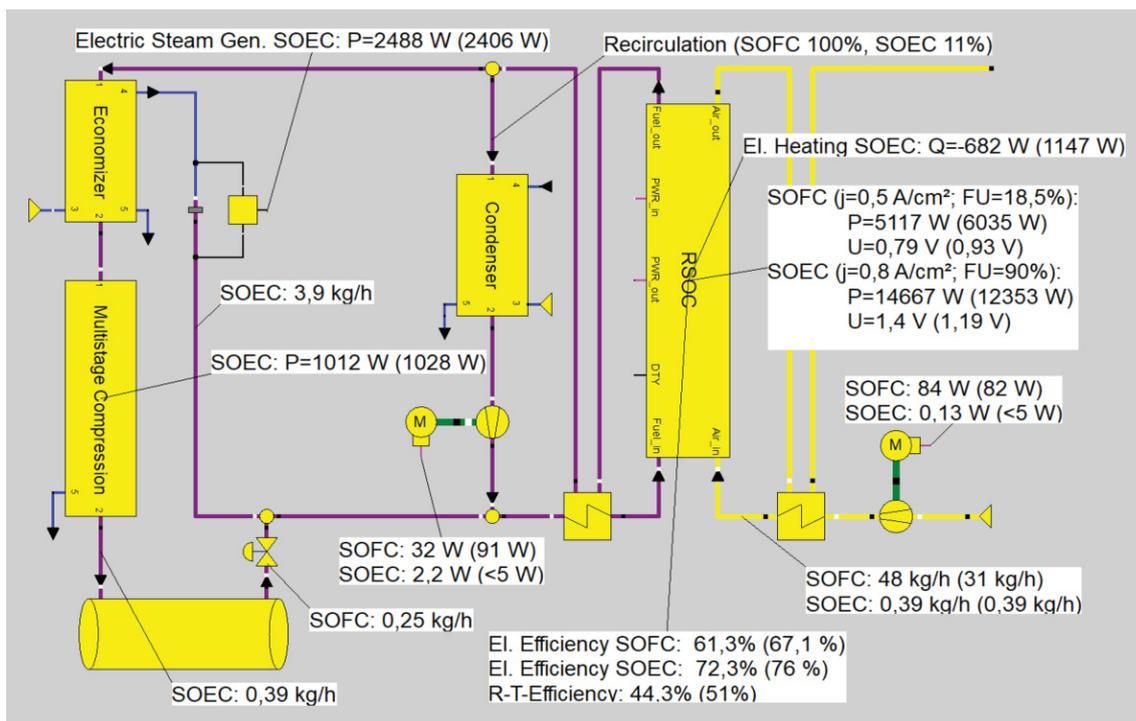


Abbildung 5-7: Vergleich der Anlagensimulation mit Ergebnissen nach [22]

Abbildung 5-7 zeigt wichtige Ergebnisse der Anlagensimulation. Die entsprechenden Werte nach Frank et al. sind dabei in Klammer angegeben (sofern in [22] wiedergegeben).

Diskrepanzen zeigen sich vor allem bei der elektrischen Spannung bzw. Leistung des RSOC-Stacks. Das verwendete RSOC-Modell ermittelt für die Betriebspunkte eine ca. doppelt so hohe Überspannung. Dadurch ist der Luftüberschuss im SOFC-Betrieb höher und die Zelle verhält sich exotherm im Elektrolysebetrieb. Dadurch ist der im Elektrolysebetrieb ermittelte Wirkungsgrad und in weiterer Folge die Round-Trip-Efficiency nicht aussagekräftig, da die Zelle zusätzlich gekühlt werden muss.

Eine genauere Analyse der Ergebnisse zeigt, dass die Aktivierungsüberspannung an der Sauerstoffelektrode sehr hoch ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass die elektrochemischen Parameter, welche in Kapitel 5.1 aus experimentellen Daten im reinen Sauerstoffbetrieb

erhalten wurden, die Aktivierungsüberspannung im Luftbetrieb überschätzen. Ein geringerer Sauerstoffpartialdruck bewirkt im Allgemeinen eine höhere Aktivierungsüberspannung an der Sauerstoffelektrode (siehe Kapitel 3.4.3). Da allerdings auch der genaue Aufbau der von Frank et al. verwendeten Zelle (Schichtaufbau, elektrolyt-oder anodengestützt...) nicht bekannt ist, ist ein Vergleich generell schwierig.

Es wurde entschieden, mit denselben elektrochemischen Parametern (Kapitel 5.1), dem Zellaufbau nach [28], einer Zellgröße von 500 cm² (Referenzwert für große Stacks [45]) und teilweise veränderten Prozessparametern (siehe Tabelle 5-2 und Kapitel 4.2), eine weitere Berechnung durchzuführen. Da Untersuchungen im Rahmen der auf dieser Arbeit aufbauenden Projektarbeit [39] vor allem auf eine verbesserte interne Wärmerückgewinnung abzielen, soll diese Berechnung bei Verwendung gleicher elektrochemischer Parameter als ein grundlegender Anhaltspunkt bzw. als Referenz für die Quantifizierung von Verbesserungen des Prozesses dienen.

Tabelle 5-2: Ergebnisse und Parameter der Referenzberechnung

Parameter	Wert
T [°C]	800
Brenngasnutzung [%]	85
Stromdichte [A/cm ²]	0,5
Zellspannung SOFC [V]	0,81
Zellspannung SOEC [V]	1,12
ASR SOFC [Ωcm ²]	0,66
ASR SOEC [Ωcm ²]	0,56
El. Leistung SOFC [%] ^a	64,6
El. Leistung SOEC [%] ^a	89,6
El. Verdichterl. SOEC [%] ^a	8,0
El. Heizbedarf SOEC [%] ^a	20,0
El. Dampferz. SOEC [%] ^a	17,8
El. Wirkungsgrad SOFC [%]	63,4
El. Wirkungsgrad SOEC [%]	73,8
R.-T.-Efficiency [%]	46,7

^a auf den Heizwertstrom des erzeugten/verbrauchten Wasserstoffs bezogen

Tabelle 5-2 zeigt die Ergebnisse und Parameter (einheitlich für SOEC und SOFC) dieser Referenzberechnung. SOEC-Leistung, Heizbedarf, Energiebedarf der Dampferzeugung und Verdichtungsleistung sind dabei auf den Heizwertstrom des im SOEC-Betrieb erzeugten Wasserstoffs bezogen. Die SOFC-Leistung ist analog auf den Heizwert des verbrauchten Wasserstoffs bezogen.

5.5 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse auf Anlagenebene

Für den Einsatz einer RSOC-basierten PtGtP-Anlage als Energiespeicher sind in erster Linie die Round-Trip-Efficiency und damit die elektrischen Wirkungsgrade in den einzelnen Betriebsmodi vordergründig. Die Referenzberechnung ergibt eine Round-Trip-Efficiency von 46,7%. Frank et al. ermittelten für ihr Anlagenkonzept 51% [22]. Sunfires kommerziell erhältliches System erreicht je nach gefordertem Wasserstoffdruck eine Round-Trip-Efficiency von 30 bis 40% [38, 40].

Vergleicht man diese Werte mit anderen Energiespeicher-Technologien, so muss der RT-Wirkungsgrad weiter verbessert werden. Batterie-Speicher auf Lithium-Ionen-Basis erreichen bis zu 90%, Pumpspeicherwerke ca. 75% [42]. Bei Power-to-Gas-Technologien allgemein liegt zurzeit der erreichbare Gesamtwirkungsgrad bei Power-to-Power-Anwendung (Elektrolyse, Wasserstoffspeicherung bei geringem Druck, Brennstoffzelle) zwischen 17-40% [51].

Die Energiedichte der Speicherung von H_2 in Kavernen liegt generell bei ca. 350 kWh/m^3 (nur die Speicherung) und ist damit nur um 30% größer als jene von Lithium-Ionen-Batterien gesamt (270 kWh/m^3) [42]. Dieser geringe Vorteil wird durch die obig genannten Wirkungsgradnachteile einer Power-to-Gas-Anlage wieder zunichte gemacht. Ein Vorteil einer RSOC-Anlage, gleich wie allgemein einer Power-to-Gas-Anlage, gegenüber beispielsweise eines Batteriespeichers, liegt allerdings darin, dass die Menge der speicherbaren Energie entkoppelt von der Anlage selbst ist und nur von der Größe des Wasserstoffspeichers abhängt. Untertagespeicher bieten dafür potentiell enorme Speichervolumen. Ein weiterer großer Vorteil liegt darin, dass Untertagespeicher dabei sehr geringe Speicherkosten aufweisen [42]. Dies gilt auch für klassische Gasspeicher, beispielsweise Röhren-Speicher [38]. Eine RSOC-Anlage im Besonderen weist zudem den Vorteil auf, nur einen geringen Bedarf an Anlagenequipment aufzuweisen. Dadurch wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass eine RSOC-PtGtP-Anlage bereits beim aktuellen Entwicklungsstand mit anderen Technologien, die vergleichbare Speicherkapazitäten bieten, mithalten kann [22].

5.6 Potentielle Optimierungsmöglichkeiten

Betrachtet man das in der Arbeit verfolgte Anlagenkonzept, so hängt der elektrische Wirkungsgrad im SOFC-Betrieb in erster Linie von der Performance der Zelle selbst ab. Eine Verbesserung der Round-Trip-Efficiency durch eine Steigerung der Zellperformance stellt immer eine Möglichkeit dar, die allerdings aus prozesstechnischer Sicht nicht weiter von Interesse ist.

Im SOFC-Betrieb konnten folgende weitere mögliche Ansätze für Optimierungen gefunden werden:

- Wasserstoff aus dem Gasspeicher wird auf atmosphärischen Druck gedrosselt. Die Druckenergie bleibt dabei ungenutzt. Expander (Gasexpansionsturbinen) könnten, analog zur mehrstufigen Verdichtung, zur Energierückgewinnung eingesetzt werden.
- Die Kondensation im Recyclestrom bedarf Kühlwasser. Eine interne Wärmerückgewinnung ist schwierig, daher würde sich eine Wärmeauskopplung anbieten. Gleiches gilt für die Abluft (180°C).
- Generell erzeugt die RSOC im SOFC-Betrieb viel Abwärme, welche einen großen Luftüberschuss erfordert. Diese Abwärme könnte dabei teilweise (Beschränkung durch Vorwärmung muss beachtet werden) auch auf höherem Temperaturniveau ausgekoppelt werden, um für eine weitere energetische Nutzung (Dampfkraftprozess...) oder auch für den endothermen SOEC-Betrieb zur Verfügung zu stehen.

Im SOEC-Betrieb lassen sich aus prozesstechnischer Sicht größere Verbesserungspotentiale ausmachen:

- Die Verschaltung der Wasserstoffverdichtung ist bisher noch nicht betrachtet worden. Die Zwischenkühlung nach den einzelnen Verdichtungsstufen ließe eine Wärmerückgewinnung zu.
- Die hohe Ablufttemperatur (725°C) ermöglicht eine weitere energetische Nutzung. Diese hängt mit dem großen luftseitigen Vorwärmer zusammen, der im SOFC-Betrieb für einen hohen Luftüberschuss ausgelegt wird und im SOEC-Betrieb lediglich eine geringe Spülgasmenge vorzuwärmen hat.
- Die Rezirkulation im SOEC-Betrieb ist in der von Frank et al. präsentierten Form nicht optimal gelöst. Der Kondensator im Recyclestrom wird im SOFC-Betrieb (100% Rezirkulation) für einen großen Massenstrom und eine Austrittstemperatur des Recyclestroms von 40°C ausgelegt. Im SOEC-Betrieb (11% Rezirkulation) tritt ein wesentlich geringerer Massenstrom in den Kondensator ein und soll auf nur 75°C

abgekühlt werden. Dabei findet keine Kondensation statt (man bleibt oberhalb des Taupunkts). Aufgrund der Charakteristik des Wärmetauschers in Teillast sind solche unterschiedliche Anforderungen allerdings nur schwer mit demselben Wärmeübertrager zu realisieren. Der Kondensator bzw. die Abkühlung des Recyclestroms im SOEC-Betrieb ist allerdings prinzipiell für den Wärmehaushalt und den Wirkungsgrad nachteilig. Diese dient einzig der Verminderung der Temperatur auf einen für das Gebläse verträglichen Wert. Es sollte daher versucht werden, die Rezirkulation anders auszuführen.

Die größten Verbesserungen des Wirkungsgrads aus systemischer Sicht ergeben sich bei Verminderung der elektrischen Dampferzeugung und des elektrisch gedeckten Wärmebedarfs der Elektrolyse. Geht man davon aus, dass im Brennstoffzellenbetrieb, bezogen auf den Heizwert des Wasserstoff die maximale elektrische Energie (freie Enthalpie) gewonnen wird (die Abwärme dabei nicht genutzt wird) und im Elektrolysebetrieb der gesamte Energiebedarf elektrisch gedeckt wird (thermoneutraler Betrieb und elektrische Dampferzeugung), so liegt die thermodynamisch maximale Round-Trip-Efficiency bei 750°C bei 66,7% [22]. Die bestehende Abweichung dazu ist also nicht übermäßig groß und vor allem auf die Verdichtungsarbeit und die Überspannungsverluste zurückzuführen. Betrachtet man beispielsweise obige Referenzberechnung aber unter der Annahme, dass Dampferzeugung und Wärmebedarf aus Wärmequellen gedeckt werden, so ergibt sich ein elektrischer Wirkungsgrad im Elektrolysebetrieb der größer 1 ist und die Round-Trip-Efficiency erheblich verbessert. Dies ist auch aus thermodynamischer Sicht bei Wärmeintegration möglich (siehe Kapitel 3.3.2), da obige Definition des maximalen Wirkungsgrads aufgrund der Wärmeintegration nicht mehr gültig ist. Verbesserungen des Anlagenkonzepts müssen also in erster Linie auf eine verbesserte interne Wärmerückgewinnung bzw. eine Wärmeintegration im Elektrolysebetrieb (Wärmespeicherung zwischen SOFC und SOEC-Betrieb) abzielen.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde ein Modell einer RSOC in Epsilon entwickelt und validiert. Dieses ermöglicht es, eine RSOC bzw. einen RSOC-Stack auszulegen (Anzahl der in Serie geschalteten Zellen und Anzahl der parallel geschalteten Stacks) und den Teillastbetrieb zu simulieren. SOFC und SOEC-Betrieb mit unterschiedlichen Brenngasen und interner Reformierung können dabei abgebildet werden.

In einem zweiten Schritt wurde das Modell für die Modellierung einer RSOC-basierten Power-to-Gas-to-Power-Anlage inklusive Balance of Plant verwendet. Das untersuchte Anlagenkonzept zeigt dabei eine Round-Trip-Efficiency von 47% bei Betrieb in den jeweiligen Nennpunkten. Dies ist gegenüber anderen Energiespeichertechnologien (z.B. Batterie-Speicher) wenig, allerdings ermöglicht eine RSOC-Anlage bei Untertagespeicherung des erzeugten Wasserstoffs wesentlich größere Speicherkapazitäten bei geringen Speicherkosten.

In diesem Zusammenhang wird in weiterer Folge eine Projektarbeit [39] durchgeführt, die es sich zum Ziel setzt, einerseits das Design der RSOC-Anlage zu verbessern bzw. die Round-Trip-Efficiency zu erhöhen und andererseits den Betrieb der verbesserten Anlage als Energiespeicherdienstleister für das elektrische Netz zu simulieren. In der vorliegenden Arbeit wurde bereits festgestellt, dass eine Prozessoptimierung in erster Linie eine Wärmeintegration im SOEC-Betrieb betreffen muss, welche die derzeitige elektrische Wärmebedarfsdeckung ersetzt. Dazu muss die Verschaltung weiter verbessert und auch der Einsatz von Wärmespeichern zur thermischen Kopplung von SOFC- und SOEC-Betrieb angedacht werden. Die Betriebssimulation wird zudem die Fähigkeiten und mögliche Limitierungen einer RSOC-Anlage im Teillastbetrieb zeigen.

Das RSOC-Modell selbst sollte ebenfalls weiterentwickelt werden. Die angedachten Verbesserungen betreffen dabei mehrere Ebenen.

Das grundlegende elektrochemische Modell, welches nur H_2/H_2O als elektrochemisch aktiv ansieht (Zellspannungsberechnung) bzw. auf Basis des chemischen Gleichgewichts arbeitet, hat sich bisher bewährt. Die Aktivierungsüberspannungs-Berechnung sollte allerdings überdacht werden, wobei versucht werden sollte, die explizite Sinushyperbolicus-Approximation der Butler-Volmer-Gleichung durch die eigentliche implizite Butler-Volmer-Gleichung zu ersetzen, um die Limitierungen der Approximation zu vermeiden. In diesem Zusammenhang könnte die Berechnung der Austauschstromdichte zukünftig mithilfe der Konzentrationen an der Dreiphasengrenze erfolgen, da dies kinetisch sinnvoller erscheint.

Dadurch sind auch die elektrochemischen Parameter, die zur Ermittlung der Aktivierungsüberspannung dienen, neu zu bewerten.

Des Weiteren sollte versucht werden, die Wärmeübertragungsmechanismen innerhalb der Zelle zu simulieren und einen Gegenstrombetrieb abzubilden. Dadurch kann eine beliebige Zelle auch in räumlich diskretisierter Form modelliert werden, wodurch wichtige Informationen über lokale Effekte erhalten werden. Es muss hierbei eine Möglichkeit gefunden werden, diese Berechnung nicht allzu rechenaufwendig zu gestalten, um sie auch im Kontext der Simulation einer Gesamtanlage zu verwenden. In weiter Folge muss auch eine Möglichkeit gefunden werden, einen Stack realitätsnaher zu simulieren.

Auf übergeordneter Ebene sollte ein exothermer Betrieb der SOEC vorgesehen werden, sodass bei einem Wechsel von endothermen zu exothermen thermischen Verhalten beispielsweise automatisch die Spülgasmenge erhöht wird. Im Gegensatz zu obig genannten Verbesserungen erfordert dies nur geringfügige Anpassungen im Modell.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] SCHMIDT, Volkmar M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik : Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2004
- [2] KURZWEIL, Peter: *Brennstoffzellentechnik*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013
- [3] BUTTLER, Alexander ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids : A review*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018), S. 2440–2454
- [4] WINKLER, Wolfgang: *Brennstoffzellenanlagen*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2002
- [5] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: *Comparison of Fuel Cell Technologies*. URL <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies> – Überprüfungsdatum 2019-04-18
- [6] KURZWEIL, Peter ; DIETLMEIER, Otto K.: *Elektrochemische Speicher*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015
- [7] PREININGER, Michael ; STÖCKL, Bernhard ; SUBOTIĆ, Vanja ; SCHAUPERL, Richard ; HOCHENAUER, Christoph: *Autarkes reversibles Festoxid-Brennstoff-/Elektrolysezellen-System (rSOC) als zukunftssträchtige Power-to-Gas-Technologie*. In: *EnInnov 2018, 15. Symposium Energieinnovation* : Verlag der Technischen Universität Graz, 2018
- [8] CHRISTOPH STILLER: *Design, Operation and Control Modelling of SOFC/GT Hybrid Systems*. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology. Dissertation. 2006
- [9] AZIZI, Mohammad Ali ; BROUWER, Jacob: *Progress in solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid power systems : System design and analysis, transient operation, controls and optimization*. In: *Applied Energy* 215 (2018), S. 237–289
- [10] WENDEL, C. H. ; KAZEMPOOR, P. ; BRAUN, R. J.: *Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells : System design and operating conditions*. In: *Journal of Power Sources* 276 (2015), S. 133–144
- [11] BRABANDT, Joerg ; POSDZIECH, Oliver: *System Approach of a Pressurized High-Temperature Electrolysis*. In: *ECS Transactions* 78 (2017), Nr. 1, S. 2987–2995

- [12] FERRERO, Domenico ; LANZINI, Andrea ; LEONE, Pierluigi ; SANTARELLI, Massimo: *Reversible operation of solid oxide cells under electrolysis and fuel cell modes : Experimental study and model validation*. In: *Chemical Engineering Journal* 274 (2015), S. 143–155
- [13] ZHENG, Yun ; WANG, Jianchen ; YU, Bo ; ZHANG, Wenqiang ; CHEN, Jing ; QIAO, Jinli ; ZHANG, Jiuju: *A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs) : Advanced materials and technology*. In: *Chemical Society reviews* 46 (2017), Nr. 5, S. 1427–1463
- [14] SAMMES, N. M. ; ROY, B. R.: FUEL CELLS – SOLID OXIDE FUEL CELLS | Cathodes. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* : Elsevier, 2009, S. 25–33
- [15] SUBOTIĆ, Vanja ; SCHLUCKNER, Christoph ; STÖCKL, Bernhard ; LAWLOR, Vincent ; SCHROETTNER, Hartmuth ; HOCHENAUER, Christoph: *Strategy for Carbon Gasification from Porous Ni-YSZ Anodes of Industrial-Sized ASC-SOFCs and Effects of Carbon Growth*. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), Nr. 14, F1515-F1522
- [16] GALLOWAY, K. V. ; SAMMES, N. M.: FUEL CELLS – SOLID OXIDE FUEL CELLS | Anodes. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* : Elsevier, 2009, S. 17–24
- [17] MENON, Vikram ; FU, Qingxi ; JANARDHANAN, Vinod M. ; DEUTSCHMANN, Olaf: *A model-based understanding of solid-oxide electrolysis cells (SOECs) for syngas production by H₂O/CO₂ co-electrolysis*. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 768–781
- [18] CINTI, G. ; DISCEPOLI, G. ; BIDINI, G. ; LANZINI, A. ; SANTARELLI, M.: *Co-electrolysis of water and CO₂ in a solid oxide electrolyzer (SOE) stack*. In: *International Journal of Energy Research* 40 (2016), Nr. 2, S. 207–215
- [19] KAZEMPOOR, P. ; BRAUN, R. J.: *Hydrogen and synthetic fuel production using high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs)*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015), Nr. 9, S. 3599–3612
- [20] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 5., vollst. überarb. und aktualis. Aufl., 2. Nachdr. Weinheim : Wiley-VCH, 2010
- [21] KEE, R. J. ; COLCLASURE, A. M. ; ZHU, H.: FUEL CELLS – SOLID OXIDE FUEL CELLS | Cells and Stacks. In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* : Elsevier, 2009, S. 51–62
- [22] FRANK, Matthias ; DEJA, Robert ; PETERS, Roland ; BLUM, Ludger ; STOLTEN, Detlef: *Bypassing renewable variability with a reversible solid oxide cell plant*. In: *Applied Energy* 217 (2018), S. 101–112

- [23] POSDZIECH, Oliver ; SCHWARZE, Konstantin ; BRABANDT, Jörg: *Efficient hydrogen production for industry and electricity storage via high-temperature electrolysis*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2018)
- [24] HAUCK, Maximilian ; HERRMANN, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Simulation of a reversible SOFC with Aspen Plus*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017), Nr. 15, S. 10329–10340
- [25] SRIKANTH, S. ; HEDDRICH, M. P. ; GUPTA, S. ; FRIEDRICH, K. A.: *Transient reversible solid oxide cell reactor operation – Experimentally validated modeling and analysis*. In: *Applied Energy* 232 (2018), S. 473–488
- [26] BAERNS, M.: *Technische Chemie*. 2nd ed. Hoboken : Wiley, 2013
- [27] NOREN, D. A. ; HOFFMAN, M. A.: *Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models*. In: *Journal of Power Sources* 152 (2005), S. 175–181
- [28] KAZEMPOOR, P. ; BRAUN, R. J.: *Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells for energy storage applications : Reversible operation*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), Nr. 11, S. 5955–5971
- [29] YONEKURA, Takahiro ; TACHIKAWA, Yuya ; YOSHIKAWA, Tomoo ; SHIRATORI, Yusuke ; ITO, Kohei ; SASAKI, Kazunari: Exchange Current Density of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes. In: ECS, 2011 (ECS Transactions), S. 1007–1014
- [30] ZHU, Huayang ; KEE, Robert J. ; JANARDHANAN, Vinod M. ; DEUTSCHMANN, Olaf ; GOODWIN, David G.: *Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells*. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), Nr. 12, A2427
- [31] ROBERT J. BRAUN: *Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Small-scale Stationary Applications*. University of Wisconsin-Madison. Dissertation. 2002
- [32] KAZEMPOOR, P. ; DORER, V. ; OMMI, F.: *Modelling and Performance Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell for Building Integrated Co- and Polygeneration*. In: *Fuel Cells* 10 (2010), Nr. 6, S. 1074–1094
- [33] KÖGL, Bernd ; MOSER, Franz: *Grundlagen der Verfahrenstechnik*. Vienna, s.l. : Springer Vienna, 1981
- [34] *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013
- [35] STEAG ENERGY SERVICES GMBH: *EBSILON®Professional 13.02 Documentation*, 2018

- [36] THALLAM THATTAI, A.: *Solid oxide fuel cell (SOFC) integrated power plants*. Delft University of Technology. Dissertation. 2017
- [37] RIENSCHKE, Ernst ; STIMMING, Ulrich ; UNVERZAGT, Guido: *Optimization of a 200 kW SOFC cogeneration power plant*. In: *Journal of Power Sources* 73 (1998), Nr. 2, S. 251–256
- [38] MERMELSTEIN, Joshua ; POSDZIECH, Oliver: *Development and Demonstration of a Novel Reversible SOFC System for Utility and Micro Grid Energy Storage*. In: *Fuel Cells* 17 (2017), Nr. 4, S. 562–570
- [39] SPATH, Simon: *Designoptimierung und Betriebssimulation einer Power-to-Gas-(to-Power)-Anlage auf Basis einer RSOC*. Montanuniversität Leoben. Projektarbeit. Juni 2019
- [40] SCHWARZE, Konstantin ; POSDZIECH, Oliver ; KROOP, Simon ; LAPEÑA-REY, Nieves ; MERMELSTEIN, Joshua: *Green Industrial Hydrogen via Reversible High-Temperature Electrolysis*. In: *ECS Transactions* 78 (2017), Nr. 1, S. 2943–2952
- [41] BRINNER, Andreas ; SCHMIDT, Maik ; SCHWARZ, Simon ; WAGENER, Leon ; ZUBERBÜHLER, Ulrich: *Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff) : Technologien für die Energiewende. Teilbericht 2 an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)*. In: Wuppertal Institut, ISI, IZES. Wuppertal, Karlsruhe, Saarbrücken, 2018
- [42] STERNER, Michael ; STADLER, Ingo: *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2014
- [43] WENDEL, Christopher H. ; KAZEMPOOR, Pejman ; BRAUN, Robert J.: *A thermodynamic approach for selecting operating conditions in the design of reversible solid oxide cell energy systems*. In: *Journal of Power Sources* 301 (2016), S. 93–104
- [44] SANTHANAM, S. ; HEDDRICH, M. P. ; RIEDEL, M. ; FRIEDRICH, K. A.: *Theoretical and experimental study of Reversible Solid Oxide Cell (r-SOC) systems for energy storage*. In: *Energy* 141 (2017), S. 202–214
- [45] PERNA, Alessandra ; MINUTILLO, Mariagiovanna ; JANNELLI, Elio: *Designing and analyzing an electric energy storage system based on reversible solid oxide cells*. In: *Energy Conversion and Management* 159 (2018), S. 381–395
- [46] CABLE, Thomas L. ; SOFIE, Stephen W.: *A Symmetrical, Planar SOFC Design for NASA's High Specific Power Density Requirements*. URL <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20070017854> – Überprüfungsdatum 2019-05-09

- [47] YAMAMURA, Tamaki ; TAGAWA, Hiroaki ; SAITO, Takatoshi ; MIZUSAKI, Junichiro ; KAMITANI, Kouji ; HIRANO, Katsuhiko ; EHARA, Shaw ; TAKAGI, Toshinori ; HISHINUMA, Yuichi ; SASAKI, Hirokazu ; SOGI, Tadayuki ; NAKAMURA, Yasuhisa ; HASHIMOTO, Keiichi: *Reaction Kinetics at the Nickel Pattern Electrode on YSZ and Its Dependence on Temperature*. In: *ECS Proceedings Volumes 1995-1* (1995), S. 741–749
- [48] COSTAMAGNA, Paola ; SELIMOVIC, Azra ; DEL BORGHI, Marco ; AGNEW, Gerry: *Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)*. In: *Chemical Engineering Journal* 102 (2004), Nr. 1, S. 61–69
- [49] GARCÍA-CAMPRUBÍ, M. ; IZQUIERDO, S. ; FUEYO, N.: *Challenges in the electrochemical modelling of solid oxide fuel and electrolyser cells*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014), S. 701–718
- [50] LIM, H.-T. ; YANG, C. ; HWANG, S. C. ; CHOI, Y.-J.: *Experimental Study of Internal Reforming on Large-area Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells*. In: *Fuel Cells* 15 (2015), Nr. 4, S. 555–565
- [51] LAMBERT, Martin: *Power-to-Gas: Linking Electricity and Gas in a Decarbonising World?*
URL <https://www.oxfordenergy.org/publications/power-gas-linking-electricity-gas-decarbonising-world/> – Überprüfungsdatum 2019-05-14