

Einbindung von Brennstoffzellenanlagen in schiffstechnische Systeme

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von
Christoph Gentner

aus
Aschaffenburg

2018

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Günter Ackermann
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Wirz

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2018

Vorwort

Ab Kilometer 42 bin ich gerannt.

Digitale Objektbezeichner:

<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:830-88221802>
<https://doi.org/10.15480/882.1712>

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Elektrische Energiesysteme und Automation an der Technischen Universität Hamburg-Harburg.

Besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Günter Ackermann, dessen konstruktive Anmerkungen und Hinweise ich als äußerst bereichernd empfunden habe. Ohne unseren gemeinsamen Weg über den Campus zum Seminar Systemsimulation, hätte ich außerdem an keinem Marathonlauf teilgenommen. Auch bei Herrn Professor Dr.-Ing. Friedrich Wirz möchte ich mich für das Interesse an der Arbeit, die stets freundlichen Fachgespräche und die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Herr Professor Dr. rer. nat. Raimund Horn war so freundlich, den Vorsitz des Promotionsverfahrens zu übernehmen. Herr Dr. rer. nat. Oliver Korup stand mir mit Fachwissen und Tatkraft bei der Gaschromatographie zur Seite. Herzlichen Dank dafür!

Danken möchte ich außerdem Søren Juhl Andreasen, PhD und Kristian Kjær Justesen, PhD für die sehr hilfsbereite Unterstützung während meiner Tätigkeit als Gastwissenschaftler an der Universität Aalborg. Tak for din støtte og de mange indsigter i HT-PEM teknologi.

Ein sehr herzlicher Dank gebührt auch den Kollegen, Mitarbeitern, Freunden und Familie die mich während dieser Lebensphase begleitet und unterstützt haben. Jeder einzelne stand mir im rechten Augenblick mit Rat und Tat zur Seite.

Größter Dank gilt meiner Frau, sie hat mich in den entscheidenden Momenten motiviert und war zu jeder Zeit eine verständnisvolle ZuhörerIn. Nicht selten sind zu später Stunde Lösungsansätze durchgesprochen und zugehörige Arbeitslisten angefertigt worden.

Hamburg, Juli 2018

Christoph Gentner

Kurzfassung

Die Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellentechnik (HT-PEM) wird hinsichtlich ihrer Eignung zur elektrischen Energieversorgung schiffstechnischer Systeme untersucht. Dazu wird das dynamische und stationäre Verhalten einer Pilot-Brennstoffzellenanlage analysiert. Zur Modellkalibrierung werden Experimente an einem Methanolreformer, der Synthesegas für den Zellstapel liefert, durchgeführt. Ein thermodynamisches Modell des Brennstoffzellensystems (Verdampfer, Methanolreformer, Zellstapel) mit Automation wird erstellt und wesentliche Betriebsparameter werden darüber ermittelt. Ergebnisse für eine Dieselgenerator- und eine HT-PEM-Energieversorgung werden verglichen.

Abstract

The high temperature polymer electrolyte (HT-PEM) fuel cell technology is investigated with regard to its suitability for the electrical energy supply of marine systems. For this purpose, the dynamic and stationary behavior of a pilot fuel cell system is analyzed. For model calibration, experiments are carried out on a methanol reformer, which supplies synthesis gas for the HT-PEM fuel cell stack. A thermodynamic model of the fuel cell system (evaporator, methanol reformer, cell stack) with automation is created and operational parameters are simulated. Results between a diesel generator and an HT-PEM power supply are compared.

Inhalt

Vorwort	a
Danksagung	c
Kurzfassung	d
Abstract	d
Nomenklatur	III
Abkürzungen Brennstoffzellensysteme	III
(Index-)Abkürzungen	III
Lateinische Formelzeichen	VI
Griechische Formelzeichen	VIII
1 Ziel der Arbeit	1
1.1 Stand der Wissenschaft und Technik	1
1.2 Ziele der Arbeit und Lösungsweg	7
2 Elektrischer Leistungsbedarf einer Megayacht und Versorgungskonzepte	10
2.1 Exemplarische Leistungsverläufe	11
2.2 Energieversorgung mit einer Brennstoffzellenanlage	12
2.2.1 Alternative 1	13
2.2.2 Alternative 2	14
2.2.3 Alternative 3	15
2.2.4 Vergleich der Konzepte	20
2.3 Anforderungen an das elektrische Bordnetz	20
3 Messtechnische Untersuchung einer Pilot-Brennstoffzellenanlage	23
3.1 Aufbau und Ziele der Messungen	23
3.2 Messergebnisse	27
3.3 Energiebilanz	36
3.4 Lastaufschaltvermögen	38
4 Messtechnische Untersuchung eines Methanolreformers	40
4.1 Chemische Reaktionen und Energiebedarf	41
4.2 Experimentelle Untersuchung	47
4.3 Messergebnisse für stationäre Zustände	52
4.3.1 Volumenströme des katalytischen Brenners	52
4.3.2 Fluidtemperaturen	53

4.3.3	Synthesegaszusammensetzung	53
4.3.4	Massenbilanz des Experiments	56
4.3.5	Energiebilanz des Experiments	58
4.4	Messergebnisse für dynamische Vorgänge	62
5	Modellbildung und Simulation eines Brennstoffzellenmoduls	65
5.1	Methanolreformer	67
5.2	HT-PEM-Zellstapel	70
5.3	Brennstoffzellenmodul	74
5.4	Simulationsergebnisse	76
5.4.1	Stationäres Verhalten	76
5.4.2	Dynamisches Verhalten	82
6	Energieversorgungssimulation am Beispiel einer Megayacht	89
6.1	Auslegung der Brennstoffzellenanlage	89
6.2	Modellbildung Batteriespeicher	91
6.3	Auslegung des Batteriespeichers	93
6.3.1	Lastabschaltung	95
6.3.2	Aufschalten großer Verbraucher	95
6.4	Netzentkopplung der Brennstoffzellenanlage	96
6.5	Fazit für die untersuchte Megayacht	100
7	Alternative Aufstellungsorte für die Brennstoffzellenanlage	108
8	Zusammenfassung und Fazit	111
	Anhang	113
A	Messausrüstung Pilot-Brennstoffzellenanlage	114
B	Massen- und Energiebilanzen des Methanolreformers	115
C	Kohlenstoffmonoxideinfluss auf die Polarisationskurve	121
D	Thermische Fluid-Festkörper-Interaktion	122
	Literatur	125

Nomenklatur

Abkürzungen Brennstoffzellensysteme

Bezeichnung	Beschreibung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
FC	Brennstoffzelle (fuel cell) bzw. Brennstoffzellenanlage
HT-PEM	Hochtemperatur-PEM
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle
PEM	Protonen-Austausch-Membran
PEMFC	PEM-Brennstoffzelle
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle

(Index-)Abkürzungen

Bezeichnung	Beschreibung
0	Initialzustand bzw. Leerlauf
Abg	Abgas
Abw	Abwärme
AC	alternating current: Wechselstrom
amb	Zustand der Umgebung
aus	Ausgang oder ausfließend
B	Brennstoff

Bezeichnung	Beschreibung
Bg	Brenngas
Bm	Batteriemodul
B-Mix	fertig konditionierter Wasser-Methanol-Brennstoff
Bs	Batteriespeicher
Bz	Brennstoffzelle
Bza	Brennstoffzellenanlage
Bzm	Brennstoffzellenmodul
chem	chemisch
CNG	Autogas
DC	direct current: Gleichstrom
Dg	Dieselmotor
diss	dissipativ
ein	Eingang oder einfließend
el	elektrisch
Fk	Festkörper
fl	flüssig
fLuft	feuchte Luft
Fl	Fluid
g	gasförmig
GC	Gaschromatograph
GSZK	Gleichspannungszwischenkreis
HT	Hochtemperatur
IGF	Internationale Richtlinie der Schiffssicherheit zur Nutzung von Gasen oder anderen Kraftstoffen mit niedrigem Flammpunkt
IMO	Internationale Seeschiffahrts-Organisation
I/O	Ein- bzw. Ausgangsschnittstelle
kB	katalytischer Brenner
K-CH ₃ OH	Methanolkraftstoff für den Brennstoffzellenbetrieb
kond	kondensieren
kond	konduktiv
Kw	Kühlwasser
LNG	Flüssigerdgas

Bezeichnung	Beschreibung
Man	Manövrieren
max	maximal
MFC	Massenstromsteuergerät (mass flow controller)
min	minimal
Nenn	Nennbetriebszustand
Netz	Bordnetz
Prop	Propulsor
Q	Quelle
Rea	Reaktor
Ref	(Methanol-)Reformer
rev	thermodynamisch reversibel
Rg	Rauchgas
Swv	Seewasserverdampfung
S	Senke
Sg	Synthesegas
Sk	Schlüsselkomponente
SOC	Ladezustand
Sr	Schlüsselreaktion
Ss	Speisestrom
tAbgas	trockenes Abgas
tLuft	trockene Luft
Ühz	Überhitzung
Ver400V	elektrische Verbraucher
ver	verbraucht
Ver	Verdampfer
VE	vollentsalzt
VoWä	Vorwärmung
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Zsp	Zellstapel

Lateinische Formelzeichen

Bezeichnung	Beschreibung
A	Fläche in cm^2 bzw. m^2
C	(Ent-)Laderate in $1/\text{h}$
C_{As}	Anschaffungskosten der Brennstoffzellenanlage in EUR
C_B	Betriebskosten der Brennstoffzellenanlage in EUR
C_{Bzm}	Anschaffungskosten für ein Brennstoffzellenmodul in EUR
$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$	Methanolkosten in EUR/g
c_p	spezifische Wärmekapazität in J/kgK
C-Rate	(Ent-)Laderate in $1/\text{h}$
d	Schichtdicke in m
E	Energie in Ws bzw. kWh
e	Fehler
<u>ESM</u>	Element-Spezies-Matrix in mol
F	Zielfunktion
F	Faraday-Konstante in As/mol
F_{VOS}	Kraftstoffverbrauch in kg
G	Gibbs-Energie in J
g	Erdbeschleunigung in m/s^2
G_t	Treibhausgasemissionen in kg
g_t	Emissionsfaktor für verbrauchten Kraftstoff in $\text{kg CO}_{2e}/\text{kg}$ (Tank-to-Wheel Szenario)
h	spezifische Enthalpie in kJ/kg
H_A	Förderhöhe Anlage in m
$\Delta_f H$	molare Bildungsenthalpie in J/mol
H_i	Heizwert in MJ/kg
$\Delta_R H$	molare Reaktionsenthalpie in J/mol
$\Delta_v h$	spezifische Verdampfungsenthalpie in J/kg
I	elektrischer Strom in A
i	Zählvariable
k	Zellanzahl des Batteriemoduls
k	Anzahl der Brennstoffzellenmodule
K_I	Integralbeiwert

Bezeichnung	Beschreibung
K_P	Proportionalbeiwert
L	Lastaufschaltvermögen in %/min
Last	Leistungsverhältnis
m	Anzahl parallel geschalteter Batteriemodule
m	Masse in kg
\dot{m}	Massenstrom in kg/s bzw. g/s
M	Molare Masse in g/mol
N	Zellenanzahl des Zellstapels
\mathbf{n}	Gasgemischvektor in mol
n	Anzahl in Reihe geschalteter Batteriemodule
n	Stoffmenge in mol
N_{Bzm}	Anzahl der Brennstoffzellenmodule
P	Leistung in W bzw. kW
p	Druck in Pa bzw. bar
Q	elektrische Ladung in Ah
\dot{Q}	Wärmestrom in W
R	Gaskonstante in J/molK
\bar{R}	linearisierter elektrischer Widerstand in Ω
s	Laplace-Operator
sBv	spezifischer Brennstoffverbrauch in g/kWh
S/C	Wasser/Kohlenstoff (steam/carbon)
sKv	spezifischer Kraftstoffverbrauch in g/kWh
sM	spezifischer Massenstrom in kg/kWh
sMv	spezifischer Methanolverbrauch in g/kWh
\overline{sMv}	linearisierter spezifischer Methanolverbrauch in g/kWh
T	Temperatur in K
t	Zeit in s bzw. h
T_i	Zeitkonstante
T_N	Nachstellzeit in s
T_t	Totzeit
U	elektrische Spannung in V
\bar{U}	linearisierte elektrische Spannung in V

Bezeichnung	Beschreibung
\dot{V}	Volumenstrom in m^3/h bzw. ℓ/min
w_A w	Massenanteil der Komponente A Führungsgröße
X	Umsatz
x	Ortsangabe in m
x_A	Stoffmengenanteil der Komponente A
x	Wasserbeladung in kg/kg

Griechische Formelzeichen

Bezeichnung	Beschreibung
α	Wärmeübergangskoeffizient in $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$
ϵ	Verhältniszahl für den Hilfsleistungsanteil
η	Wirkungsgrad
η	Spannungsverlust (Polarisation) in V
λ	Überschussfaktor
λ	spezifische Wärmeleitfähigkeit in W/mK
$\underline{\nu}$	Stöchiometrie-Matrix in mol
ρ	Dichte in kg/m^3
τ	Integrationsvariable nach der Zeit
ϑ	Temperatur in $^\circ\text{C}$
ξ	Umsatzvariable in mol

1 Ziel der Arbeit

1.1 Stand der Wissenschaft und Technik

Betrachtet man die auf deutschen Werften nachgefragten und in den vergangenen Jahren gefertigten Neubauten, zeigt sich, dass die Maschinenanlagenkonzepte im Wesentlichen in zwei Kategorien aufgeteilt werden können. Zum einen findet man dieselelektrische Schiffe im Bereich Passagierschiffe und Yachten und zum anderen findet man konventionell ausgerichtete Maschinenanlagen bei RoRo-Schiffen und Fähren. Der Bereich Passagierschiffe (61 %) und Yachten (32 %) bildete Ende 2015 etwa 93 % des Auftragsbestandes ziviler Neubauten deutscher Werften ab, wobei die Gesamtheit einem Wert von 13,4 Mrd EUR entspricht [1].

Um elektrische Energie für diese Schiffstypen bereitzustellen, wird heute auf Dieselmotoren in Verbindung mit elektrischen Generatoren zurückgegriffen. Stellen diese Dieselgeneratoren die elektrische Leistung für alle elektrischen Verbraucher bereit, spricht man von einem dieselelektrischen Schiff. Die elektrischen Verbraucher werden ihrem Einsatzzweck zugeordnet. Zum einen gibt es elektrische Maschinen für die Schiffspropulsion und für das Manövrieren und zum anderen gibt es die elektrischen Verbraucher des Hotelbetriebs sowie Navigations- und Hilfsanlagen. Die letzten drei Gruppen bezeichnen die allgemeinen Verbraucher im Schiffsbetrieb. Im Gegensatz dazu spricht man von einer konventionellen Maschinenanlage, wenn Dieselmotoren die mechanische Leistung für die Schiffspropulsion bereitstellen. Die elektrische Leistung für das Bordnetz stammt dann entweder aus einem Dieselgenerator oder je nach Fahrtgebiet und erforderlicher Leistung aus einem Wellengenerator, der mechanische Leistung über einen Nebenabtrieb aus dem Wellenstrang in elektrische Leistung umwandelt.

Auf Schiffen mit geringem Raumangebot (Mehrrumpfboote, Marineschiffe, auch Yachten) oder mit kleinen elektrischen Leistungen (Schwergutschiffe, RoRo-Schiffe) treiben schnelllaufende Dieselmotoren die elektrischen Generatoren an. Schnelllaufende Dieselmotoren sind nicht für den Schwerölbetrieb ausgelegt und so entstehen Mehrkosten für den höherwertigen Kraftstoff Diesel. Zusätzlich haben diese Motoren einen niedrigeren Wirkungsgrad als mittelschnelllaufende Dieselmotoren. Mittelschnelllaufende Dieselmotoren sind in der Lage, Schweröl zu verbrennen. Dieser Kraftstoff weist im Vergleich zu anderen Kraftstoffen im maritimen Umfeld die höchste Energiedichte auf, wie Tabelle 1.1 zeigt. Der Schwerölbetrieb wird über eine lokale Kraftstoffaufbereitung ermöglicht, was den Einsatz beheizter Bunker-, Setztanks und Hilfsmaschinen, wie Pumpen und Separatoren, erforderlich macht. Ein alternatives Konzept stellt der Einsatz von Gasmotoren dar. Als Kraftstoff nutzen diese Motoren durch Kühlung und Kompression

verflüssigte Gase (LNG/LPG). Der kryogen gelagerte Kraftstoff wird verdampft, bevor er dem Motor zugeführt wird. Dafür sind zusätzliche technische Einrichtungen notwendig. Obwohl in den letzten Jahren intensive Forschung auf diesem Gebiet betrieben wurde, weisen Viertakt-Gasmotoren einen signifikanten Methanschlupf auf. Das ist nachteilig, da Methan ein erheblich höheres Treibhauspotenzial hat als Kohlenstoffdioxid.

Tab. 1.1: Energiedichten unterschiedlicher Kraftstoffe (Bezug: Heizwert) [2, 3]

Energieträger	Volumetrische Energiedichte
Schweröl (fl, 25 °C)	11,4 kWh/l
Diesel (fl, 25 °C)	10,0 kWh/l
LPG (fl, 5 bar, 25 °C)	6,9 kWh/l
LNG (fl, -160 °C)	5,6 kWh/l
Methanol (fl, 25 °C)	4,3 kWh/l
Wasserstoff (fl, -253 °C)	2,4 kWh/l
Wasserstoff (g, 200 bar, 25 °C)	0,5 kWh/l

Als Kraftstoff werden im maritimen Umfeld vorwiegend Schweröl, Marinedieselöl und Marinegasöl eingesetzt. Ihre Eigenschaften sind in Regelwerken und Leitlinien der internationalen Verbände (IMO, Klassifikationsgesellschaften u. a.) festgelegt. Diese Kraftstoffe sind international verbreitet, so dass Schiffe weltweit ihren Kraftstoffbunker füllen können. Im Vergleich zeigt sich (Tab. 1.1), dass für eine festgelegte Raumgröße je nach Kraftstoff stark unterschiedliche Energien vorliegen. Beispielsweise liefert Schweröl im Vergleich zu Flüssiggas in äquivalent gefüllten Räumen annähernd die doppelte Energie. Werden beide Kraftstoffe in Antriebsmaschinen gleichen Wirkungsgrades umgesetzt, besitzt das Schiff, welches LNG verwendet, energiebedingt nur einen halb so großen Operationsradius wie das andere.

Es zeigt sich, dass der Betrieb einer modernen Verbrennungskraftmaschine physikalischen und chemischen Randbedingungen unterliegt, die sich auf folgende zwei Bereiche auswirken. Dabei handelt es sich um

1. das Komfortverhalten und
2. um das Emissionsverhalten

der Maschine. Unter dem Komfortverhalten versteht man im Wesentlichen die Eignung der Maschine, eine möglichst geringe Vibrationsanregung auf die umliegende schiffbauliche Struktur zu liefern. Ursächlich hierfür sind der Druckverlauf im Brennraum und die freien Massenkräfte der Maschine. Das zyklische Arbeitsspiel führt auch zu Schallemissionen, die über das Abgas an das umgebende Oberdeck geleitet werden. Alle diese Probleme sind eingrenzbar und mittels baulicher Maßnahmen kann das Komfortverhalten verbessert werden. Unter dem Emissionsverhalten versteht man die Zusammensetzung des Abgases. Besonders bei aufgeladenen Dieselmotoren kommt es

zur Bildung von Schadstoffen wie Stickoxiden und bei transientem Betrieb auch zur Rußbildung. Beide Erscheinungen sind immer unerwünscht.

Brennstoffzellensysteme stellen eine Alternative zur Verbrennungskraftmaschine dar. Beispielsweise entsteht bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion



nur Wasser als Endprodukt, wobei Energie in Form elektrischer Leistung freigesetzt wird. Deshalb ist diese Technologie vielversprechend. Betrachtet man Brennstoffzellensysteme im maritimen Kontext, finden sich zahlreiche Unterschiede zur etablierten Dieseldieselerzeugertechnik, denn aus Sicht des elektrischen Netzes und der Hilfssysteme haben Brennstoffzellenanlagen ein vollkommen anderes Verhalten als Dieseldieselerzeuger.

Abgeschlossene Forschungsprojekte

Die Integration von Brennstoffzellensystemen in schiffstechnische Systeme wird seit über 30 Jahren verfolgt. In der Literatur der achtziger Jahre findet man einen Beschluss des US-Kongresses, die Eignung der Brennstoffzellentechnologie für den Einsatz auf Schiffen zu untersuchen. Der Technologie wurde großes Potenzial zugeschrieben, da sie hohe Wirkungsgrade bei Teillast und geräuscharmen Betrieb verspricht, was wiederum für Forschungs- und Marineschiffe wichtig ist. Dem Beschluss folgte eine Machbarkeitsstudie. Es wurde simuliert, das US-Coast-Guard-Schiff USCGC Vindicator mit einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzellenanlage (MCFC) zu betreiben. Damit wäre das Schiff mit ausreichend elektrischer Leistung ausgestattet gewesen, um die elektrischen Fahrmotoren anzutreiben [4]. Für das Brennstoffzellenszenario wurde ein spezieller Brennstoff vorgestellt. Dieseldieselerzeuger des Typs EXXSOL D110 sollte als Brennstoff verwendet werden. Er zeichnet sich durch seinen sehr niedrigen Schwefelgehalt von 1 ppm aus. Zwei Reformierungsschritte waren notwendig, um den flüssigen Brennstoff mit der empirischen Formel $\text{CH}_{1,95}$ in ein wasserstoffreiches Synthesegas umzuwandeln. Der Wasserstoff sollte nachher durch das Brennstoffzellensystem in Elektrizität umgewandelt werden. Das Projekt wurde nur im Labor realisiert, aber der Ansatz zur Verwendung eines flüssigen Brennstoffs für den Brennstoffzellenbetrieb ist nach wie vor ein relevantes Thema [5, 6].

Ende 2016 wurde nach achtjähriger Laufzeit das deutsche Forschungsvorhaben e4ships abgeschlossen. In diesem Projekt wurde der Einsatz von Brennstoffzellenanlagen zur Stromerzeugung auf Schiffen untersucht. Dazu wurden zwei Pilotanlagen entwickelt, die sowohl den Einsatz im maritimen Umfeld demonstrieren als auch als Grundlage für die Ausarbeitung von Richtlinien und Sicherheitsvorschriften verwendet werden. Die Technologie-Demonstratoren wurden innerhalb von zwei unterschiedlichen Projekten entwickelt. Das Projekt Pa-X-ell untersucht eine Brennstoffzellentechnologie für eine Nutzung auf Passagierschiffen, Yachten und auch RoPax-Fähren. Erklärtes Projektziel ist der Aufbau eines dezentralen Energienetzes, in dem elektrische und

thermische Energie, eingespeist von Brennstoffzellenanlagen, innerhalb einer Feuerzone eines Schiffes verfügbar ist. Durch die redundante Ausführung auf dem gesamten Schiff stellt sich ein erhöhtes Sicherheitsniveau ein, da zum einen vor Ort niedrige Energiedichten innerhalb der Brennstoffzellenmodule vorliegen, aber zum anderen im Schadensfall durch das dezentral aufgebaute elektrische Netz weiterhin Strom zu allen Verbrauchern gelangen kann [7]. Als Brennstoff wird Methanol verwendet, das in situ zu Wasserstoff für die Brennstoffzelle umgewandelt wird. In diesem Projekt wird eine kleine Pilot-Brennstoffzellenanlage entwickelt, die elektrische Leistung in ein Drehstromnetz einspeisen kann und ihre Abwärme für nachgeschaltete Prozesse bereitstellt. In Kapitel 3 wird diese Anlage untersucht.

Das Projekt ShIBZ verfolgt ähnliche Ziele, verwendet aber Dieselmethanol (nach DIN EN 590), wie er im Straßenverkehr eingesetzt wird. Dadurch entstehen technische Unterschiede. Während Pa-X-ell auf die einbaufertige Lösung eines Zulieferers zurückgreift, entwickelt ShIBZ eine eigene Brennstoffzellenanlage. Die Entwicklung der Brennstoffzellenanlage, bestehend aus Brennstoffaufbereitung, Brennstoffzelle, Energiespeicher und Netzanschluss, wird vom Konsortium übernommen. Hohe Energieeffizienz hinsichtlich der Stromerzeugung ist erklärtes Projektziel, wobei die Abwärme für das Verfahren genutzt werden soll [8]. Der Einsatz dieser Brennstoffzellenanlage soll besonders für Yachten vorteilhaft sein, da dort der Einsatz von Dieselgeneratoren Zusatzinstallationen wie Schall- und Vibrationsdämpfer, aber auch eine Anlage zur Abgasnachbehandlung erfordert. Erste Betriebserfahrungen konnten mit der Pilotanlage bereits gesammelt werden. Das 10-kW-Brennstoffzellenmodul wurde bereits über 1000 h und der vorgeschaltete Dieselmethanolreformer über 3000 h betrieben [8]. Das in Containern untergebrachte System soll auch auf einem Schiff eingesetzt werden, um weitere Betriebserfahrungen unter Alltagsbedingungen sammeln zu können. Es ist geplant, die elektrische Brennstoffzellenleistung in das elektrische Netz des Schiffes MS Forester einzuspeisen (Stand Herbst 2016), so dass 25 % bis 50 % der elektrischen Leistung auf Basis eines Hybridkonzeptes (Brennstoffzellenanlage und Energiespeicher) bereitgestellt werden [8].

Da beide Projekte unterschiedliche Brennstoffzellenkonzepte verwenden, konnten sicherheitsrelevante Fragen vielschichtig diskutiert werden. Erste Erkenntnisse aus den Forschungsvorhaben sind bereits als Ergänzung zur IGF-Richtlinie der IMO vorgelegt worden [9]. Die Richtlinie beschreibt den Einsatz von Kraftstoffen mit niedrigem Flammpunkt und von Brennstoffzellenanlagen auf Schiffen.

Einteilung unterschiedlicher Brennstoffzellenanlagen

Typischerweise werden Brennstoffzellensysteme nach ihrer Betriebstemperatur klassifiziert. Nieder- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen sind bekannt. Die oft eingesetzte Protonen-Austausch-Membran (PEM)-Brennstoffzelle arbeitet mit reinem Wasserstoff im Temperaturbereich von 50 °C bis 100 °C. Wenn spezielle Materialien für Katalysator und Membran zum Einsatz kommen, kann auch Synthesegas mit Kohlenstoffmonoxid-Verunreinigungen bei Temperaturen ober-

halb von 150 °C verstromt werden. Man bezeichnet sie dann als Hochtemperatur-PEM (HT-PEM).

Weitere Typen der Niedertemperaturanwendung sind die alkalischen Brennstoffzellen (AFC), die im Apollo-Raumfahrtprogramm bekannt wurden [10], und die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC). Die AFC wird mit reinem Wasserstoff betrieben. Die interne Korrosion macht es notwendig, von Zeit zu Zeit innere Komponenten zu erneuern. Die DMFC zeigte in der Vergangenheit erheblichen Methanolschlupf (Methanolpermeation von der Anode zur Kathode), so dass für den Menschen giftiges Abgas freigesetzt wurde. Allerdings wird auf diesem Gebiet Forschung betrieben, die zu vielversprechenden Prognosen führt [11]. Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) wird bei 180 °C betrieben und kann Kohlenmonoxidkonzentrationen bis zu 1 % tolerieren. Aufgrund dieser Fähigkeit kann die PAFC mit wasserstoffhaltigen Gasgemischen betrieben werden.

Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden bei Temperaturen von 650 °C bis 900 °C betrieben. Die Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) werden dem oberen Ende der Temperaturskala und MCFC dem unteren Ende zugeordnet. Vorteilhaft bei beiden Typen ist ihre Fähigkeit, eine interne Brennstoffreformierung durchzuführen. Dabei wird wasserstoffreiches Gas aus Kohlenwasserstoffen erzeugt. Beide Konzepte versprechen aufgrund ihres Abwärmepotenzials hohe Anlagenwirkungsgrade, sind aber prozessbedingt komplexer als PEM-Brennstoffzellen. Die MCFC benötigt eine Kohlenstoffdioxidversorgung an der Kathode, die durch Verbrennen von nicht umgesetztem Methan aus dem Anodenabgas bereitgestellt werden kann. SOFC-Brennstoffzellensysteme haben den Vorteil, dass sie unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxidspuren im Versorgungsgas sind. Dieser Umstand macht sie interessant für die Verwendung mit LNG oder Erdgas, wo typischerweise große Mengen an Kohlenmonoxid während des Reformierungsprozesses entstehen [12, 13].

Brennstoffzellenanlagen auf Schiffen

Abgesehen von der U-Boot Klasse 212 A bzw. 214, bei denen PEM-Brennstoffzellen elektrischen Strom erzeugen, ist heute der Einsatz von Brennstoffzellen an Bord von Schiffen auf wenige Pilotanwendungen beschränkt. Zum Beispiel nutzt das Offshore-Versorgungsschiff Viking Lady der Reederei Eidsvik eine MCFC-Anlage mit einer elektrischen Leistung von 320 kW. In Kombination mit einem 450-kWh-Batteriespeicher ist das Schiff in der Lage, dynamisch zu positionieren und den Strombedarf der allgemeinen Verbraucher zu decken. LNG wird sowohl als Brennstoff für die vier 2-MW-Dual-Fuel-Dieselegeneratoren als auch für das Brennstoffzellensystem verwendet. Letztgenanntes wurde vom Hersteller MTU/Tognum entwickelt [14, 15].

Ein weiteres Beispiel für eine Schiffsanwendung (Projektname: Methapu) wurde mit dem Hersteller Wärtsilä realisiert. Dabei wird flüssiges Methanol mit einer 20-kW-SOFC verstromt. Diese Technologie wird auf dem Autofrachter Undine der Wallenius Wilhelmsen Gruppe getestet. Die

elektrische Energie wird in das elektrische Netz des Schiffes eingespeist, um zu zeigen, dass Brennstoffzellen auf Schiffen für die Bereitstellung elektrischer Leistung in Kombination mit Dieselgeneratoren eingesetzt werden können [16, 17].

Ebenfalls mit Brennstoffzellen bestückt ist das Fährschiff Alsterwasser. Es wurde auf der Hamburger Alster für Tagestouren und als öffentliches Verkehrsmittel eingesetzt. In diesem Anwendungsfall (Projektname: Zemships) wird reiner Wasserstoff als Brennstoff verwendet, der in Druckbehältern gelagert wird. Die 48-kW-Brennstoffzelle wird vom deutschen Hersteller Proton Motor gebaut. Wie auf der Viking Lady wird das Brennstoffzellensystem zum Aufladen eines Batteriespeichers eingesetzt. Die installierte Brennstoffzellenleistung ist nicht für den maximal notwendigen Leistungsbedarf des Schiffes ausgelegt, da Lastspitzen durch die Batterie bereitgestellt werden. Die Alsterwasser wurde im Herbst 2013 außer Betrieb genommen. Grund dafür ist die Schließung der nahegelegenen Wasserstoff-Tankstelle, die nicht rentabel betrieben werden konnte [18, 19].

Die vorgestellten Schiffe verwenden unterschiedliche Brennstoffe. Für ein hochspezifisches System wie die Alsterwasser konnte reiner Wasserstoff verwendet werden, da das Schiff täglich zur Tankstelle fahren konnte. Zur Erzeugung elektrischer Energie wird eine PEM-Brennstoffzelle verwendet. Die interagierenden Technologien sind so einfach wie möglich, wenn reiner Wasserstoff als Brennstoff verwendet wird. In gleicher Weise verhält es sich mit der Prozessführung und den damit verbundenen Regelkonzepten. Sie können relativ einfach gehalten werden, wodurch die Versagenswahrscheinlichkeit geringer ist als in einem komplexen System. Jedoch ist die Speicherkapazität für Wasserstoff aufgrund dessen geringer volumetrischer Energiedichte im Vergleich zu anderen Brennstoffen klein. Wasserstoff benötigt viermal mehr Volumen als Dieselmotoren, um die gleiche Energiemenge zu enthalten, wenn er flüssig (Tab. 1.1) gespeichert wird. Die Viking Lady verwendet LNG, das in kryogenen Tanks gespeichert ist, was aufgrund des bivalenten Generatorkonzeptes vielversprechend erscheint. Der verdampfte Brennstoff kann ohne vorangegangene Aufbereitungsschritte in der MCFC-Brennstoffzellenanlage verwendet werden. Dennoch müssen MCFC-Brennstoffzellenanlagen bei hohen Temperaturen (600 °C ... 700 °C) betrieben werden, um Carbonationen (CO_3^{2-}) in flüssigem Zustand bereitzustellen. Damit geht die Anforderung an eine präzise Temperaturregelung der Brennstoffzelle einher. Für den Einsatz an Bord von Schiffen ist es wegen des anspruchsvollen Wärmemanagements unerlässlich, einen Stromausfall im Stromnetz zu vermeiden. Bei einem längeren Stromausfall könnte der Elektrolyt erstarren, was anschließend einen speziellen Aufwärmvorgang durch Zufuhr von Wärme erfordert. Die Dauer des Aufwärmvorganges liegt laut Betreiber im Zeitbereich von mehreren Stunden bis zu einem Tag. Auch weitere Merkmale schränken den Betrieb der MCFC ein. Um den spannungserzeugenden Mechanismus der Brennstoffzelle so wenig wie möglich zu beeinflussen, wird das System mit geringen Laständerungen betrieben. Das Beispiel zeigt, dass das verwendete Brennstoffzellensystem anspruchsvoll und nicht sehr flexibel im Betrieb ist, besonders wenn es um Abschaltzeiten und die Notwendigkeit von plötzlichen Laständerungen geht.

Insgesamt sind die SOFC mit Dieselkraftstoff und die HT-PEM mit Methanol die aussichtsreichsten Brennstoffzellentypen für den Einsatz auf zivilen Schiffen, wie in [20] beschrieben wird. Der

Einsatz einer HT-PEM-Brennstoffzellenanlage ist vielversprechend, da diese Technologie ein brauchbares transientes Verhalten zeigt, wie aus [21] hervorgeht. Vorteilhaft ist – wie bei den übrigen Brennstoffzellentechnologien auch – die kontinuierliche Brennstoffzufuhr und -umwandlung, was zu einem geräuscharmen Betrieb ohne Vibrationsanregung führt. Die einzigen beweglichen Teile im HT-PEM-System sind die Brennstoffspeisepumpe, die Gebläse und die Kühlmittelpumpe. Die erzeugte Abwärme kann für eine nachgeschaltete Frischwassererzeugung und Warmwasserversorgung verwendet werden, da der Zellstapel bei 180 °C betrieben wird. So besteht die Möglichkeit, das für die Methanolumwandlung notwendige Wasser lokal an Bord unter Nutzung der Abwärme herzustellen, und im besten Fall kann reines Methanol gebunkert werden. Da das abgekühlte Abgas aus feuchter Luft und Kohlenstoffdioxid besteht, ist keine explizite Abgasführung erforderlich, wenn seine Temperatur kleiner als 65 °C ist. In diesem Fall kann das Abgas als Abluft behandelt werden.

Der Brennstoff einer HT-PEM ist ein Wasser-Methanol-Gemisch. Dies ist vorteilhaft gegenüber herkömmlichen Kraftstoffen, denn Methanol mischt sich mit Wasser und im Falle einer Havarie bedeckt Methanol nicht die Wasseroberfläche. Es wird durch Meerwasser verdünnt und anschließend durch Mikroorganismen abgebaut [22]. Weiterhin kann Methanol aus erneuerbaren Energiequellen hergestellt werden, indem Wasserstoff durch Elektrolyse mit überschüssiger Windenergie produziert und anschließend durch Zugabe von Kohlenstoffdioxid zu Methanol synthetisiert wird. In diesem Zyklus dient Kohlenstoffdioxid als Wasserstoffträger. Wird die für die Elektrolyse notwendige Energie aus regenerativer Energie bereitgestellt, entsteht keine zusätzliche Kohlenstoffdioxidquelle. Potenzial für eine regenerative Methanolproduktion liegt in der Nutzung von Hüttengasen [23], womit sich aktuell das Forschungsvorhaben Carbon2Chem befasst. Einen Überblick über die Kosten zur Nutzung industrieller Abgase für die Methanolproduktion liefert [24].

Aus den aktuellen Erfahrungen (e4ships) geht hervor, dass Brennstoffzellensysteme heute in der Lage sind, Leistung in ein elektrisches Verbundnetz zu speisen. Dabei werden sie weitgehend stationär betrieben. Für den Betrieb als alleinige Energiequelle fehlen Modelle und Auslegungskriterien, damit große Laständerungen (auch Zuschaltungen oder Lastabschaltung) den Betrieb der Brennstoffzellenanlage nicht gefährden. Zusätzlich darf es dabei zu keinem gefährlichen Umwelteinfluss kommen.

1.2 Ziele der Arbeit und Lösungsweg

Der Einsatz von Brennstoffzellenanlagen wird am Beispiel einer Megayacht untersucht. Bei diesem Schiffstyp bestehen hohe Anforderungen an den Schiffskomfort. Zusätzlich ist das Raumangebot bei diesem Schiffstyp knapp. Sind volumenintensive Baugruppen für die Abgasnachbehandlung (Abgaswäscher, Rußfilter, Katalysatoren) vorzuhalten, können Brennstoffzellenanlagen möglicherweise eine Alternative darstellen.

Die Ziele der Arbeit sind:

1. Analyse der vorkommenden Änderungsraten im Leistungsbedarf eines Schiffes
2. Ableiten des HT-PEM-Verfahrens zur Modellbildung und zur Simulation transienter Vorgänge in einem Energieversorgungssystem
3. Untersuchung kritischer Lastfälle zur Ableitung der Auslegungskriterien für eine Brennstoffzellenanlage mit Energiespeicher
4. Auslegung einer Brennstoffzellenanlage und eines zugehörigen Energiespeichers für die allgemeinen Verbraucher eines Schiffes und Vergleich mit einem konventionellen Energiesystem
5. Formulieren der Anforderungen an die Infrastruktur des Schiffssystems zur Einbindung der Brennstoffzellenanlage

Zunächst wird in Kapitel 2 der Leistungsbedarf eines Schiffes für die allgemeinen Verbraucher einer Megayacht untersucht. Dazu werden Leistungszeitreihen analysiert und unterschiedliche Alternativen der elektrischen Energieversorgung mit Brennstoffzellen vorgestellt.

In den Kapiteln 3 und 4 werden messtechnische Untersuchungen ausgewertet, die an einer Pilot-Brennstoffzellenanlage und an einem Methanolreformer durchgeführt wurden. Das HT-PEM-Verfahren lässt sich aus den Untersuchungen ableiten. Der Methanolreformer ist die Baugruppe, die dem Zellstapel vorangestellt ist. Die Stoffströme beider Baugruppen sind miteinander gekoppelt, weswegen sie mit der Energiebilanz der jeweiligen Baugruppe wechselwirken. Erst mit der Untersuchung des Methanolreformers ist es möglich, die Energiebilanzen des HT-PEM-Verfahrens für ein Brennstoffzellenmodul hinreichend genau zu modellieren.

Auf Grundlage der erhobenen Daten wird in Kapitel 5 ein physikalisches Modell für ein 5-kW-Brennstoffzellenmodul erstellt, das sowohl das thermodynamische wie auch das elektrotechnische Verhalten abbildet.

In Kapitel 6 werden kritische Lastfälle wie das Aufschalten großer Verbraucher und die Lastabschaltung für eine Energieversorgung mit Brennstoffzelle und Energiespeicher untersucht. Davon ausgehend werden Auslegungskriterien für die Dimensionierung dieser Versorgungseinrichtung abgeleitet. Anschließend wird eine Energiesimulation durchgeführt, wobei der Strombedarf für die allgemeinen Verbraucher der Megayacht bereitgestellt wird. Für einen mehrtägigen Betrachtungszeitraum werden Brennstoffverbrauch und produzierte Emissionen zwischen einem Dieselgenerator und einem Brennstoffzellenversorgungssystem verglichen. Auch werden Bauraum und Einbaumassen der unterschiedlichen Versorgungssysteme gegenübergestellt.

Die Einbindung der Brennstoffzellenanlage in das Schiffssystem wird in Kapitel 7 diskutiert. Durch den modularen Aufbau der Brennstoffzellenanlage ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten

zur Anordnung auf dem Schiff. Da Energiespeicher gleichspannungs- oder wechspannungsseitig angeordnet werden können, ergeben sich weitere Randbedingungen für die Anlageneinbindung und die Versorgungssicherheit.

Abschließend werden in Kapitel 8 die Ergebnisse zusammengefasst.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind auf weitere Schiffstypen wie beispielsweise Passagier- und Forschungsschiffe übertragbar, da bei diesen Schiffen ähnliche Randbedingungen gegeben sind.

2 Elektrischer Leistungsbedarf einer Megayacht und Versorgungskonzepte

Elektrische Verbraucher an Bord von Schiffen werden in der Regel über ein Drehstromsystem aus Synchrongeneratoren versorgt. Regler am Dieselgenerator stellen eine stabile Netzspannung und -frequenz ein, indem sie die Erregung des Generators und die Füllung des Dieselmotors anpassen. Neben Dieselgeneratoren können andere Energiequellen die Leistung für das Bordnetz bereitzustellen. Die elektrische Netzleistung

$$P_{\text{Netz}} = \sum P_{\text{Verbraucher}} \quad (2.1)$$

entspricht der Summe aller elektrischen Verbraucherleistungen. Sie wird zu jedem Zeitpunkt bereitgestellt. Dieses Leistungsgleichgewicht kann durch eine geeignete Kombination von Energiequellen erzielt werden, so dass

$$P_{\text{Netz}} = \sum P_{\text{Erzeuger}} \quad (2.2)$$

gilt. Kraftmaschinen, die elektrische Leistung bereitstellen, haben ein begrenztes Lastaufschaltvermögen

$$L = \frac{\Delta P}{P_{\text{Nenn}} \Delta t} \quad (2.3)$$

Der Ausdruck gibt an, welche prozentuale Leistungsänderung in einer bestimmten Zeitspanne möglich ist. Anstelle des Ausdrucks Lastaufschaltvermögen findet man die Bezeichnung Lastgradient, der sinngemäß das Gleiche meint, aber auch in Verbindung mit dem Verbraucherverhalten genutzt wird. Eine Übersicht liefert Tabelle 2.1, in der das Lastaufschaltvermögen landbasierter Kraftwerke mit weiteren Kraftmaschinen verglichen wird.

Aus Tabelle 2.1 geht hervor, dass Dieselgeneratoren in kurzer Zeit sehr große Laständerungen durchführen können. Daher werden sie oft für den elektrischen Leistungsausgleich in kleinen Inselnetzen eingesetzt, in denen häufig transiente Lastanteile auftreten.

Tab. 2.1: Größenordnung des Lastaufschaltvermögens unterschiedlicher Stromerzeuger nach [25–27]

Kraftmaschine	Lastaufschaltvermögen
Gasturbine (Kraftwerk)	10 %/ min
Gasturbine (Schiff)	130 %/ min
Dieselgenerator (Schiff)	1000 %/ min

Für ein beliebiges Versorgungskonzept ist zu prüfen, ob die Leistungsänderungsrate der Kraftma-

schine

$$L \dot{P}_{\text{Nenn}} > \dot{P}_{\text{Netz}} \quad (2.4)$$

zu jedem Zeitpunkt größer als die Leistungsänderungsrate des elektrischen Netzes ist. Sollte dies nicht der Fall sein, kann ein zusätzlicher Energiespeicher für einen Leistungsausgleich sorgen. In schiffstechnischen Stromversorgungsanlagen sind die Verbraucher in notwendige und nicht notwendige Verbraucher aufgeteilt. Letztgenannte werden bei Generatorüberlast oder starkem Abfall der Netzfrequenz vom Netz getrennt, so dass der Dieselgenerator zumindest die wichtigen Verbraucher versorgen kann.

2.1 Exemplarische Leistungsverläufe

Zur Nachbildung des Leistungsbedarfs eines Bordnetzes werden gemessene Leistungszeitreihen verwendet, die für ein dieselektrisches Schiff (Yacht, Baujahr 2012, Verdrängung ca. 6000 t) vorliegen. Die eingesetzte Messtechnik registriert die eingespeiste Leistung der Dieselgeneratoren und die von der Sammelschiene abgehende Wirkleistung, sobald eine Leistungsänderung erfasst wird. Im Mittel sind die Daten mit einer Frequenz zwischen 0,17 Hz und 0,35 Hz aufgezeichnet worden. Die Daten wurden über 43 Wochen aufgenommen.

Die differenzierte Datenerfassung ermöglicht eine Validierung des Datensatzes, denn die Netzleistung muss gleich der Generatorleistungen sein. Die Netzleistung ist

$$P_{\text{Netz}}^{\text{el}} = \sum P_{\text{Prop}}^{\text{el}} + \sum P_{\text{Man}}^{\text{el}} + \sum P_{\text{Ver400V}}^{\text{el}} + \sum P_{\text{diss}}^{\text{el}}, \quad (2.5)$$

darin ist $\sum P_{\text{Prop}}^{\text{el}}$ die Summe der Fahrmotorleistungen, $\sum P_{\text{Man}}^{\text{el}}$ die Summe aller Leistungen für Antriebsmaschinen der Manövrierorgane und $\sum P_{\text{Ver400V}}^{\text{el}}$ die Summe aller Unterverteilungsleistungen der Niederspannungsverbraucher. Der letzte Term $\sum P_{\text{diss}}^{\text{el}}$ erfasst alle Übertragungsverluste (Kabel, Transformatoren), die zwischen der Sammelschiene und den Verbrauchern entstehen.

Darüber hinaus lässt sich die Netzleistung

$$P_{\text{Netz}}^{\text{el}} = \sum P_{\text{Dg}}^{\text{el}} \quad (2.6)$$

über die Summe aller Dieselgeneratorleistungen beschreiben. Setzt man die beiden letztgenannten Ausdrücke gleich, stellt sich unter der Annahme, dass Verlustleistungen klein sind, ein qualitativ und quantitativ ähnlicher Verlauf ein. Die Abbildung 2.1 zeigt einen sechsstündigen Ausschnitt, in dem ein Dieselgenerator für den Strombedarf der allgemeinen Verbraucher in Betrieb war.

Die Last stellt die Zeitreihe normiert mit der Nennleistung eines Dieselgenerators dar. Die Beschreibung der Netzlast über die Summe aller Unterverteilungsleistungen stimmt qualitativ mit

der gemessenen Dieselgeneratorleistung überein. Es besteht aber eine Differenz von ein bis zwei Prozentpunkten zwischen den zwei Zeitreihen. Diese Differenz ist für alle folgenden Zeitwerte, bei denen auch Leistungen für den Schiffsantrieb von mehreren Dieselgeneratoren aufgebracht werden, gleichgerichtet und größenordnungsmäßig ähnlich. Daher wird sie den Verlusten $\sum P_{\text{diss}}^{\text{el}}$ der Stromverteilung zugeordnet.

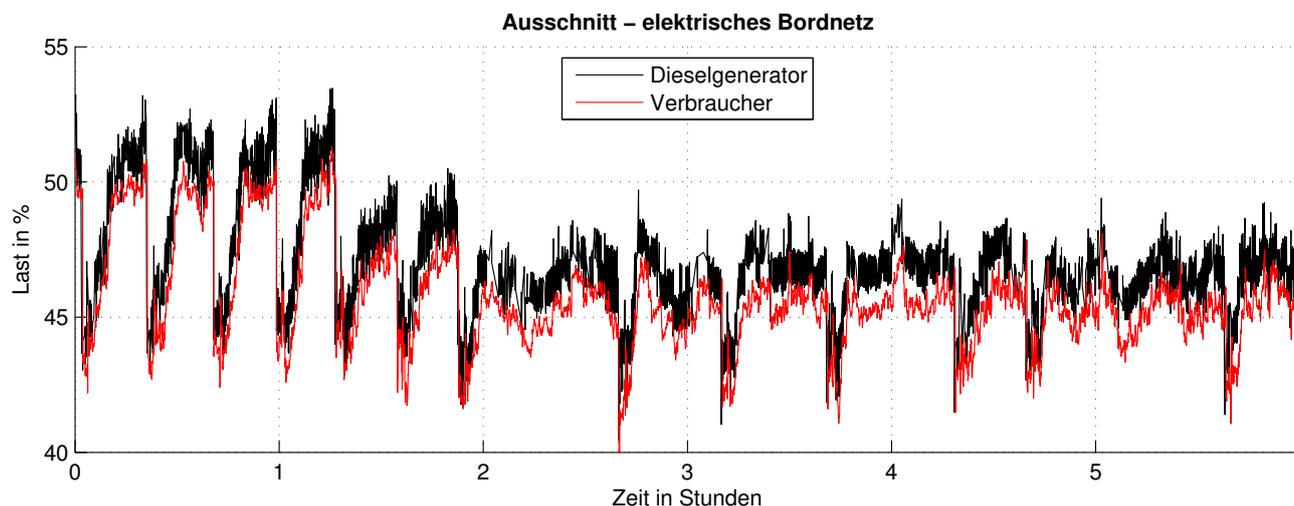


Abb. 2.1: Die Netzlast wird für einen sechsständigen Betrachtungszeitraum durch den gemessenen Leistungsverlauf eines Dieselgenerators und durch die Summe aller Verbraucherleistungen dargestellt

Die in Abbildung 2.1 erkennbaren Unterschiede bei kurzzeitigen Änderungen sind in dem Messverfahren begründet, bei dem die einzelnen Messgrößen mit unterschiedlichen und nicht konstanten Abtastraten aufgezeichnet werden.

2.2 Energieversorgung mit einer Brennstoffzellenanlage

Mit Hilfe des vorliegenden Datensatzes kann keine allgemeingültige Aussage über das Zeitverhalten elektrischer Verbraucher getroffen werden, aber die Auswirkungen unterschiedlicher Versorgungskonzepte können daran untersucht werden. Folgende Alternativen werden betrachtet:

Alternative 1 Parallelbetrieb Dieselgenerator und konstant belastete Brennstoffzellenanlage

Alternative 2 Parallelbetrieb Dieselgenerator und lastgeführte Brennstoffzellenanlage

Alternative 3 Parallelbetrieb Brennstoffzellenanlage und Energiespeicher

a Träger Lastfolgebetrieb

b Dynamischer Lastfolgebetrieb

Ein 15-tägiger Zeitabschnitt für die allgemeinen Verbraucher bildet die Basis für die Bewertung der Konzepte. Die Ergebnisse werden nicht nur im Zeitbereich angegeben, sondern auch mit ihrer Verteilungsfunktion. So wird ersichtlich, wie lange die jeweilige Leistungsquelle oder -senke in einer bestimmten Bandbreite von Leistungsänderungsraten arbeitet [28].

Das Leistungsverhältnis lautet

$$\text{Last} = \frac{P}{P_{\text{Nenn}}}. \quad (2.7)$$

Alle Leistungen sind in den folgenden Darstellungen auf die Nennleistung eines ursprünglich verbauten Dieselgenerators normiert. Eine konsistente Vergleichbarkeit ist damit gewährleistet. Die Leistungsgleichgewichte lauten

$$\text{Last}_{\text{Netz}} = \text{Last}_{\text{Dg}} + \text{Last}_{\text{Bza}} \quad (2.8)$$

beziehungsweise

$$\text{Last}_{\text{Netz}} = \text{Last}_{\text{Speicher}} + \text{Last}_{\text{Bza}}. \quad (2.9)$$

2.2.1 Alternative 1: Parallelbetrieb Dieselgenerator und konstantbelastete Brennstoffzellenanlage

Eine Brennstoffzellenanlage speist konstante elektrische Leistung parallel zu einem Dieselgenerator ins Netz. Der Dieselgenerator stellt die transienten Leistungsanteile bereit. Daraus folgt, dass die maximale Leistungsabgabe der Brennstoffzellenanlage stets kleiner als die niedrigste Netzleistung ist. Abbildung 2.2 zeigt die resultierenden Lastverläufe, wobei die Lastaufteilung zwischen Brennstoffzellenanlage und Dieselgenerator so gewählt wurde, dass die Dieselgeneratorlast stets größer als 5 % ist. Das Beispiel veranschaulicht die Problematik des Konzeptes. Der Dieselgenerator ist gering belastet und befindet sich immer in einem transienten Betriebszustand.

Dadurch ist der spezifische Kraftstoffverbrauch des Motors vergleichsweise hoch und es besteht die Möglichkeit, dass der Motor unter Luftmangel betrieben wird, wodurch es bei Laständerungen temporär zur Rußbildung kommt. Ein derartiges Versorgungskonzept bietet sich nur dann an, wenn die Netzleistung genau vorhergesagt werden kann oder wenn nur kleine Leistungen von der Brennstoffzellenanlage in das Netz gespeist werden.

In Abbildung 2.2 ist die Verteilungsfunktion der Laständerungsrate von Stromerzeugern und dem Netz wiedergegeben. Die Laständerungsraten sind für das elektrische Netz und den Generator gleich. Die Extremwerte sind $-424 \text{ \%}/\text{min}$ und $+222 \text{ \%}/\text{min}$ (in Abb. 2.2 außerhalb der Darstellung). Der Dieselgenerator ist wegen des konstanten Brennstoffzellenbeitrags gering belastet und könnte mit einer deutlich kleineren Nennleistung $P_{2,\text{Nenn}}$ installiert werden.

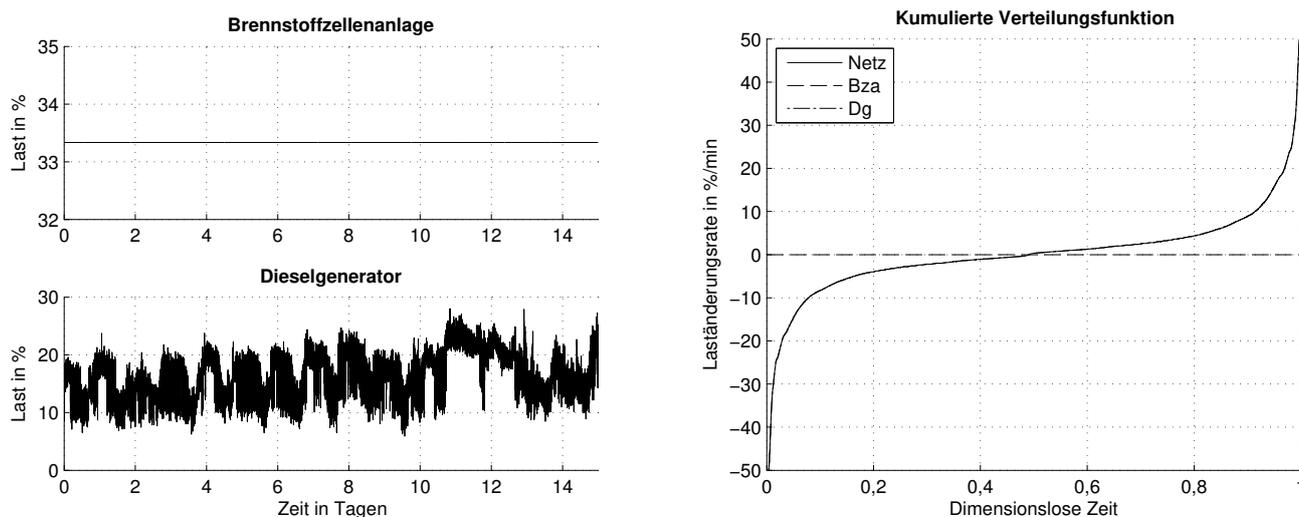


Abb. 2.2: Lastverläufe und Ausschnitt der Verteilungsfunktion (rechts) für einen 15-tägigen Betrachtungszeitraum. Die Netzlast wird durch einen konstanten Brennstoffzellenanlagenbeitrag (links oben) und einen variablen Dieselgeneratorbeitrag (links unten) bereitgestellt. In der Abbildung sind die Verläufe der Verteilungsfunktionen von Netz und Dieselgenerator deckungsgleich.

Vorstellbar ist ein Betrieb im Lastintervall $0 \% \leq \text{Last}_{\text{Dg}} \leq 85 \%$, wobei sich dann deutlich größere maximale Laständerungsraten ($-1288 \%/min$ und $+673 \%/min$) einstellen, denn es gilt

$$\frac{L_2}{L_1} = \frac{P_{1,\text{Nenn}}}{P_{2,\text{Nenn}}}. \quad (2.10)$$

Dies kann ein Dieselgenerator zwar leisten (Tab. 2.1), die Standzeit der Motorkomponenten wäre dann sicher reduziert.

2.2.2 Alternative 2: Parallelbetrieb Dieselgenerator und lastgeführte Brennstoffzellenanlage

Es wird das Signal der Netzlast aufbereitet, indem ein Steigungsbegrenzer (in der Abb. 2.3 Filter genannt) eine frei wählbare Änderungsrate einhält. Dieses Signal wird anschließend gewichtet, so dass die Brennstoffzellenanlage nur einen Teil der Netzlast bereitstellt. Der Dieselgenerator stellt die Differenz aus Netzlast und Grundlast bereit. Der Signalfussplan für eine Simulation ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

In der Simulation beträgt die Laständerungsrate am Steigungsbegrenzer $0,1 \%/min$ (Bezug auf Nennleistung eines Dieselgenerator) und 75% der Netzlast stellt die Brennstoffzellenanlage bereit. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.4 zu finden, wobei ab Tag 12 die Brennstoffzellenanlage aufgrund einer Lastabschaltung keine Leistung mehr bereitstellt. Anhand der Verteilungsfunktion wird deutlich, dass Netzlast und Dieselgeneratorlast zusammenfallen, denn die Brennstoffzellenanlage

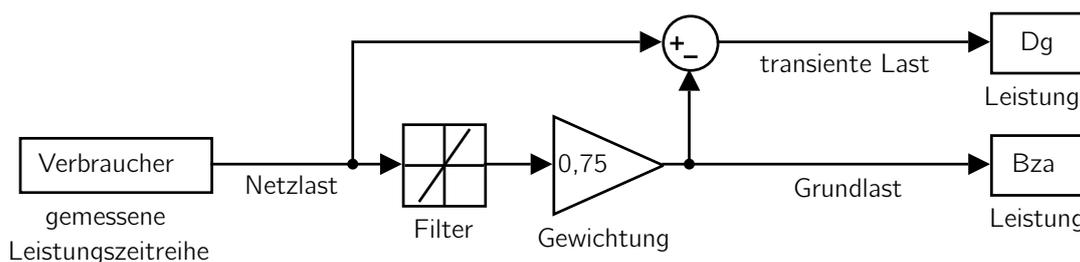


Abb. 2.3: Signalflussplan für ein lastgeführtes Versorgungskonzept bestehend aus einer Brennstoffzellenanlage und einem Dieselgenerator für die Simulation

($\pm 0,1 \text{ \%}/\text{min}$) leistet nur einen unwesentlichen Beitrag. Die Abschaltung der Brennstoffzellenanlage führt zu einem Lastsprung am Dieselmotor.

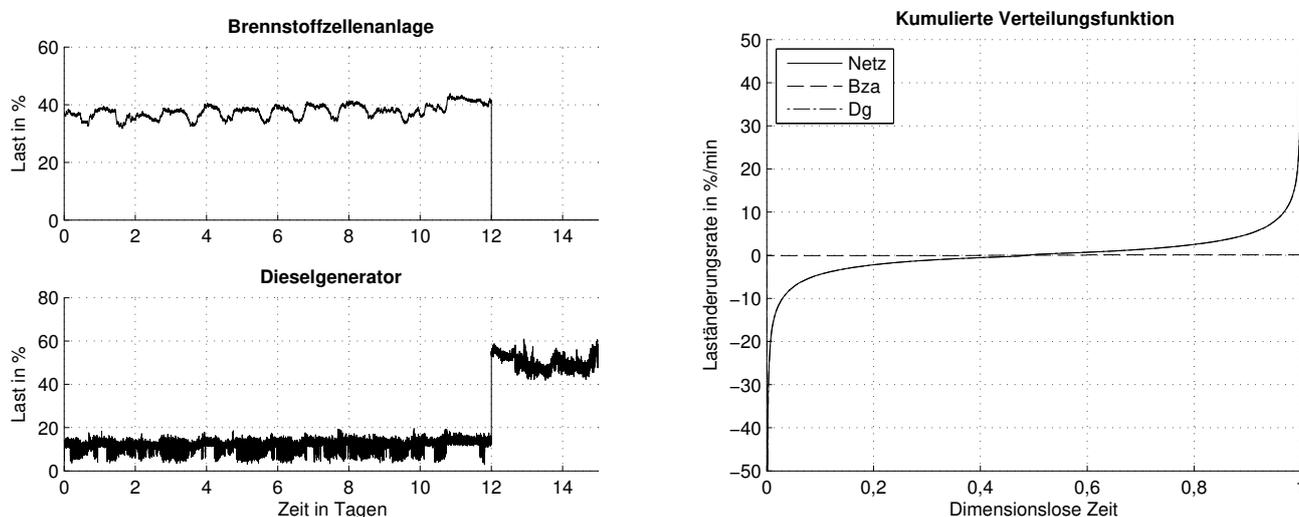


Abb. 2.4: Lastgeführter Brennstoffzellenbetrieb: ab Tag 12 ist die Brennstoffzellenanlage abgeschaltet und der Dieselgenerator stellt die gesamte Netzlast bereit

Anhand der Untersuchung wird ersichtlich, dass der netzgeführte Betrieb einer Brennstoffzellenanlage mit einem niedrig belasteten Dieselgenerator einhergeht. In jedem Fall ist sicherzustellen, dass der Dieselmotor derartige Lastsprünge ohne zu starken Einbruch der Netzfrequenz bewerkstelligt. Der Einsatz eines Dieselgenerators mit reduzierter Nennleistung verstärkt die Problematik, da der Lastsprung für ihn relativ größer ausfällt. Nachteilig ist der Betrieb des Dieselgenerators bei Teillast, weil damit ein erhöhter spezifischer Kraftstoffverbrauch einhergeht.

2.2.3 Alternative 3: Parallelbetrieb Brennstoffzellenanlage und Energiespeicher

Um schnelle Laständerungen zu erlauben, kann die Anlage durch einen schnellen Energiespeicher wie z. B. eine Batterie ergänzt werden. Der Signalflussplan (Abb. 2.5) veranschaulicht das Versorgungskonzept. Die Netzlast wird mit einem Steigungsbegrenzer in zwei Signale aufgeteilt.

Der Steigungsbegrenzer filtert die transienten Anteile aus dem Signalverlauf, so dass ein Lastsignal entsteht, das maximal dem Vorgabewert entspricht. Dieses Signal (Grundlast) wird um einen Beitrag, der von einem Ladezustandsregler ausgegeben wird, erhöht und der Brennstoffzellenanlage zugeführt.

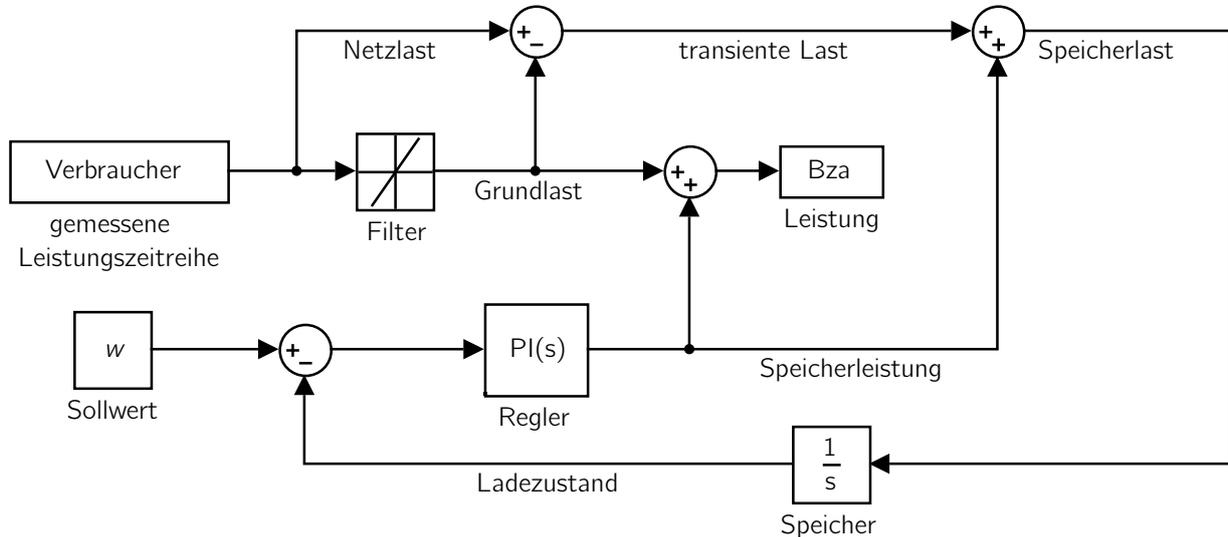


Abb. 2.5: Signalflussplan für ein Versorgungskonzept bestehend aus einer Brennstoffzellenanlage und einem Energiespeicher für die Simulation

Die transiente Netzlast wird über die Differenz der Netzlast und der Grundlast bestimmt und anschließend um den Beitrag des Ladezustandsreglers erhöht. Die berechnete Leistung stellt der Speicher bereit. Dabei bedeutet ein negativer Wert das Laden des Speichers. Der Energieinhalt des Speichers

$$E = - \int_0^t P_{\text{Speicher}}(\tau) d\tau \quad (2.11)$$

repräsentiert seinen Ladezustand, da der Speicher im Modell jede beliebige Energie fassen kann. Die Abweichung des Ladezustandes vom Sollwert ist regelungstechnisch der Fehler

$$e(t) = -E, \quad (2.12)$$

der in diesem Fall eine Energie darstellt. Sie wird einem PI-Regler zugeführt, der als Ladezustandsregler arbeitet. Das beschriebene Konzept ist somit in der Lage für einen Ausgleich der Energiebilanz

$$\sum P_{\text{Erzeugung}} - \sum P_{\text{Verbrauch}} = 0 \quad (2.13)$$

zu sorgen und darüber hinaus den Ladezustand des Energiespeichers auf einen Sollwert zu regeln. Über die Verstärkung und Integration des Fehlers

$$P_{\text{Speicher}}(t) = K_P e(t) + K_I \int_0^t e(\tau) d\tau \quad (2.14)$$

entsteht am Regler ein Ausgangssignal (in Abb. 2.5 Speicherleistung), welches den Ladezustand

des Speichers im Mittel konstant hält.

Das Zeitverhalten der Energieversorgung wird in der Simulation von zwei Blöcken beeinflusst. Am Steigungsbegrenzer wird eine maximale Laständerungsrate direkt vorgegeben, doch dieser Wert wird vom Ausgangssignal des Ladezustandsregler überlagert, weswegen der Vorgabewert überschritten werden kann. Um ein bestimmtes Lastaufschaltvermögen der Brennstoffzellenanlage einzuhalten, müssen sowohl die Laständerungsrate des Steigungsbegrenzers als auch die Parameter des Ladezustandsreglers aufeinander abgestimmt werden. Das Zeitverhalten des Energieversorgungskonzeptes wirkt sich sowohl auf die notwendige Größe des Energiespeichers wie auch auf sein maximal gefordertes Lastaufschaltvermögen aus. Die in der Simulation bestimmten Zeitverläufe liefern eine Aussage über diese Werte.

a: Dynamischer Lastfolgebetrieb

Dynamischer Lastfolgebetrieb bedeutet, dass die Brennstoffzellenanlage mit vergleichsweise hohen Laständerungsraten arbeitet und 80 % aller Laständerungen ohne Hilfe eines Speichers aufbringt. Dieser Wert ergibt sich aus der Verteilungsfunktion in Abbildung 2.6 durch Schnittpunkte der Ordinatenachsen bei ± 10 %/min. Der Steigungsbegrenzer wird in der Simulation auf ± 10 %/min gesetzt, wodurch sich ein dynamisches Verhalten für die Brennstoffzelle ergibt. Die Parameter des Ladezustandsregler wurden so gewählt (Tab. 2.2), dass die Nachstellzeit

$$T_N = \frac{K_P}{K_I} = 7,75 \text{ s} \quad (2.15)$$

beträgt. In der Verteilungsfunktion erkennt man die durch den Regler verursachten Laständerungen für die Brennstoffzellenanlage in denjenigen Abschnitten, in denen die Leistungsänderungsrate der Brennstoffzellenanlage ausreichend für den Bedarf des Netzes ist. Der Speicher stellt folglich große Leistungsänderungen bereit und arbeitet in 35 % der Fälle. Die Überschneidung in der Betriebszeit Brennstoffzellenanlage und Speicher ist auf den Ladezustandsregler zurückzuführen.

Die Simulation ergibt eine erforderliche Speicherkapazität von 3 kWh. In Tabelle 2.2 sind die maximal eintretenden Laständerungsraten angegeben. Im dynamischen Lastfolgebetrieb müssen ± 8 % der Nennleistung des ursprünglich verbauten Dieselgenerators für den Speicher vorgehalten werden. Die Auswertung der Simulation zeigt, dass unterschiedliche Speicher-Lade- und -Entladeraten bestehen. Das Verhältnis:

$$C = \frac{P_{\text{Speicher}}^{\max}}{E_{\text{Speicher}}} \quad (2.16)$$

setzt die maximal auftretende Speicherleistung ins Verhältnis zur Speichergröße. Beim Laden ergibt sich $C = 81/\text{h}$, beim Entladen $C = 41/\text{h}$. Das übersteigt die Leistungsfähigkeit von Batterien bei weitem. Eine mögliche Lösung wird in Kapitel 6 diskutiert.

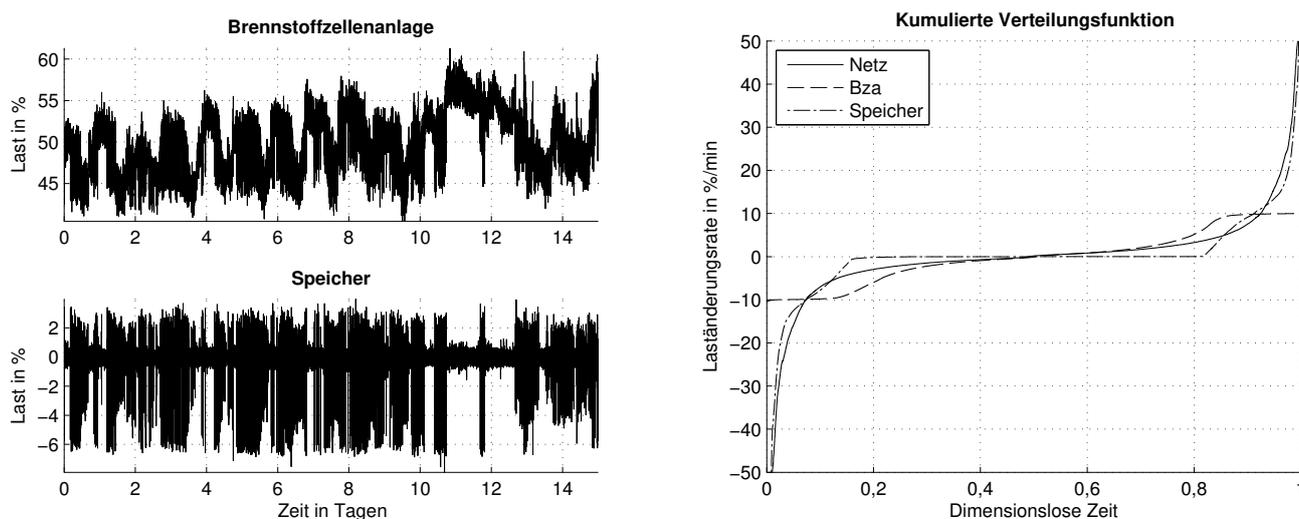


Abb. 2.6: Simulierte Last der Brennstoffzellenanlage und des Energiespeichers für den dynamischen Lastfolgebetrieb

Tab. 2.2: Werte und Parameter des dynamischen Lastfolgebetriebs

	L_{\uparrow}^{\max} %/min	L_{\downarrow}^{\max} %/min	C_{\uparrow}^{\max} 1/h	C_{\downarrow}^{\max} 1/h	E kWh	K_P 1/h	K_I 1/h ²
Verbraucher	222	-424					
Filter	10	-10					
Bza	10	-10					
Speicher	212	-414	41	-81	±1,5		
Regler						-40	-18585

b: Träger Lastfolgebetrieb

Im trägen Lastfolgebetrieb ist eine sehr geringe Laständerungsrate von 0,01 %/min am Steigungsbegrenzer eingestellt. Die Brennstoffzellenanlage ist dadurch stark vom Strombedarf entkoppelt und stellt keine wesentliche Leistungsänderungen für die Verbraucher bereit. In Abbildung 2.7 erkennt man, dass die Brennstoffzellenanlage dem Tagesverlauf des Strombedarfs folgt, alle transienten Anteile werden aber vom Speicher übernommen. Der Speicher fällt mit 56,8 kWh größer aus als im dynamischen Lastfolgebetrieb, wodurch sich auch die Lade- und Entladeraten (5,7/h und 3,6/h) verringern, was bei einer Daueranwendung auch die Leistungsfähigkeit von Batterien übersteigt.

Das Verhalten wird wesentlich durch den Ladezustandsregler beeinflusst. Im Vergleich zum dynamischen Lastfolgebetrieb ist die proportionale Verstärkung um den Faktor 10 verringert. Die Nachstellzeit ist um den gleichen Faktor vergrößert. Der Speicher stellt mit ±11 % deutlich mehr

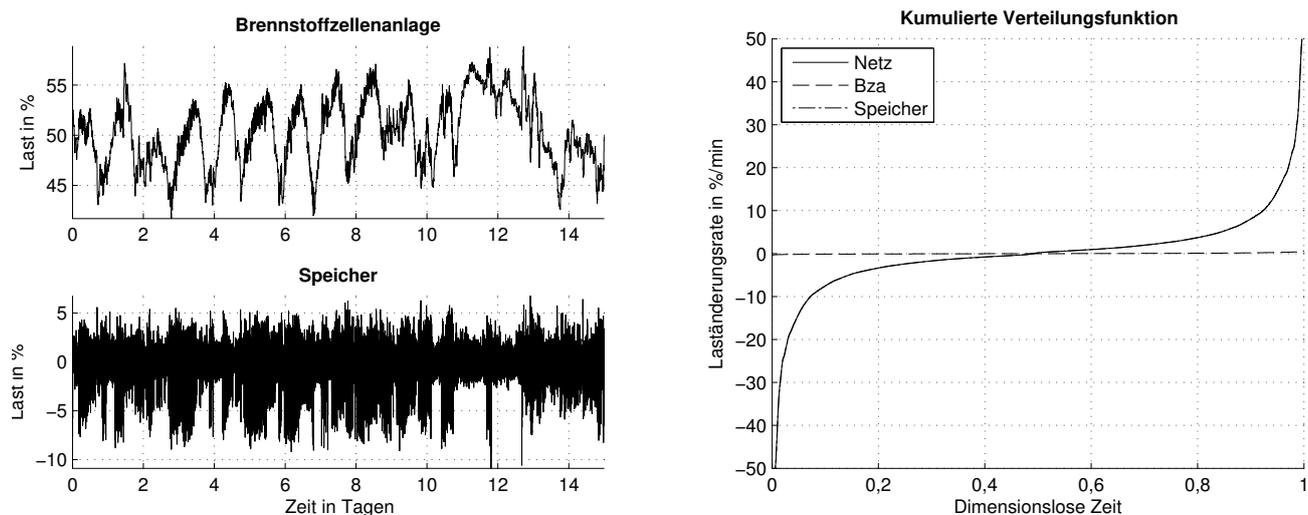


Abb. 2.7: Träger Lastfolgebetrieb

Tab. 2.3: Werte und Parameter des trägen Lastfolgebetriebs

	L_{\uparrow}^{\max} %/min	L_{\downarrow}^{\max} %/min	C_{\uparrow}^{\max} 1/h	C_{\downarrow}^{\max} 1/h	E kWh	K_P 1/h	K_I 1/h ²
Verbraucher	222	-424					
Filter	0,01	-0,01					
Bza	1	-1					
Speicher	221	-423	3,6	-5,7	±28,4		
Regler						-4	-190

Leistung bereit als bei dynamischem Lastfolgebetrieb.

2.2.4 Vergleich der Konzepte

Die untersuchten Konzepte unterscheiden sich in ihrer Komplexität. Konzepte, bei denen eine Brennstoffzellenanlage parallel zu einem Dieselgenerator arbeitet, lassen sich ohne besonderen Aufwand in bestehende Netzstrukturen implementieren. Nachteilig ist, dass der Dieselgenerator für den Leistungsausgleich sorgt und dass er, je nach installierter Brennstoffzellenleistung, gering belastet betrieben wird. Der Versorgungssicherheit werden diese Konzepte nicht gerecht, da bei Lastabschaltung der Brennstoffzellenanlage ein großes Leistungsdefizit im Netz besteht und nicht sichergestellt ist, dass ein Dieselgenerator die geforderte Leistung in der kurzen Zeitspanne bereitstellen kann. Sicherer ist der Einsatz eines Energiespeichers, der das träge Verhalten einer Brennstoffzellenanlage ausgleicht. Bei einem derartigen Versorgungskonzept kann auf den Einsatz eines Dieselgenerators verzichtet werden. Je nach Größe des Speichers ist es möglich, die Brennstoffzellenanlage stark vom Leistungsbedarf zu entkoppeln. Diese Möglichkeit wirkt sich positiv auf die Standzeit einer Brennstoffzellenanlage aus, da bei transients Fahrweise typischerweise eine stärkere Degradation einsetzt [29–31].

2.3 Anforderungen an das elektrische Bordnetz

Heute sind Drehstromsysteme auf Schiffen üblich, aber viele Überlegungen führen zu einer Gleichstrom-Netzarchitektur [32–39]. Wenn beispielsweise stark schwankende Leistungen (dynamisches Positionieren) bereitzustellen sind, können Dieselgeneratoren in einem Gleichstromnetz innerhalb kurzer Zeit aufgeschaltet werden, da sie nicht auf die Netzfrequenz synchronisiert werden müssen. Auch verringert sich der Kraftstoffverbrauch, da der Dieselmotor mit variabler Drehzahl betrieben werden kann.

Der Einsatz einer Brennstoffzellenanlage, auch in Verbindung mit einem Energiespeicher, ist sowohl in einem Gleichstrom- wie in einem Drehstromnetz (Abb. 2.8 bzw. 2.9) möglich. Es bestehen Unterschiede für die jeweilige Systemeinbindung. Die Brennstoffzellenanlage ist typischerweise modular (wenige kW pro Modul) aufgebaut und jedes Brennstoffzellenmodul benötigt einen DC/DC-Wandler. Er setzt die veränderliche Zellstapelspannung, die für unterschiedlich degradierte Module auch bei identischer Last verschieden ausfallen kann, auf ein konstantes Niveau. In der Regel handelt es sich um einen Aufwärtswandler. Weitere Leistungselektronik ist in einem Gleichspannungsnetz (Abb. 2.8) für die Brennstoffzellenanlage nicht erforderlich. Der Energiespeicher ist mit einem bidirektionalen DC/DC-Wandler mit der Gleichspannungsschiene verbunden.

Im Drehstromnetz kommt nach dem Aufwärtswandler ein unidirektionaler Wechselrichter, der entweder die Brennstoffzellenleistung (Ausführung a) oder die Batterieleistung (Ausführung b) in das Netz speist. Da sich bei Ausführung b der Batteriespeicher im Gleichspannungszwischenkreis befindet, entfällt der bidirektionale Wechselrichter. Es muss allerdings sichergestellt werden,

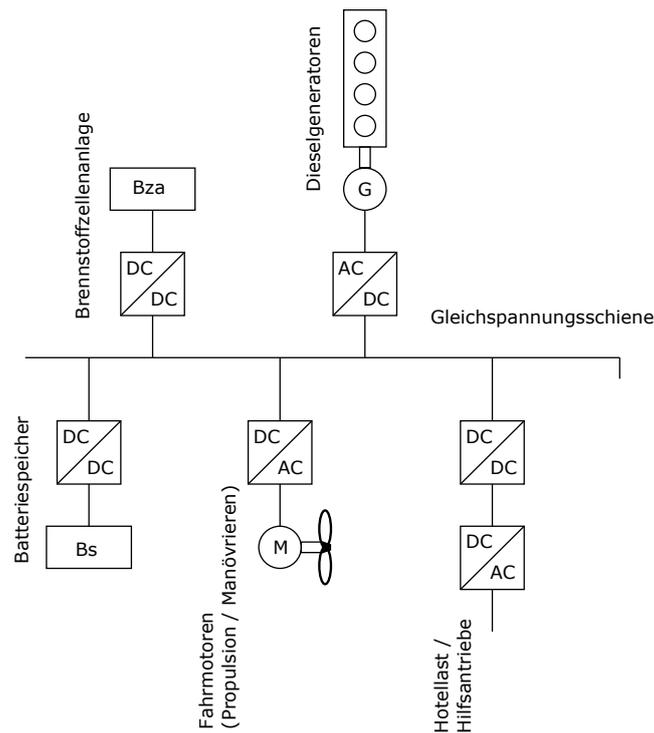


Abb. 2.8: Einbindung einer Brennstoffzellenanlage mit Batteriespeicher in ein Gleichstromnetz

dass der Anfahrvorgang der Brennstoffzellenmodule (Vorwärmen der Baugruppen, Versorgung der Elektronik) möglich ist. Das kann über geladene Batterien erfolgen oder über eine Niederspannungsversorgung der Brennstoffzellenmodule. Ausführung a ermöglicht eine dezentrale Energieversorgung. Die zentrale Ausführung b spart eine Einheit Leistungselektronik ein und erzielt so einen höheren Systemwirkungsgrad.

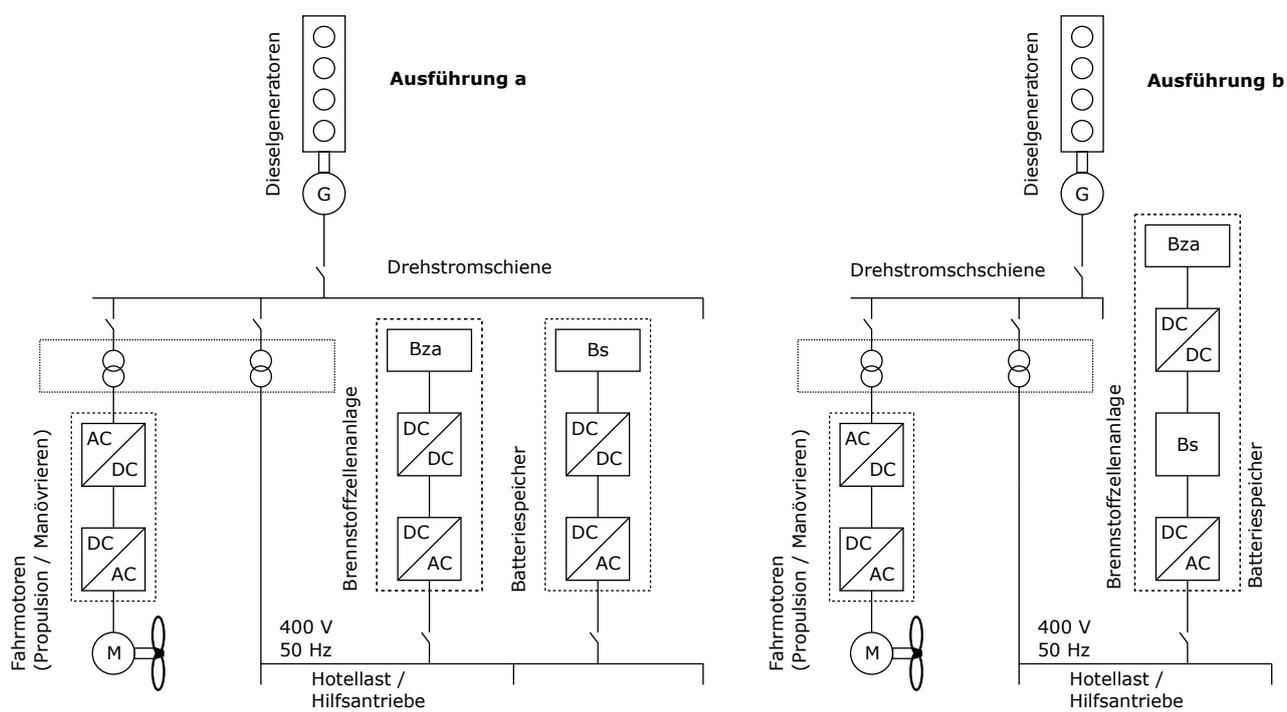


Abb. 2.9: Unterschiedliche Alternativen zur Einbindung einer Brennstoffzellenanlage mit Batteriespeicher in ein Drehstromnetz

3 Messtechnische Untersuchung einer Pilot-Brennstoffzellenanlage

Bei der untersuchten Brennstoffzellenanlage handelt es sich um eine Pilot-Ausführung, die in einem 20-Fuß-Container eingebaut ist. Die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzellenanlage und ihre Eignung für schiffstechnische Anwendungen sind von Interesse. Das beinhaltet Fragestellungen zu Betriebserfahrungen, Wartungsaufwand, Effizienz und Langzeitverhalten. Die Brennstoffzellenanlage wurde entwickelt, um konstante elektrische Leistung in ein Netz einzuspeisen, wobei ihre Last über einen Rechner vorgegeben wird. Eine Abwärmenutzung für nachgestellte Prozesse ist möglich, aber während der Messungen wurde die Abwärme an die Umgebung abgegeben. Die Brennstoffzellenanlage hat eine eigene Brennstoffversorgung, die in einem nebenstehenden belüfteten Container untergebracht ist. Mehrtägiger und autonomer Betrieb werden so sichergestellt.

Die Brennstoffzellenanlage besteht aus mehreren Brennstoffzellenmodulen (Hersteller: Serenegy A/S). Jedes dieser Module leistet 5 kW (Zellstapelleistung) elektrisch und liefert eine Gleichspannung. Ein DC/AC-Wechselrichter, an dem alle Brennstoffzellenmodule angeschlossen sind, wandelt die Gleichspannungsleistung und speist sie in ein Drehstromnetz ein. Jedes Brennstoffzellenmodul besitzt einen eigenen DC/DC-Wandler, um alle Brennstoffzellenmodule voneinander zu entkoppeln. Die Brennstoffzellenmodule befinden sich in einem gasdichten Schaltschrank, der für sichere Betriebsbedingungen sorgt. Alle flüchtigen Gase werden über eine Abgasleitung entfernt.

3.1 Aufbau und Ziele der Messungen

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die untersuchte Brennstoffzellenanlage und die zusätzlich installierte Messtechnik. Die Baugröße der Brennstoffzellenanlage ist vergleichbar mit einem industriellen Schaltschrank, wobei sämtliche Automatisierungsgeräte wie Rechner, elektrische Energieversorgung, Belüftung und Kühlung außerhalb installiert sind. Der Schaltschrank ist zur Aufnahme von bis zu acht Brennstoffzellenmodulen ausgelegt. Während der Messung waren zwei Brennstoffzellenmodule eingebaut. Grundsätzlich werden alle Brennstoffzellenmodule gleich belastet betrieben.

In Abbildung 3.1 sind elektrische, thermische und chemische Messgrößen angegeben, die kontinuierlich aufgezeichnet wurden.

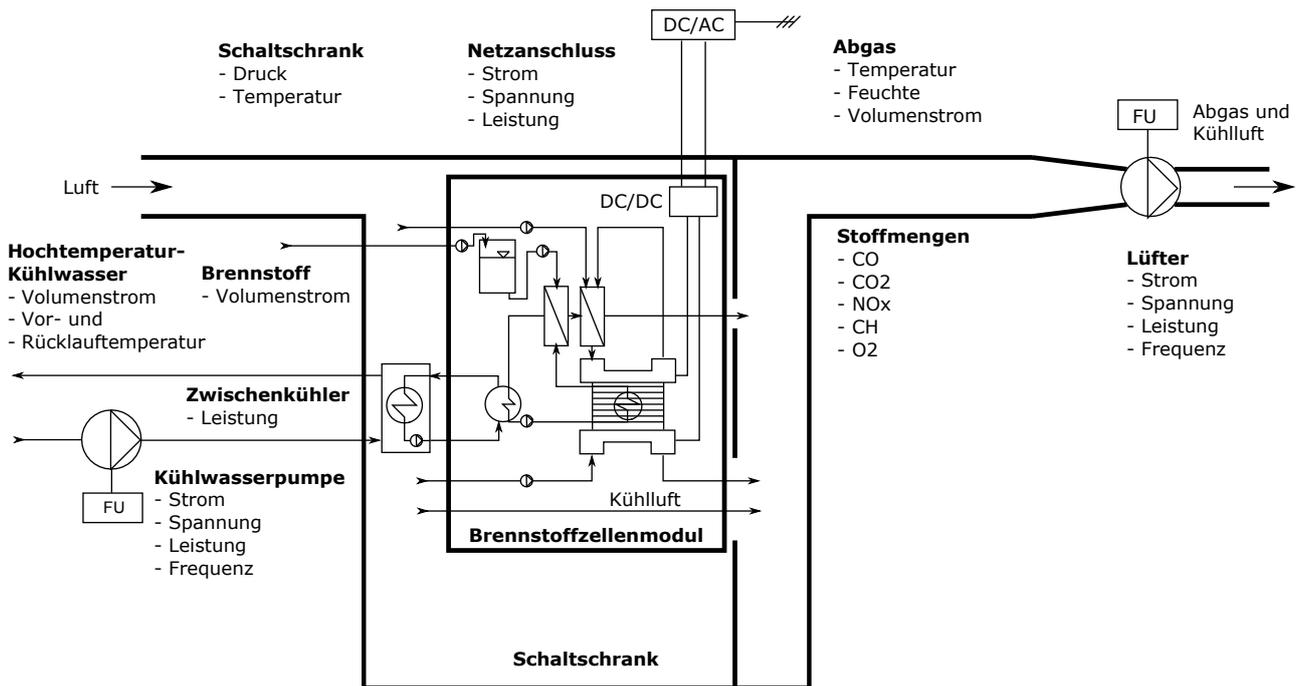


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Brennstoffzellenanlage. Exemplarisch wird ein Brennstoffzellenmodul gezeigt. Alle Brennstoffzellenmodule befinden sich im Schaltschrank und sind mit einem gemeinsamen Zwischenkühler verbunden. Die Brennstoffzellenmodule liefern ihre Leistung an einen gemeinsamen DC/AC-Wechselrichter. Die Beschriftung zeigt untersuchte Komponenten und aufgezeichnete Messgrößen.

elektrisch

- Am **Netzanschluss** wird die ins Netz eingespeiste Leistung erfasst.
- Die Leistungsaufnahme des **Lüfter**-Motors, der das Abgas entfernt, wird gemessen.
- Ein **Zwischenkühler** befindet sich im Schaltschrank, um Abwärme an das HT-Kühlwasser zu übertragen. Die Leistungsaufnahme des Pumpenmotors wird aufgezeichnet.
- Eine **Kühlwasserpumpe** zirkuliert das HT-Kühlwasser eines äußeren Kühlkreises und die Leistungsaufnahme des Pumpenmotors wird gemessen.

thermisch

- Der Volumenstrom und die Temperatur des **Brennstoffs** werden aufgezeichnet.
- Der Volumenstrom sowie Vor- und Rücklauftemperatur des **Hochtemperatur-Kühlwassers** werden gemessen.
- Die Temperatur, die Feuchte und der Volumenstrom des **Abgases** werden erfasst.
- Die Temperatur und der Druck im inneren des **Schaltschranks** werden aufgezeichnet.

chemisch

- Die Stoffmengenanteile für Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff, Stickoxid und nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe werden im **Abgas** gemessen.

Die Messungen zielen darauf ab, den Kraftstoffverbrauch, den Wirkungsgrad und vor Allem das Zeitverhalten der Brennstoffzellenanlage bei unterschiedlichen Lastzuständen zu quantifizieren.

Leistungsfluss

Aus Abbildung 3.1 geht der Leistungsfluss des Prozesses hervor. Er beginnt mit dem eintretenden Brennstoff, der zum jeweiligen Brennstoffzellenmodul strömt. Dort wird er zu wasserstoffreichem Synthesegas umgewandelt. Die im Zellstapel erzeugte Gleichspannungsleistung wird über einen DC/DC-Wandler an einen gemeinsamen DC/AC-Wechselrichter übergeben, an dem alle Brennstoffzellenmodule ihre elektrische Leistung einspeisen. Für den Betrieb eines Brennstoffzellenmoduls sind interne Pumpen und Lüfter notwendig. Mit ihnen werden die Temperaturen des Zellstapels und des Reformers geregelt. Zusätzlich besitzt jedes Brennstoffzellenmodul eine eigene Steuerelektronik mit entsprechendem Leistungsbedarf. So ergibt sich für jede Brennstoffzellenmodul ein Eigenbedarf, der bei der Wirkungsgradberechnung der Anlage berücksichtigt wird.

Das anfallende Abgas wird aus dem Container abgeführt. Dafür ist ein motorbetriebener Lüfter installiert. Die Kühlwasserpumpe führt die Abwärme der Zellstapel über einen Zwischenkühlkreis ab. Alle elektrischen Leistungsquellen und -senken führen auf den Ausdruck

$$P_{\text{Netz}}^{\text{el}} = P_{\text{Bza}}^{\text{el}} - P_{\text{Kabinett}}^{\text{el}} - P_{\text{Abg-Lüfter}}^{\text{el}} - P_{\text{Kw-Pumpe}}^{\text{el}}, \quad (3.1)$$

wobei die letzten drei Terme die für den Betrieb der Brennstoffzellenanlage notwendige Hilfsleistung kennzeichnen:

$$P_{\text{Hilfsbetrieb}}^{\text{el}} = P_{\text{Kabinett}}^{\text{el}} + P_{\text{Abg-Lüfter}}^{\text{el}} + P_{\text{Kw-Pumpe}}^{\text{el}}, \quad (3.2)$$

3 Messtechnische Untersuchung einer Pilot-Brennstoffzellenanlage

In beiden Gleichungen beschreibt die Variable $P_{\text{Kabinett}}^{\text{el}}$ den Leistungsbedarf des Schaltschranks. Neben dem Leistungsbedarf für die Steuerelektronik der Brennstoffzellenmodule ist hier der Leistungsbedarf für den Zwischenkühlkreislauf enthalten, mit welchem die Pumpe des Zwischenkühlkreises betrieben wird. Der Ausdruck

$$P_{\text{Bza}}^{\text{el}} = (P_{\text{Bzm},1}^{\text{el}} + P_{\text{Bzm},2}^{\text{el}}) \eta_{\text{DC/AC}} \quad (3.3)$$

fasst die zwei Modulleistungen zusammen und beschreibt die in das Drehstromnetz eingespeiste Leistung der Brennstoffzellenanlage. Dabei stellt der Ausdruck

$$P_{\text{Bzm},i}^{\text{el}} = I_i U_{\text{Zsp},i} \eta_{\text{DC/DC},i} \quad (3.4)$$

die Gleichspannungsleistung eines einzelnen Brennstoffzellenmoduls dar, wobei auch die Verluste des internen DC/DC-Wandlers berücksichtigt sind. Im Folgenden wird die relative Leistungsabgabe

$$\text{Last} = \frac{\sum_{i=1}^k P_{\text{Zsp}}^{\text{el}}}{k P_{\text{Zsp}}^{\text{el,max}}} \quad (3.5)$$

als Maß für die Belastung des Zellstapels verwendet, wobei die Zellstapelleistung

$$P_{\text{Zsp},i}^{\text{el}} = I_i U_{\text{Zsp},i} \quad (3.6)$$

ist. Der Bilanzraum der Brennstoffzellenanlage ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Abwärme entsteht im Inneren des Schaltschranks durch den Motor des Zwischenkühlkreises, die Aufwärtswandler, die Elektronik der Brennstoffzellenmodule und die Zellstapel selbst. Die Zellstapelabwärme wird über den Zwischenkühlkreis an das HT-Kühlwasser abgeführt, die Abwärme der übrigen Komponenten geht in das Abgas der Brennstoffzellenanlage über.

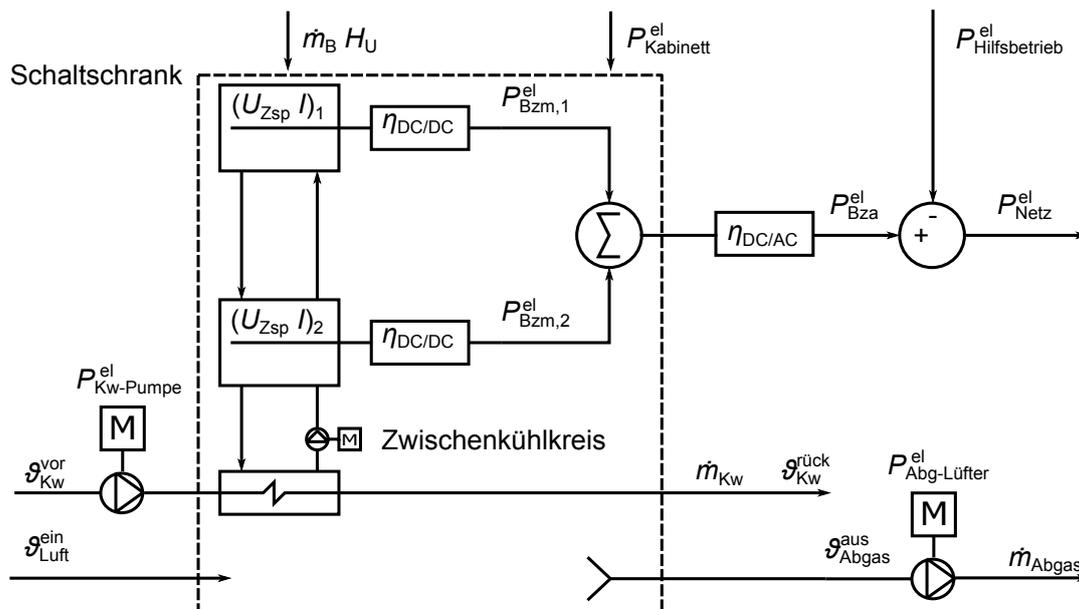


Abb. 3.2: Leistungsfluss und Bezeichnungen für den Bilanzraum der Pilot-Brennstoffzellenanlage

3.2 Messergebnisse

Entsprechend Tabelle 3.1 werden vier stationäre Betriebspunkte untersucht. Bei Lastwechsel wurde zunächst die kleinstmögliche Leistungsabgabe angefahren, bis sich stationäres Verhalten einstellt. So wird ein Datensatz erzeugt, der auch Werte instationärer Betriebszustände aufweist. In den folgenden Abbildungen sind zeitlich gemittelte Werte für einen stationären Betrachtungszeitraum mit einer Kreismarke gekennzeichnet.

Tab. 3.1: Stationäre Betriebszustände (Mittelwerte) während der Untersuchung

Last	$P_{Zsp,i}^{el}$	P_{Bza}^{el}	P_{Netz}^{el}	Zeit
38,5 %	1,92 kW	3,44 kW	2,81 kW	00,00 h — 03,85 h
49,9 %	2,49 kW	4,53 kW	3,86 kW	03,88 h — 13,35 h
74,5 %	3,72 kW	6,83 kW	6,05 kW	14,86 h — 20,25 h
84,5 %	4,20 kW	7,76 kW	6,93 kW	21,40 h — 36,36 h

Wandlerwirkungsgrade

Unter der Annahme, dass alle Brennstoffzellenmodule gleich belastet arbeiten, ergibt sich für die Umwandlung von Zellstapelleistung zu Netzleistung der Wirkungsgrad

$$\frac{P_{Bza}^{el}}{\sum P_{Zsp,i}^{el}} = \eta_{DC/DC} \cdot \eta_{DC/AC} \quad (3.7)$$

als Produkt der Wandlerwirkungsgrade. Aus Abbildung 3.3a geht hervor, dass der Wirkungsgrad mit zunehmender Last steigt.

Eigenbedarf

Um den Eigenbedarf zu bewerten, wird er in Verhältnis zur Leistung der Brennstoffzellenanlage gesetzt:

$$\epsilon = \frac{P_{Hilfsbetrieb}^{el}}{P_{Bza}^{el}} \quad (3.8)$$

Die ϵ -Werte für stationäres Verhalten sind in Abbildung 3.3b angegeben. Mit einem geeigneten Ansatz für $\epsilon = f(P_{Bza}^{el})$ lässt sich die Hilfsbetriebsleistung zu

$$P_{Hilfsbetrieb}^{el} = 0,47 \text{ kW} + 0,0455 \cdot P_{Bza}^{el} \quad (3.9)$$

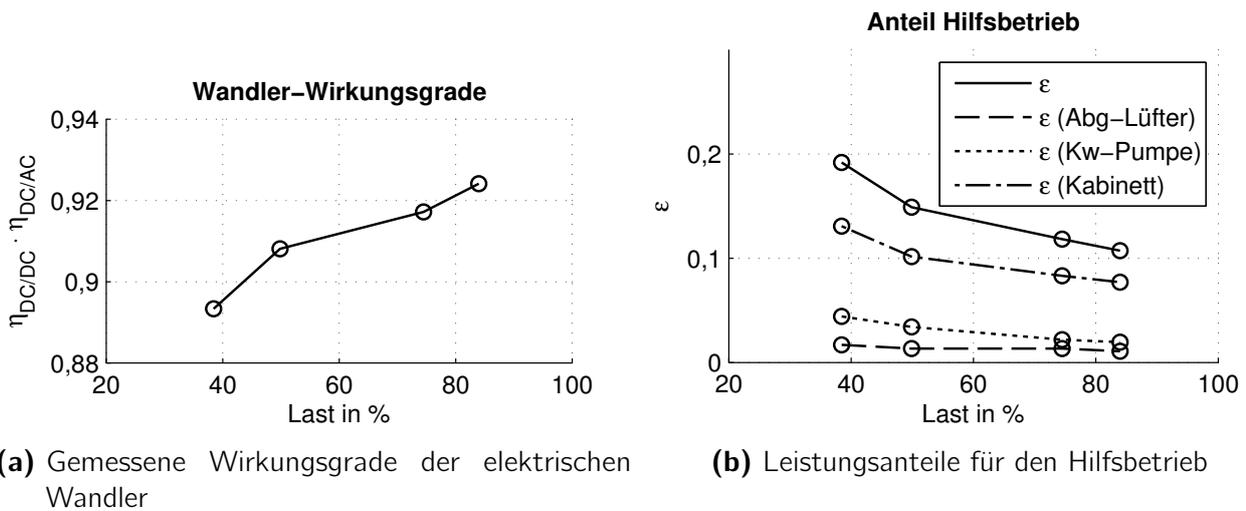


Abb. 3.3

approximieren. Den größten ϵ -Anteil nimmt die Schaltschrankversorgung ein, demnach benötigt der Motor des Zwischenkühlkreises einen erheblichen Leistungsanteil. Ist ϵ bekannt, kann man das Leistungsverhalten der Brennstoffzellenanlage mit

$$1 - \epsilon = \frac{P_{\text{Netz}}^{\text{el}}}{P_{\text{Bza}}^{\text{el}}} \quad (3.10)$$

beschreiben.

Spezifischer Methanolverbrauch und elektrischer Anlagenwirkungsgrad

Um den spezifischen Brennstoffverbrauch der Brennstoffzellenanlage zu bestimmen, wurde der Brennstoffvolumenstrom kontinuierlich gemessen. Aus Abbildung 3.4a geht hervor, dass eine Mischung, bestehend aus 60 ml Methanol und 40 ml Wasser, ein endgültiges Volumen von 96,37 ml einnimmt. Die Berücksichtigung dieses Verhältnisses fließt ebenso wie die Temperaturabhängigkeit der Methanoldichte in die Berechnung des Methanolmassenstroms mit ein. Die Methanoldichte

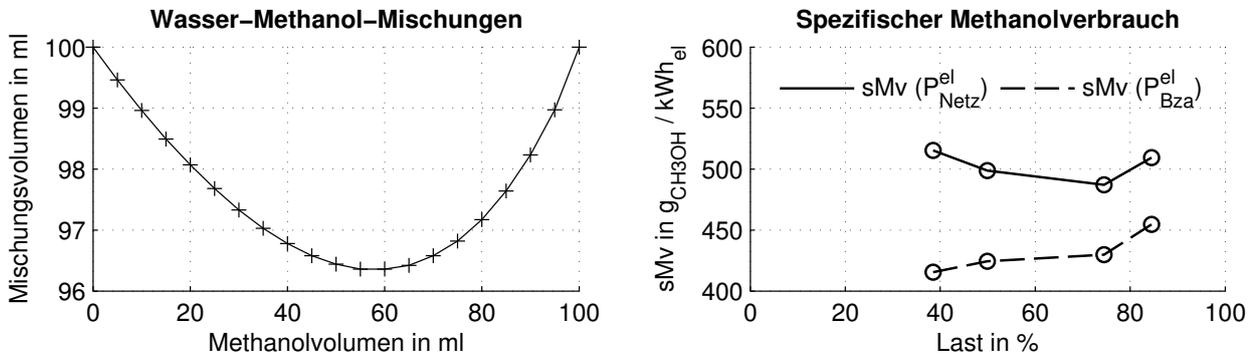
$$\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}(\vartheta) = 810 \frac{\text{g}}{\ell} - 0,94 \frac{\text{g}}{\ell \cdot ^\circ\text{C}} \vartheta \quad (3.11)$$

nimmt mit steigender Temperatur ab [40]. Die Temperatur wird am Durchflussmessgerät gemessen.

Für den jeweiligen Betriebspunkt wird der spezifische Methanolverbrauch mit

$$\text{sMv} = \frac{\int_T \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} dt}{\int_T P_{\text{Netz}}^{\text{el}} dt}, \quad (3.12)$$

dem Verhältnis von aufgewandter Brennstoffmasse zu abgegebener elektrischer Energie, berechnet. Die Verbrauchsmessung geschieht mit einer Dauer von 5 h so, dass die Massenstromschwankungen, die durch das Befüllen des internen Tanks im Brennstoffzellenmodul (Abb. 3.1) entstehen, nicht im Mittelwert bemerkbar sind.



(a) Volumeninkonsistenz unterschiedlicher Wasser-Methanol-Gemische bei 25 °C nach [40] (b) Spezifischer Methanolverbrauch für stationäre Zustände mit und ohne Eigenbedarf

Abb. 3.4

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4b dargestellt. Der untere Verlauf gilt für die elektrische Leistungsabgabe P_{Bza}^{el} . Dieser Verlauf weist das für Brennstoffzellen typische Verhalten auf. Der spezifische Methanolverbrauch ist bei Teillast niedrig und nimmt mit größer werdender Leistungsabgabe zu. Der obere Verlauf zeigt den spezifischen Methanolverbrauch für den Fall, dass der Eigenbedarf von der Brennstoffzellenanlage selbst getragen wird. Das unterschiedliche Verhalten der Verläufe resultiert aus dem hohen Eigenbedarfsanteil bei Teillast, wie Abbildung 3.3b zeigt. Somit zeigt der untere Verlauf den Grenzwert auf, den diese Anlage im bestem Fall erreicht. Er wäre gültig, wenn die Anlage ohne zusätzlichen Hilfsbetrieb auskommt.

Der Wirkungsgrad der Brennstoffzellenanlage ohne Hilfsbetrieb (Gl. 3.2) ist

$$\eta_{Netz}^{el} = \frac{P_{Bza}^{el}}{\dot{m}_{Ss} H_{i,Ss}} = \frac{1}{sBv(P_{Bza}^{el}) H_{i,Ss}} \quad (3.13)$$

Der gesamte elektrische Anlagenwirkungsgrad ist

$$\eta_{Netz}^{el} = \frac{P_{Netz}^{el}}{\dot{m}_{Ss} H_{i,Ss}} = \frac{1}{sBv(P_{Netz}^{el}) H_{i,Ss}}, \quad (3.14)$$

wobei jeweils das Wasser-Methanol-Gemisch der Bezug ist. Laut Herstellerangabe ist das Mischungsverhältnis (steam to carbon)

$$S/C = \frac{n_{H_2O}}{n_{CH_3OH}} = 1,5 \quad (3.15)$$

und so berechnet sich der Wassermassenstrom des Gemisches zu

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = S/C \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (3.16)$$

und der Speisestrom zu

$$\dot{m}_{\text{Ss}} = \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(S/C \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} + 1 \right) = 1,844 \cdot \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}}. \quad (3.17)$$

Der spezifische Brennstoffverbrauch ist dann

$$s\text{Bv} = 1,844 \cdot s\text{Mv}. \quad (3.18)$$

Da Wasser im Abgas gasförmig auftritt, wird der untere Heizwert des Gemisches in den Gleichungen (3.13) und (3.14) verwendet. Der Heizwert ist für Methanol $H_{i,\text{CH}_3\text{OH}} = 19,9 \text{ kJ/g}$ [40]. Der Heizwert des Wasser-Methanol-Gemisches beträgt somit

$$H_{i,\text{Ss}} = w_{\text{CH}_3\text{OH}} H_{i,\text{CH}_3\text{OH}} + w_{\text{H}_2\text{O}} \Delta_v h_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.19)$$

Für das Mischungsverhältnis $S/C = 1,5$ betragen die Massenanteile $w_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 54,2 % und $w_{\text{H}_2\text{O}}$ 45,8 %. Die Verdampfungsenthalpie des Wassers $\Delta_v h_{\text{H}_2\text{O}}$ beträgt $-2,45 \text{ kJ/g}$. Für das Gemisch ergibt sich $H_{i,\text{Ss}}$ zu $9,7 \text{ kJ/g}$ bzw. zu $2,7 \text{ kWh/kg}$. Aus den gemessenen Leistungen (Tab. 3.1) folgen die Wirkungsgrade gemäß Tabelle 3.2.

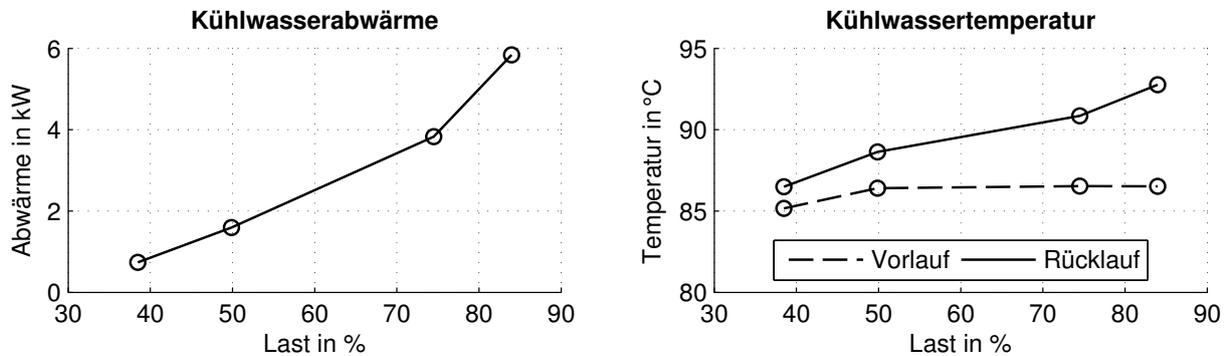
Tab. 3.2: Gemessene Wirkungsgrade für stationären Betrieb. Der Wert $\eta_{\text{Bza}}^{\text{el}}$ bildet das Verhalten der Brennstoffzellenanlage ab, während $\eta_{\text{Netz}}^{\text{el}}$ zusätzlich den Eigenbedarf berücksichtigt.

Last	$P_{\text{Bza}}^{\text{el}}$	$\eta_{\text{Bza}}^{\text{el}}$	$P_{\text{Netz}}^{\text{el}}$	$\eta_{\text{Netz}}^{\text{el}}$
38,5 %	3,49 kW	48,4 %	2,81 kW	39,0 %
49,9 %	4,53 kW	47,7 %	3,86 kW	40,6 %
74,5 %	6,83 kW	47,0 %	6,05 kW	41,5 %
84,5 %	7,76 kW	44,4 %	6,93 kW	40,0 %

Kühlwasserabwärme

Die Zellstapelabwärme aller Brennstoffzellenmodule wird über einen gemeinsamen Wärmeübertrager an einen Zwischenkühlkreis abgeführt (Abb. 3.1 und 3.2). Als Wärmeträger dient Thermalöl. Ein Teil der Zellstapelabwärme wird im modulinternen Verdampfer für die Verdampfung des Wasser-Methanol-Gemisches genutzt. Aufgrund der kompakten Bauweise des Brennstoffzellenmoduls konnte dieser Wärmestrom im Rahmen der messtechnischen Untersuchung nicht erfasst

werden. Der Zwischenkühlkreislauf wird durch vorhandenes oder eigenes HT-Kühlwasser (um 80 °C) gekühlt. Die Abwärme kann so für nachgeschaltete Prozesse verfügbar gemacht werden. Die Leistung $P_{KW-Pumpe}^{el}$ der Kühlwasserpumpe des äußeren Kühlkreislaufs wird ebenfalls dem Eigenbedarf der Anlage zugerechnet.



(a) Kühlwasserabwärme im HT-Kühlwasser

(b) Vor- und Rücklauftemperatur des Kühlwassers

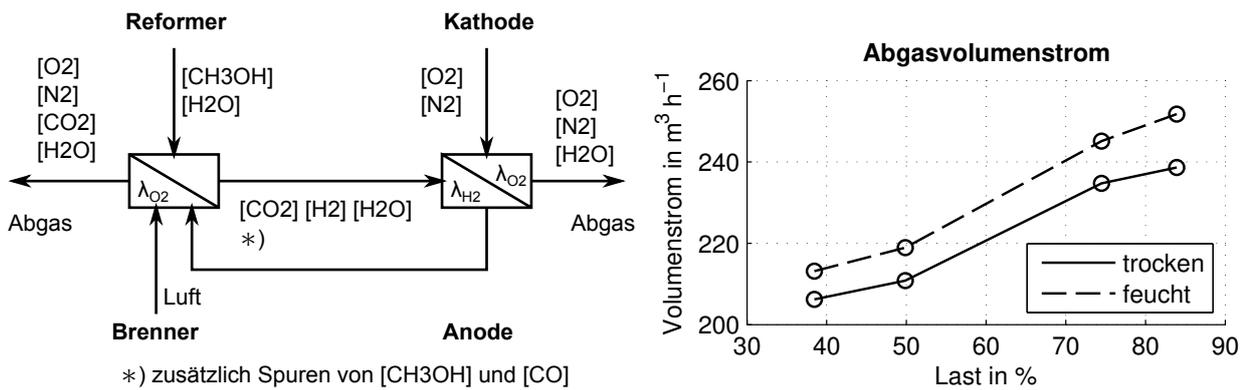
Abb. 3.5

Während der Messung wurde die Abwärme im HT-Kühlwasser erfasst. In Abbildung 3.5a ist die Wärme, die von der Brennstoffzellenanlage in den HT-Kühlwasserkreislauf abgegeben wird, dargestellt. Die zugehörigen Vor- und Rücklauftemperaturen sind in 3.5b zu sehen. Es ist erkennbar, dass die Vorlauftemperatur auf einen konstanten Wert geregelt werden soll. Bei niedriger Last reicht die abgegebene Wärme nicht aus, um diese Temperatur zu erreichen.

Abgas

Das Wasser-Methanol-Gemisch wird in einem Reaktor – Reformier genannt – in das Synthesegas aus Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Reaktionsnebenprodukten umgewandelt (Abb. 3.6a). Das Wasser des Gemisches wird nicht vollständig umgesetzt, weswegen das Synthesegas mit Wasserdampf vermischt ist. In kleinen Mengen (im ppm-Bereich) entsteht auch Kohlenstoffmonoxid und für den Fall, dass das zugeführte Methanol nicht vollständig umgesetzt wird, verbleibt auch Methanol im Synthesegas. Die Reaktion benötigt Wärme, diese wird von einem katalytischen Brenner erzeugt, wobei Restwasserstoff aus der Brennstoffzelle verbrannt wird. Die Brennstoffzelle setzt einen Teil des im Synthesegas enthaltenen Wasserstoffs um und benötigt dafür Sauerstoff aus der Umgebungsluft. In Konsequenz führt ein Brennstoffzellenmodul zwei Abgasströme: Einer entsteht durch das Kathodenabgas, er enthält ausschließlich feuchte Luft, und der andere entsteht durch den katalytischen Brenner, er enthält neben Luft auch Kohlenstoffdioxid und Wasser. Der CO-Anteil, welcher im Reformier entstanden ist, wird im katalytischen Brenner oxidiert, wie Messungen bestätigt haben [41].

Während der Untersuchung wurde der Volumenstrom des Abgases mit einem Flügelradanemometer mittig im Abgaskanal gemessen. Das Messergebnis befindet sich in Abbildung 3.6b.



(a) Interne Stoffströme eines Brennstoffzellenmoduls. Eckige Klammern weisen auf veränderliche Stoffmengenanteile hin. (b) Feuchter und trockener Abgasvolumenstrom für unterschiedliche Lastzustände

Abb. 3.6

Der gemessene Volumenstrom setzt sich aus dem Strom trockenen Abgases und einem Strom Wasserdampf zusammen. Die gemessene Abgaszusammensetzung bezieht sich auf den Volumenstrom des trockenen Abgases. Da das Abgas der Brennstoffzellenmodule stark mit Luft verdünnt ist, wird das Abgas wie feuchte Luft behandelt. Diese Vereinfachung ist zulässig, da bei der Untersuchung

$$\frac{R_{\text{Abgas}}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,623 \dots 0,624 \quad (3.20)$$

beträgt und so ein Fehler kleiner 0,5 % gegenüber dem Wert für Wasserdampf in trockener Luft (0,622) entsteht. Der Volumenstrom trockener Luft ist

$$\dot{V}_{\text{tLuft}} = \frac{\dot{V}_{\text{fLuft}}}{1 + \frac{x}{0,622}} \quad (3.21)$$

und kann aus dem Volumenstrom feuchter Luft berechnet werden, wenn die Wasserbeladung

$$x = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{tLuft}}} \quad (3.22)$$

bekannt ist. Die Wasserbeladung wurde mit einem Feuchtigkeitsmessgerät bestimmt, welches für die Messung im Abgaskanal angebracht worden ist.

Die zweite Spalte in der Tabelle 3.3 zeigt den so ermittelten spezifischen Massenstrom trockenen Abgases sM_{tAbgas} :

$$sM_{\text{tAbgas}} = \frac{\dot{m}_{\text{O}_2} + \dot{m}_{\text{N}_2} + \dot{m}_{\text{CO}} + \dot{m}_{\text{CO}_2}}{P_{\text{Netz}}^{\text{el}}} \quad (3.23)$$

Es zeigt sich, dass dieses Verhältnis mit steigender Last wegen des sinkenden Luftüberschusses abfällt.

Die dritte Spalte in der Tabelle 3.3 zeigt den für diese Betriebszustände berechneten spezifischen Wassergehalt des Abgases. Das Wasser entsteht durch Reformierung, Brennstoffzellenreaktion und katalytische Verbrennung von Restwasserstoff:

$$sM_{\text{H}_2\text{O},\text{Abgas}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Ref}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{FC}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Bur}}}{P_{\text{Netz}}^{\text{el}}}. \quad (3.24)$$

Wassereinträge durch die lokale Luftfeuchtigkeit werden dabei nicht berücksichtigt.

Die vierte Spalte in der Tabelle 3.3 zeigt die aus der Messung berechnete Kohlenstoffdioxid-Produktionsrate:

$$sM_{\text{CO}_2,\text{Abgas}} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}}{P_{\text{Netz}}^{\text{el}}}. \quad (3.25)$$

Für die untersuchte Brennstoffzellenanlage wird eine CO_2 -Produktionsrate von 665 g/kWh bei Teillast und 582 g/kWh bei 85 % Last gemessen. Moderne Dieselmotoren, die mit Schweröl betrieben werden, haben unter guten Betriebsbedingungen einen spezifischen Kraftstoffverbrauch von $sKv = 195$ g/kWh. Die spezifische CO_2 -Produktionsrate pro Masseneinheit Schweröl ist gleich 3,15 kg/kg [42]. Somit hat der betrachtete Dieselmotor eine spezifische CO_2 -Produktionsrate von 614 g/kWh, ein Wert, der größenordnungsmäßig gleich dem der untersuchten Brennstoffzellenanlage ist.

Tab. 3.3: Spezifische Massenströme

Last	sM_{tAbgas}	$sM_{\text{H}_2\text{O},\text{Abgas}}$	$sM_{\text{CO}_2,\text{Abgas}}$
38 %	75 kg/kWh	1,1 kg/kWh	0,665 kg/kWh
50 %	56 kg/kWh	1,0 kg/kWh	0,628 kg/kWh
75 %	38 kg/kWh	1,1 kg/kWh	0,559 kg/kWh
85 %	34 kg/kWh	1,1 kg/kWh	0,582 kg/kWh

Im Folgenden wird ein Vergleich mit einem Massenstrommodell für ein HT-PEM-Brennstoffzellenmodul geführt, um einen Überblick für theoretisch bestmögliche Massenströme zu erhalten. Dazu werden mehrere Überschussverhältnisse eingeführt. Der Sauerstoffüberschuss ist

$$\lambda_{\text{O}_2} = \frac{\dot{m}_{\text{O}_2}^{\text{ein}}}{\dot{m}_{\text{O}_2}^{\text{ver}}}, \quad (3.26)$$

wobei der verbrauchte Sauerstoff in der Brennstoffzelle (Index Bz) proportional zum elektrischen Strom und der verbrauchte Sauerstoff im katalytischen Brenner (Index kB) proportional zum überschüssigen Wasserstoff ist, der die Brennstoffzelle verlässt. Der Wasserstoffüberschuss in der Brennstoffzelle ist

$$\lambda_{\text{H}_2,\text{Bz}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2}^{\text{ein}}}{\dot{m}_{\text{H}_2}^{\text{ver}}}. \quad (3.27)$$

Der verbrauchte Wasserstoff ist ebenfalls proportional zum elektrischen Strom.

Ein einzelnes Brennstoffzellenmodul besitzt Durchflussraten entsprechend der Tabelle 3.4, wenn folgende Annahmen getroffen werden:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{O}_2,\text{Bz}} &= 2,5 \\ \lambda_{\text{H}_2,\text{Bz}} &= 1,35 \\ \lambda_{\text{O}_2,\text{kB}} &= 10,0 \\ \vartheta_{\text{Ref}} &= 275 \text{ }^\circ\text{C}.\end{aligned}$$

Die Berechnung setzt trockene Luft an der Zuführung voraus. Bei den Überschussverhältnissen der Brennstoffzelle ($\lambda_{\text{O}_2,\text{Bz}}$ und $\lambda_{\text{H}_2,\text{Bz}}$) handelt es sich um typische Literaturwerte [43]. Der Brenner wird mit großem Luftüberschuss betrieben. Typische Werte liegen nach Herstellerangabe bei $3 \leq \lambda_{\text{O}_2,\text{kB}} \leq 10$. Durch die Wahl des oberen Wertes ($\lambda_{\text{O}_2,\text{kB}} = 10$) wird eine Vergleichbarkeit zum Messwert von sM_{tAbgas} hergestellt.

In der Berechnung (Tab. 3.4) findet man für ein zu 85 % belastetes Brennstoffzellenmodul einen Abgasmassenstrom von 15,62 g/s. Ohne Wasseranteil reduziert er sich auf 14,59 g/s. Das Brennstoffzellenmodul liefert bei dieser Last (Tab. 3.2) eine Netzleistung von 3,47 kW. Der spezifische Abgasmassenstrom beträgt dann nur noch

$$sM_{\text{tAbgas}} = \frac{52,52 \text{ kg/h}}{3,47 \text{ kW}} = 15,14 \frac{\text{kg}}{\text{kW h}}.$$

Das bedeutet, dass der bei 85 % Last gemessene spezifische Massenstrom $sM_{\text{tAbgas}} = 34 \text{ kg/kWh}$ auf eine hohe Kühlluft rate durch das Modul zurückzuführen ist und nicht auf prozessnotwendige Luft. Die Entwurfsempfehlung sieht für Dieselmotoren eine Luftversorgung auf Schiffen von 14 kg/kWh vor. Es zeigt sich, dass der Luftbedarf bei beiden Technologien vergleichbar ist, wenn keine zusätzliche Kühlluft durch ein Brennstoffzellenmodul geführt wird.

Tab. 3.4: Berechnete Massenströme für ein Brennstoffzellenmodul

Last	in %	38	50	75	85
Strom	in A	23,0	30,9	49,0	57,2
$\dot{m}_{\text{Luft}}^{\text{ein}}$	in g s ⁻¹	5,89	7,92	12,55	14,65
$\dot{m}_{\text{Ss}}^{\text{ein}}$	in g s ⁻¹	0,39	0,52	0,83	0,97
$\dot{m}_{\text{Luft}}^{\text{aus}}$	in g s ⁻¹	5,58	7,50	11,90	13,89
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aus}}$	in g s ⁻¹	0,42	0,56	0,89	1,03
$\dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{aus}}$	in g s ⁻¹	0,00	0,00	0,00	0,00
$\dot{m}_{\text{CO}}^{\text{aus}}$	in g s ⁻¹	0,01	0,02	0,02	0,03
$\dot{m}_{\text{CO}_2}^{\text{aus}}$	in g s ⁻¹	0,27	0,36	0,57	0,67

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchte Brennstoffzellenanlage mit großem Luftüberschuss betrieben wird. Dieser ist notwendig, um innen liegende Komponenten zu kühlen und um einen Teil der Abwärme aus dem Modul abzuführen. Der Hersteller bestätigt das und erklärt, dass sich die Überschussverhältnisse während des Betriebes ändern. Somit ändert sich zum einen der Luftdurchsatz, zum anderen aber auch die Aufteilung der Abwärme in Bezug auf das Medium, in dem sie sich befindet. Ausgehend von einer theoretischen Betrachtung zeigt sich, dass der spezifische Abgasvolumenstrom auf Werte um 15 kg/kWh reduziert werden kann, ohne dass sinnvolle Überschussverhältnisse für ein Brennstoffzellenmodul unterschritten werden müssen.

Der Luftnebenstrom verdünnt und kühlt das Abgas der Brennstoffzellenanlage. Die gemessenen Stoffmengenanteile von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid zeigen nicht das eigentliche Verhalten des Prozesses. Die gemessenen Werte zeigen Abbildung 3.7a und 3.7b. Der gemessene Stoffmengenanteil Kohlenstoffmonoxid im Abgas ist null, weswegen auf eine Darstellung verzichtet wird. Es ist anzunehmen, dass der katalytische Brenner Kohlenstoffmonoxid in Verbindung mit Luftsauerstoff zu Kohlenstoffdioxid umsetzt. Die maximal erlaubte Arbeitsplatzkonzentrationen beträgt für Kohlenstoffmonoxid 30 ppm. Bei einer Brennstoffzellenanlage, die im Labor der TUHH betrieben wird, sind vergleichbar niedrige CO-Stoffmengen (< 10 ppm) gemessen worden.

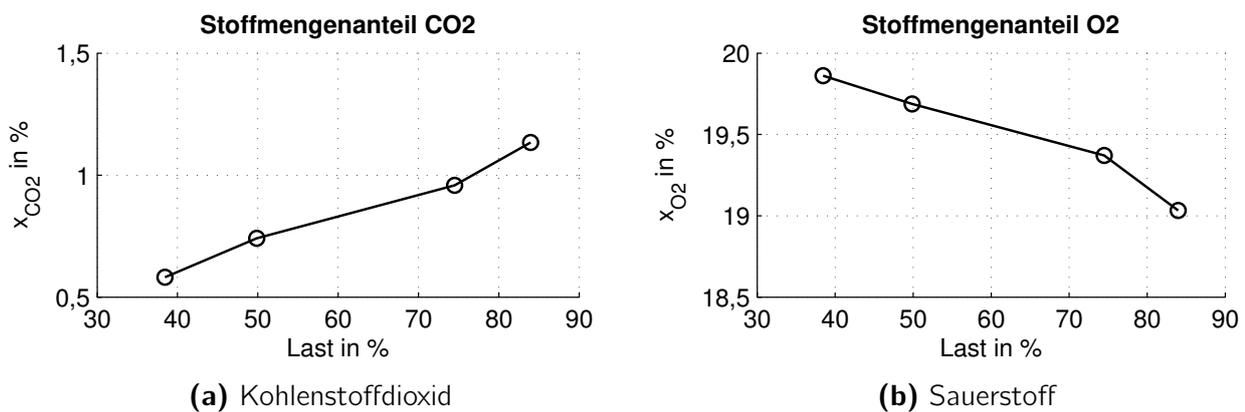


Abb. 3.7: Stoffmengenanteile im trockenen Abgasstrom.

Um vergleichbare Stoffmengenanteile im Abgas zu erzielen, wurden folgende Parameter ermittelt:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{O}_2, \text{Bz}} &= 10,0 \\ \lambda_{\text{H}_2, \text{Bz}} &= 1,35 \\ \lambda_{\text{O}_2, \text{kB}} &= 10,0 \\ \vartheta_{\text{Ref}} &= 275 \text{ }^\circ\text{C}.\end{aligned}$$

Wird der Zellstapel mit einem Luftüberschuss $\lambda_{\text{O}_2, \text{Bz}} = 10,0$ betrieben, ergeben sich vergleichbare CO₂- und O₂-Stoffmengenanteile in der Simulation.

Nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe wurden im Abgas nicht detektiert, da diese im katalytischen Brenner verbrannt werden. Während der Messung wurden kleinste Kohlenwasserstoffmengenanteile detektiert und zwar immer dann, wenn der interne Tank eines Brennstoffzellenmodul aufgefüllt wurde. Jeder interne Tank hat eine Belüftung, so dass Kohlenwasserstoffspuren in das Anlagenabgas gelangen. Der maximale Stoffmengenanteil war stets kleiner als 5 ppm. Da die untere Explosionsgrenze von Methanol und Luft 6000 ppm beträgt, ist keine Explosionsgefahr gegeben.

3.3 Energiebilanz

Abbildung 3.8 zeigt Sankeydiagramme, in denen alle gemessenen Leistungsanteile entsprechend Abbildung 3.2 dargestellt sind.

Zugeführte Leistungen sind die chemische Energie des Speisestroms (Gl. 3.17 und 3.19) und die Leistung für den elektrischen Hilfsbetrieb (Gl. 3.2). Die abgeführten Leistungsanteile setzen sich aus erwärmtem Abgas, erwärmtem Kühlwasser und der elektrischen Leistung für das Drehstromnetz zusammen. Die Abwärme der DC/DC-Wandler und des Pumpenmotors wirken auf die Abgasenthalpie ein, da diese Energiewandler im Inneren des Schaltschranks positioniert sind. Im Sankeydiagramm wird deshalb nur die Verlustleistung des DC/AC-Wechselrichters, dessen Abwärme an die Umgebung abgegeben wird, berechnet. In den Abbildungen wird der Wirkungsgrad entgegen Gleichung (3.14) über

$$\eta_{\text{Bza}}^{\text{el}} = \frac{P_{\text{Bza}}^{\text{el}}}{\dot{m}_{\text{Ss}} H_{\text{i,Ss}} + P_{\text{Hilfsbetrieb}}^{\text{el}}}$$

berechnet, weswegen sich Abweichungen gegenüber Tabelle 3.2 ergeben.

In der Abbildung sind die durch Messfehler entstehenden Differenzen in der Leistungsbilanz der Variable \dot{Q}_{Abgas} zugerechnet. Der Residualwert liegt im Bereich von -3% bis $+3\%$. Ursache hierfür können Fehler bei der Abgastemperaturmessung sein. Diese wurde im inneren des Containers auf der Oberfläche des Abgasrohrs gemessen. In der Zeitreihe ist die Temperatur nur bei niedrigen Lastfällen konstant (Messzeit > 30 h). Für hohe Lasten ist der Wert instationär. Die Berechnung der Abgasenthalpie berücksichtigt die Temperaturänderung zwischen Einlass und Auslass, so wie die Änderung der Feuchte. Abbildung 3.9b zeigt die Abgastemperaturen für unterschiedliche Lastverhältnisse. Der Energiegehalt des Abgases kann bei der Brennstoffzellenanlage genutzt werden, indem der Abgaswärmeübertrager verwendet wird. In dieser Untersuchung wurde darauf verzichtet, um eine vorzeitige Kondensation des Wassergehalts im Abgas zu verhindern.

Mit zunehmender Last wird mehr und mehr Abwärme an das Kühlwasser übertragen. So ändert sich der Anteil von $6,6\%$ auf 32% zwischen den Zuständen 38% und 85% Last.

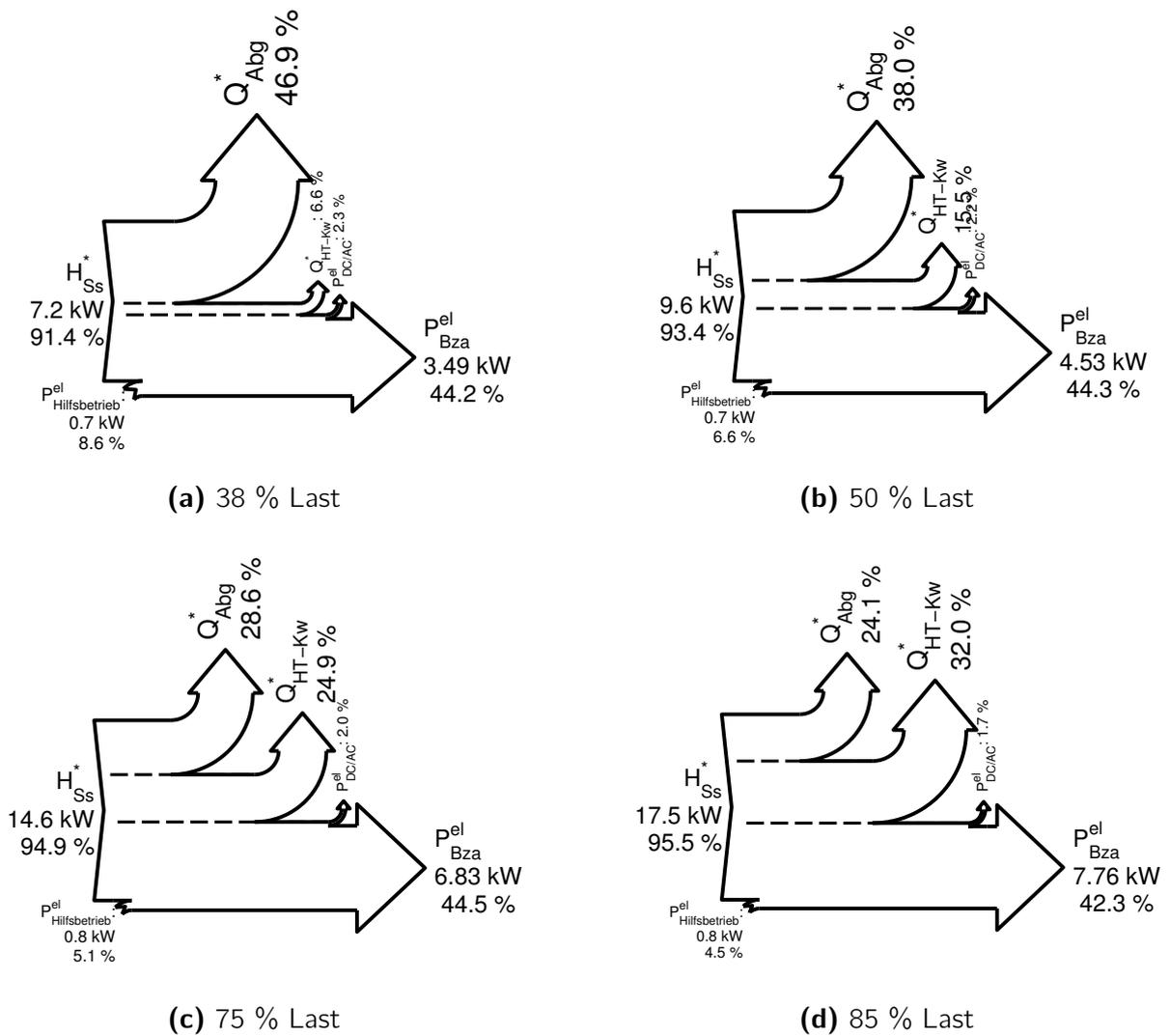


Abb. 3.8: Sankeydiagramme

In Abbildung 3.9a ist die elektrische Leistungsabgabe eines einzelnen Brennstoffzellenmoduls dargestellt. Es zeigt sich, dass die Leistungsabgabe linear zum elektrischen Strom ansteigt. Das bedeutet, dass die als Polarisationkurve bezeichnete Arbeitskennlinie der betrachteten Brennstoffzellenanlage linear verläuft. In der Abbildung sind auch die reversible Zellstapelleistung

$$P_{Zsp}^{el,rev} = I U_{Zelle}^{rev} N \quad (3.28)$$

und die gemessene Zellstapelleistung

$$P_{Zsp}^{el} = I U_{Zsp} \quad (3.29)$$

abgebildet. Die Differenz beider Leistungen entspricht der Abwärmeproduktion im Zellstapel

$$\dot{Q}_{Zsp}^{Abw} = P_{Zsp}^{el,rev} - P_{Zsp}^{el} \quad (3.30)$$

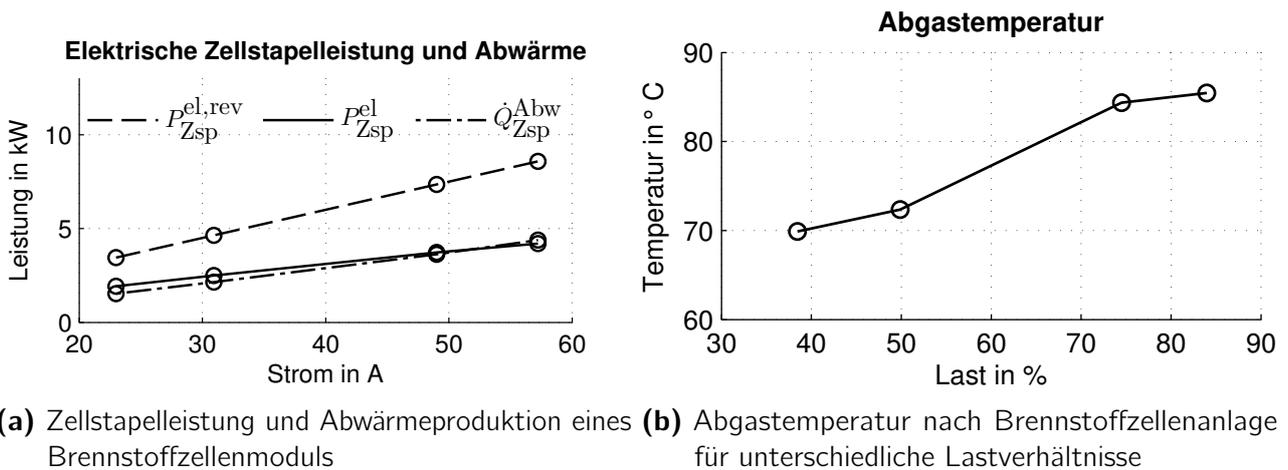


Abb. 3.9

3.4 Lastaufschaltvermögen

Das dynamische Verhalten der Brennstoffzellenanlage ist durch die Einhaltung des Überschussverhältnisses für Wasserstoff $\lambda_{H_2,FC}$ vorgegeben. Unter keinen Umständen darf die Brennstoffzelle mit Wasserstoffmangel betrieben werden. Zum einen ist immer ein Restwasserstoffgehalt im Anodenabgas vorzuhalten, um den Brenner mit Energie zu versorgen, zum anderen würde ein Wasserstoffmangel zur Kohlenstoffkorrosion führen. Dann wird das Zellstapelträgermaterial Kohlenstoff oxidiert, um Protonen für die Reaktion bereitzustellen. In Folge kann es zum Abtrag von Katalysatormaterial kommen, was die Leistungsfähigkeit des Zellstapels irreversibel verringert [44].

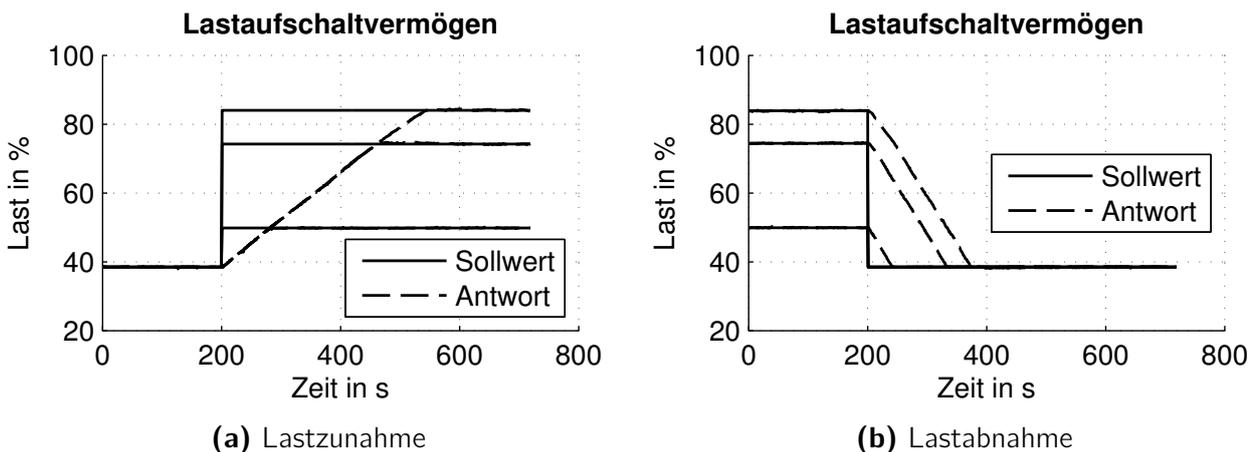


Abb. 3.10: Gemessenes Lastaufschaltvermögen der Pilot-Brennstoffzellenanlage

Solange der Wasserstoffüberschuss gewährleistet ist, kann der Zellstapel wechselnde Belastungen in gewissem Umfang vertragen. Das Regelkonzept für eine Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle ist deshalb folgendermaßen üblich: Der Wasserstoff wird überschüssig und proportional zum

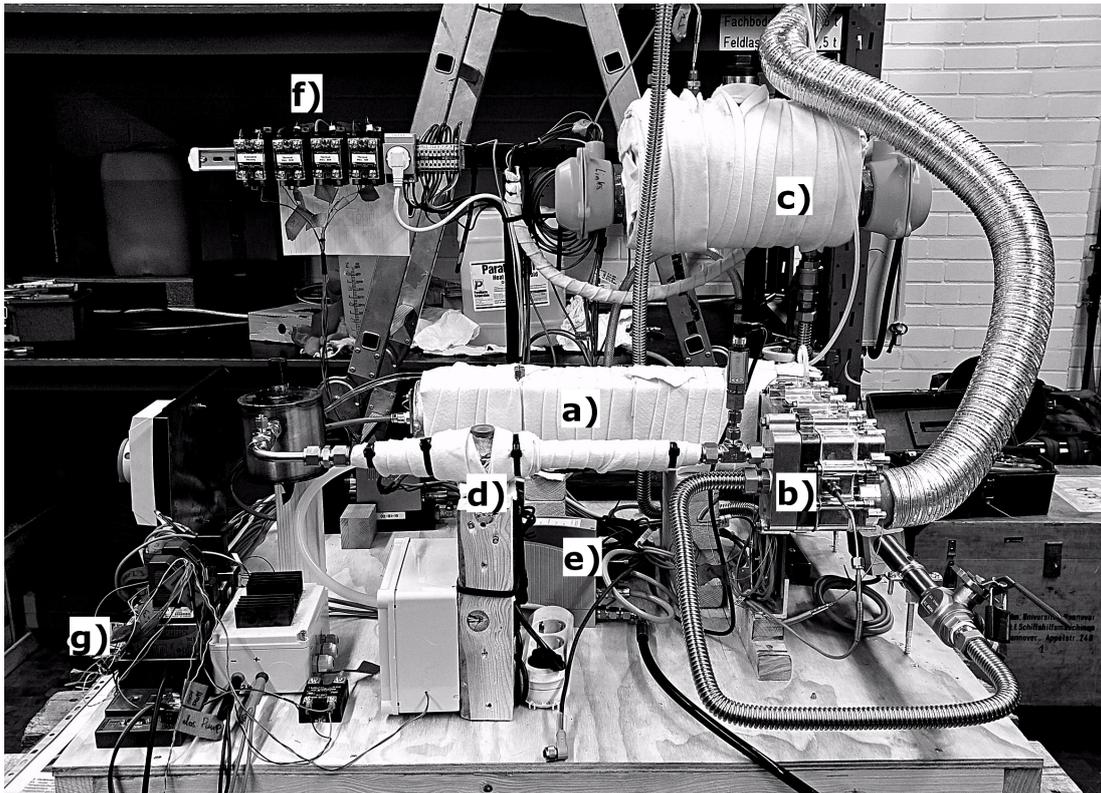
produzierten Strom eingespeist. Stromänderungsraten können damit ohne Degradationsrisiko realisiert werden. Bei der HT-PEM-Technologie lässt sich ein derartiges Konzept wegen der Trägheit des Reformers nicht ohne weiteres umsetzen.

Die Abbildungen 3.10a und 3.10b zeigen Sprungfunktionen für den Wechsel von einem Lastwert zum anderen mit dem zugehörigen Antwortsignal. Es ist deutlich zu erkennen, dass, wie zu erwarten, das Lastaufschaltvermögen (Gl. 2.3) für gleichgerichtete Änderungen unabhängig von der Höhe des Sollwertsprunges ist. Die Änderungsrate ist für Lastzu- und abnahme unterschiedlich. Aus den Diagrammen kann entnommen werden:

$$\begin{aligned}L^\uparrow &= 7,9 \frac{\%}{\text{min}} \\L^\downarrow &= -16,8 \frac{\%}{\text{min}}.\end{aligned}\tag{3.31}$$

Das beobachtete Verhalten wird durch einen Steigungsbegrenzer in der Regelung vorgegeben. Somit beschreibt das beobachtete Verhalten nicht die Leistungsfähigkeit der Anlage. Bei zunehmender Last wird sichergestellt, dass ausreichend Wasserstoff in den Zellstapel gelangt, darum ist der Wert kleiner als für eine Lastverminderung. Bei abnehmender Last wird sichergestellt, dass der erhöhte Restwasserstoff im Brenner umgesetzt wird.

4 Messtechnische Untersuchung eines Methanolreformers



Legende:

- a) Reaktor mit Rauchgaswärmeübertrager und Brenner
- b) Verdampferereinheit mit Thermalölvorlauf und Abgasleitung
- c) Thermalöltank mit Heizelementen
- d) beheizte Messstrecke zur Aufnahme des Flügelradanemometers
- e) Massenstromsteuergeräte für Luft und Wasserstoff
- f) Schaltrelais für Heizungen
- g) Kleinrechner mit I/O-Schnittstelle

Abb. 4.1: Versuchsaufbau des Methanolreformers während der Ausrüstung

Aus der vorangegangenen Untersuchung wurde ersichtlich, dass das Lastaufschaltvermögen der Brennstoffzellenanlage durch die Steuerung bestimmt ist. Die Beschränkung (Abb. 3.10) stellt quasistationäre Betriebszustände der Brennstoffzellenanlage sicher, so dass Ausgleichsvorgänge zu keinem Zeitpunkt einen Wasserstoffmangel für die Brennstoffzelle bedeuten. Im Folgenden wird

der Methanolreformer eines Brennstoffzellenmoduls messtechnisch untersucht. Darauf aufbauend wird das thermische, stoffliche und fluidmechanische Verhalten des Apparats auf Basis der Ergebnisse modelliert und simuliert, mit dem Ziel, die maximal möglichen Laständerungsraten sowie die begrenzenden Systembereiche beurteilen zu können.

Abbildung 4.1 zeigt den Versuchsaufbau. Zentral im Bild ist der Reformer angeordnet, wobei es sich beim isolierten Bauteil um den Reaktor a) mit Rauchgaswärmeübertrager und Brenner handelt. Rechts davon ist die Wärmeübertragereinheit des Verdampfers b) angeschlossen. Diese wird u. a. mit Thermalöl versorgt, welches in einem externen Tank c) auf konstanter Temperatur gehalten wird. Der Synthesegasaustritt mündet in einer Messstrecke d), in der ein Flügelradanemometer (nicht eingesetzt) die aktuelle Strömungsgeschwindigkeit erfasst. Wasserstoff und Luft werden dem Brenner über Massenstromsteuergeräte e) zugeführt. Heizungen des Tanks und der Brennerbaugruppe (Vorwärmung auf 200 °C mit 2 x 40 W) werden über Schaltrelais f) von einem Kleinrechner g), der auch zur Steuerung, Regelung und Datenaufzeichnung verwendet wird, angesteuert. 16 Temperatursensoren messen Fluid- und Bauteiltemperaturen.

4.1 Chemische Reaktionen und Energiebedarf

Der Methanolreformer produziert wasserstoffreiches Synthesegas. Dem Reformierungsprozess wird Wasser und Methanol in festem S/C -Verhältnis (Gl. 3.15) zugeführt. Es stellt sich die Frage, mit welchem Mischungsverhältnis der bestmögliche Wirkungsgrad erzielt wird, denn eine Änderung des S/C -Verhältnisses beeinflusst sowohl die Massen- als auch die Energiebilanz des gesamten Reformierungsprozesses. Typischerweise werden Methanolreformer überstöchiometrisch mit Wasser betrieben, so dass eine vollständige Umwandlung des Methanols gewährleistet ist.

Thermodynamisches Gleichgewicht

Die zu erwartende Synthesegaszusammensetzung wird mit Hilfe der Gleichungen eines Gleichgewichtsreaktors berechnet. Die Methode sagt ein Gasgemisch \mathbf{n} bei einer Temperatur T vorher, in der die Gesamtenergie aller beteiligten Reinstoffe im Minimalzustand ist. Auf diese Weise ist es nicht notwendig, die Reaktionsmechanismen explizit zu formulieren. Die Methode [45–49] liefert keine Aussage, ob die vorhergesagte Verteilung \mathbf{n} in einem realen Reaktor mit endlicher Verweilzeit erreicht wird, sie zeigt aber auf, bei welcher Temperatur die größtmögliche Wasserstoffausbeute möglich ist. Die initiale Zusammensetzung des Gasgemisches \mathbf{n}^0 besteht aus Wasser (H_2O) und Methanol (CH_3OH). Die finale Zusammensetzung des Gasgemisches \mathbf{n} kann alle chemische Verbindungen beinhalten, die sich über stöchiometrische Beziehungen aus den Reinstoffen des initialen Gemisches ergeben. Die Element-Spezies-Matrix **ESM** beschreibt alle im

Reaktionsmechanismus möglichen chemischen Verbindungen (Spezien):

$$\underline{ESM} = \begin{matrix} & \text{CH}_3\text{OH} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{H}_2 \\ \begin{matrix} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (4.1)$$

Die freie Enthalpie des reagierenden Systems ist im thermodynamischen Gleichgewicht minimal:

$$\min_{n_i} : F = \sum_{i=1} n_i \left(\frac{G_i^0}{R T} + \ln \frac{n_i p}{\sum n_i p^0} \right), \quad (4.2)$$

Mit der Stoffbilanz als Nebenbedingung

$$\mathbf{n}^0 = \underline{ESM} \cdot \mathbf{n} \quad (4.3)$$

kann daraus für jede Temperatur und jede Zusammensetzung des initialen Gemisches

$$\mathbf{n}^{0T} = [n_C^0, n_H^0, n_O^0] \quad (4.4)$$

die finale Gaszusammensetzung

$$\mathbf{n}^T = [n_{\text{CH}_3\text{OH}}, n_{\text{H}_2\text{O}}, n_{\text{CO}}, n_{\text{CO}_2}, n_{\text{H}_2}] \quad (4.5)$$

ermittelt werden. Die temperaturabhängige freie Enthalpie der chemischen Verbindungen G_i^0 wird mit Hilfe der NASA-Glenn-Koeffizienten [50] bestimmt.

Die resultierenden Stoffmengenanteile

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (4.6)$$

sind in den Abbildungen 4.2a bis 4.2e über einen Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C und für ein S/C-Verhältnis von 0 bis 3 angegeben. Da dem Reaktor die Edukte mit unveränderlichem Mischungsverhältnis zugeführt werden, ist der Verlauf der Stoffmengenanteile x_i entlang eines konstanten S/C Verhältnisses von Interesse. Für den Ausgangsstoff Methanol (Abb. 4.2a) zeigt sich, dass mit Überschreiten von $S/C > 1,5$ ein nahezu vollständiger Umsatz mit weniger als 0,1 % Methanol im Synthesegas bereits ab niedrigeren Temperaturen realisiert wird.

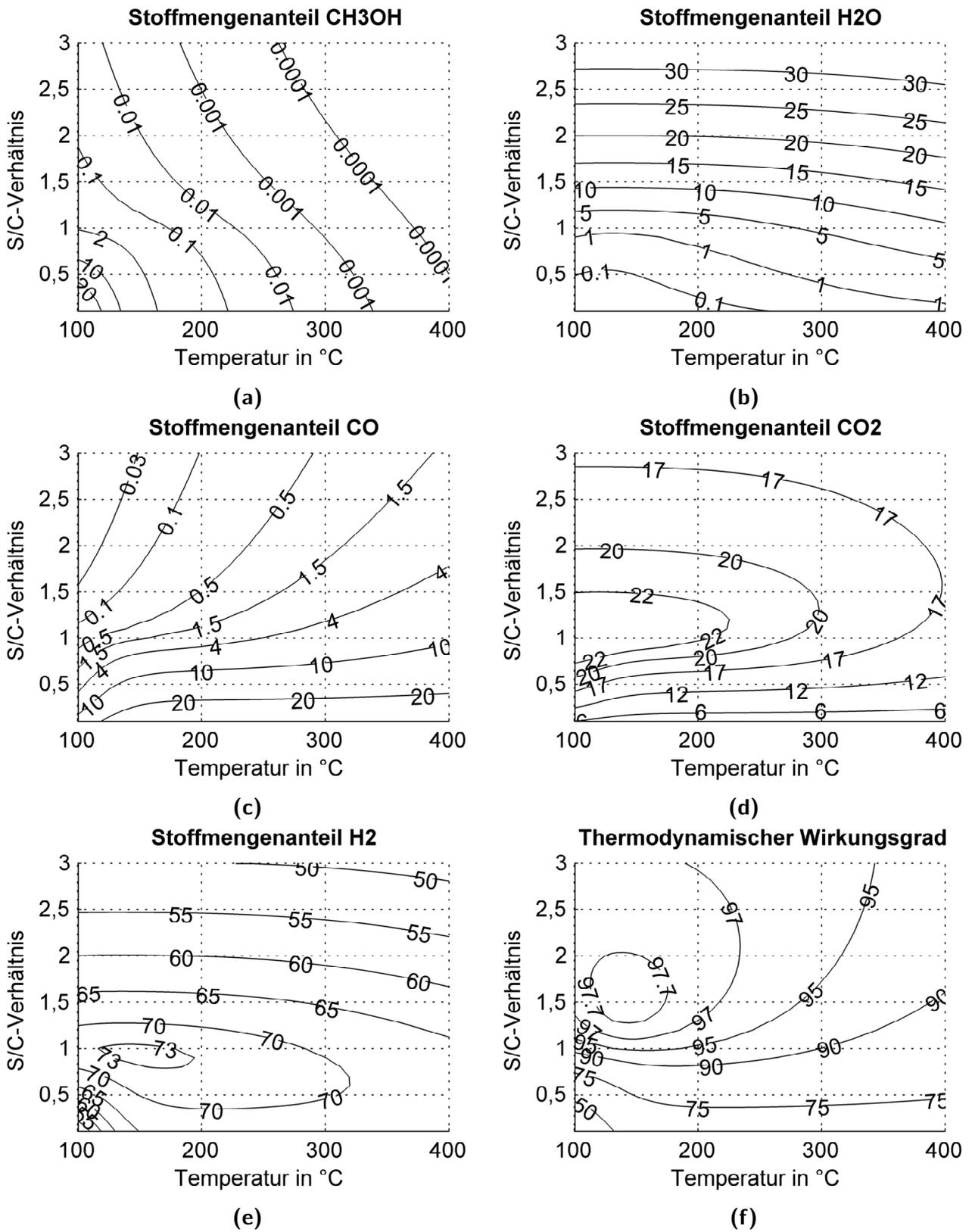


Abb. 4.2: (a) bis (e): berechnete Stoffmengenanteile in %
 (f): Wirkungsgrad der Methanolreformierung in %

Der Ausgangsstoff Wasser (Abb. 4.2b) ändert sich fast ausschließlich in Abhängigkeit des S/C -Verhältnisses und weniger in Abhängigkeit der Temperatur. Für ein konstantes S/C -Verhältnis wird der Wasser-Stoffmengenanteil unabhängig von der Reaktor-Temperatur sein.

Aus Abbildung 4.2c geht hervor das, dass das S/C -Verhältnis einen großen Einfluss auf den Kohlenstoffmonoxid-Anteil im Synthesegas hat. Wird Wasser unterstöchiometrisch ($S/C < 1$) zugeführt, läuft nicht nur die favorisierte Dampfreformierung von Methanol ab, sondern es kommt zur Methanolzersetzung, bei der große Mengen Kohlenstoffmonoxid freigesetzt werden. Das resultiert in einem Kohlenstoffmonoxid-Stoffmengenanteil von bis über 20 %, sobald $S/C < 0,4$ ist. Mit überstöchiometrischer Zufuhr von Wasser ($S/C > 1$) nimmt der Stoffmengenanteil des Kohlenstoffmonoxids mit der Temperatur zu.

Kohlenstoffdioxid ändert sich in geringem Umfang und macht etwa 20 % der Gaszusammensetzung aus, wie Abbildung 4.2d zeigt. Lediglich bei stark unterstöchiometrischer Wasserzufuhr ($S/C < 0,5$) fällt der Anteil auf etwa 10 % ab.

Der Stoffmengenanteil des Wasserstoffs geht aus Abbildung 4.2e hervor. Es zeigt sich, dass konstante Wasserstoffanteile weitgehend unabhängig von der Reaktor-Temperatur bereitgestellt werden.

Die Brennstoffzelle wandelt nur den im Synthesegas vorhandenen Wasserstoff zu Strom um. Der leistungsmäßige Ertrag durch die Wasserstoffproduktion entspricht dem Wasserstoffmassenstrom multipliziert mit seinem Heizwert. Für die Berechnung des Wirkungsgrades wird folgender Prozessverlauf angesetzt:

1. Erwärmung des flüssigen Speisestroms von Umgebungstemperatur und Verdampfung.
2. Überhitzen des gasförmigen Gemisches bis auf Reaktortemperatur.
3. Isotherme Reaktion bis zur Gleichgewichtszusammensetzung.
4. Wärmerückgewinnung aus dem Reformat zur Bereitstellung eines Teils der Verdampfungswärme durch Abkühlung auf 85 °C ohne Kondensation.

Der Aufwand des Umwandlungsverfahrens

$$\eta_{\text{Prozess}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot H_{i,\text{H}_2}}{\dot{m}_{\text{Ss}} \cdot H_{i,\text{Ss}} + \sum \Delta \dot{H} + \sum \Delta \dot{H}_{\text{f} \rightarrow \text{g}} + \sum \Delta_R \dot{H}} \quad (4.7)$$

ist neben dem zugeführten Speisestrom durch die zur Temperaturerhöhung $\sum \Delta \dot{H}$ und zum Phasenwechsel $\sum \Delta \dot{H}_{\text{f} \rightarrow \text{g}}$ notwendigen Enthalpieänderungen des Wassers und des Methanols sowie durch die Reaktionsenthalpie $\sum \Delta_R \dot{H}$ gegeben. Der Heizwert des Speisestroms

$$\dot{m}_{\text{Ss}} \cdot H_{i,\text{Ss}} = \dot{m}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{i,\text{CH}_3\text{OH}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta_v h_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.8)$$

ist der Heizwert des Methanols abzüglich der Verdampfungsenthalpie des Wassers ($\Delta_v h_{\text{H}_2\text{O}} < 0$). Dissipative Verluste werden an dieser Stelle vernachlässigt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2f angegeben.

Tab. 4.1: Einfluss des Mischungsverhältnisses und der Reaktionstemperatur auf die Synthesegaszusammensetzung

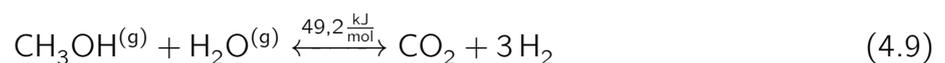
Ziel	S/C	Temperatur
viel H ₂	um 1	um 150 °C
wenig CO	groß	klein
viel CH ₃ OH	groß	hoch
hohes η	groß	klein

Der Wirkungsgradverlauf weist ein ausgeprägtes Maximum oberhalb des Mischungsverhältnisses $S/C > 1$ auf. Dabei werden Wirkungsgrade größer 95 % erzielt. Mit steigender Temperatur sinkt der Wirkungsgrad, da auch die Wasserstoffausbeute mit steigender Temperatur abfällt. Der Einfluss der Brennstoffzusammensetzung wirkt sich bei unterstöchiometrischer Wasserzufuhr negativ auf den Wirkungsgradverlauf aus. Wegen der energieintensiven Methanolzerlegung fällt der Wirkungsgrad auf 75 % bei $S/C = 0,5$ und für Temperaturen unter 150 °C noch weiter ab.

Die verschiedenen Ziele des Prozesses (Tab. 4.1) sind nicht mit den gleichen Prozessparametern zu erreichen. Mit den Betriebsparametern $S/C = 1,5$ und $\vartheta = 150\text{ °C} \dots 300\text{ °C}$ kann ein ausgewogener Kompromiss zwischen den Zielen erreicht werden. Für die messtechnische Untersuchung wird dieses Mischungsverhältnis gewählt.

Stöchiometrische Beschreibung

Ein realer Reaktor liefert nicht zwingend den oben beschriebenen Gleichgewichtszustand. Mit Hilfe einer stöchiometrischen Beschreibung des Reaktionsfortschritts kann jeder Zwischenzustand beschrieben werden. Im Reaktor finden meist überwiegend die Dampfreformierung, die Methanolzerlegung und die Wassergas-Shift Reaktion statt:



Dafür kann ein Set an Schlüsselkomponenten festgelegt werden, das den gesamten Reaktionsmechanismus beschreibt [46, 48]. In diesem Fall werden CH₃OH und H₂O gewählt. Die Anzahl der

Schlüsselkomponenten hängt von der Anzahl der vorhandenen Spezies und ihrer Elemente ab. Mit der Element-Spezies-Matrix (4.1) ergibt sich:

$$n_{Sk} = n_{Spezies} - \text{rang}(\underline{ESM}). \quad (4.12)$$

Die Stöchiometrie-Matrix

$$\underline{\nu} = \begin{matrix} & \text{CH}_3\text{OH} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{H}_2 \\ \text{I} & \left(\begin{matrix} -1 & -1 & 0 & 1 & 3 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{matrix} \right) \end{matrix} \quad (4.13)$$

trägt die Information über die Anzahl zugrunde liegender Schlüsselreaktionen. Damit die Atom-bilanz erfüllt werden kann, muss die Anzahl der Schlüsselreaktionen (n_{Sr}) gleich der Anzahl der Schlüsselkomponenten (n_{Sk}) sein. Der genannte Reaktionsmechanismus besteht aus 3 Re-aktionen, doch $\text{rang}(\underline{\nu}) = 2$. Das bedeutet, dass eine der Reaktionen linear von den beiden anderen abhängig ist und vernachlässigt werden darf. Wird der Gauss-Jordan Algorithmus auf die Stöchiometrie-Matrix $\underline{\nu}$ angewendet führt das zum Ausdruck

$$\underline{\nu} = \begin{matrix} & \text{CH}_3\text{OH} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{H}_2 \\ \text{I} & \left(\begin{matrix} 1 & 0 & -1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right), \\ \text{III} & \end{matrix}$$

in dem die dritte Zeile lauter Nulleinträge aufweist, wodurch die Wassergas-Shift-Reaktion als unabhängig von den beiden anderen Reaktionen festgelegt wird. Um die Umsatzvariable ξ_i jeder Schlüsselreaktion zu bestimmen, wird der Umsatz

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i}{\dot{n}_i^0} \quad (4.14)$$

jeder Schlüsselkomponente definiert. Darin werden zuströmende Spezies mit \dot{n}_i^0 und ausströ-mende mit \dot{n}_i bezeichnet. Die Molenänderung zwischen Ein- und Ausgang im reagierenden System

$$\Delta \dot{n}_i = \dot{n}_i - \dot{n}_i^0 = \sum_{j=1}^{n_{Sr}} \nu_{i,j} \cdot \xi_j \quad (4.15)$$

wird mit der Stöchiometrie-Matrix beschrieben. In vektorieller Schreibweise ist der Molenände-rungsvektor

$$\Delta \dot{\mathbf{n}} = \underline{\nu} \cdot \boldsymbol{\xi} \quad (4.16)$$

gleich der Stöchiometrie-Matrix multipliziert mit dem Reaktionsfortschritt $\boldsymbol{\xi}$. Die Umsätze für Methanol $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und Wasser $X_{\text{H}_2\text{O}}$ werden messtechnisch quantifiziert, indem beispielsweise der nicht umgesetzte Methanolanteil im Synthesegas mit Hilfe einer Kondensat Headspace-Analyse bestimmt wird.

Sobald der Reaktionsfortschritt bekannt ist, kann die Reaktionswärme

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion}} = \sum_j \Delta_R H_j \cdot \xi_j \quad (4.17)$$

bestimmt werden. Dazu wird die Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R H_j = \sum_i \nu_{i,j} \cdot \Delta_f H_i(T) \quad (4.18)$$

entsprechend der Stöchiometrie-Matrix und der Bildungsenthalpie $\Delta_f H_i(T)$ jeder Spezies für die zugrunde liegende Reaktionstemperatur T ausgewertet.

4.2 Experimentelle Untersuchung

Abbildung 4.3 zeigt das Flusschema des Experiments und die Messgrößen. Bei dem verfahrenstechnischen Apparat handelt es sich um einen kompakten Multi-Fluid-Wärmeübertrager mit einem Reformers- (1) bis (4) und einem Verdampferabschnitt (5) bis (9). Die Darstellung zeigt, welche Volumina miteinander in Kontakt stehen und, da der verfahrenstechnische Apparat aus einem Aluminiumblock gefertigt wurde, über welche Wege Wärme durch Wärmeleitung übertragen werden kann. Zusätzlich zu den dargestellten Verbindungen befindet sich die Reaktoreinheit in Kontakt mit der Verdampfereinheit. Auf diese Weise ist es möglich, dass Wärme von den Wärmeübertragern (2), (3) und (4) konduktiv zum Wärmeübertrager (7) gelangt.

Thermalöl

Da der Reformers ohne den Zellstapel untersucht wird, muss der Wärmeeintrag der Brennstoffzelle simuliert werden. Dazu ist ein 9-l-Tank mit Thermalöl (Tetraethylenglycol) gefüllt und wird von zwei 3-kW-Heizelementen mit Wärme versorgt. Während des Betriebs wird der Ölbehälter mit einem Regler über die Heizelemente auf eine konstante Temperatur von 170 °C geregelt. Das Thermalöl wird dann, wie in der realen Anlage, dem Verdampfer zugeführt. Zur Quantifizierung der an den Verdampfer übertragenen Wärme werden sowohl die Vor- (H) als auch die Rücklauf-temperatur (J) sowie der Volumenstrom (IV) des Thermalöls gemessen.

Die Energieänderung des Öles im Öltank ist

$$m_{\text{Öl,Tank}} c_{p,\text{Öl}} \dot{\vartheta}_{\text{Öl,Tank}} = P_{\text{el}}(t) + \dot{m}_{\text{Öl}} c_{p,\text{Öl}} (\vartheta_{\text{Öl}}^{\text{ein}} - \vartheta_{\text{Öl}}^{\text{aus}}) \quad (4.19)$$

und das in den Verdampferabschnitt einströmende Öl gibt einen Wärmestrom

$$\dot{Q}_{\text{Öl}}(x, t) = \alpha A (\vartheta_{\text{Öl}}(x, t) - \vartheta_{\text{Wand}}(x, t)) \quad (4.20)$$

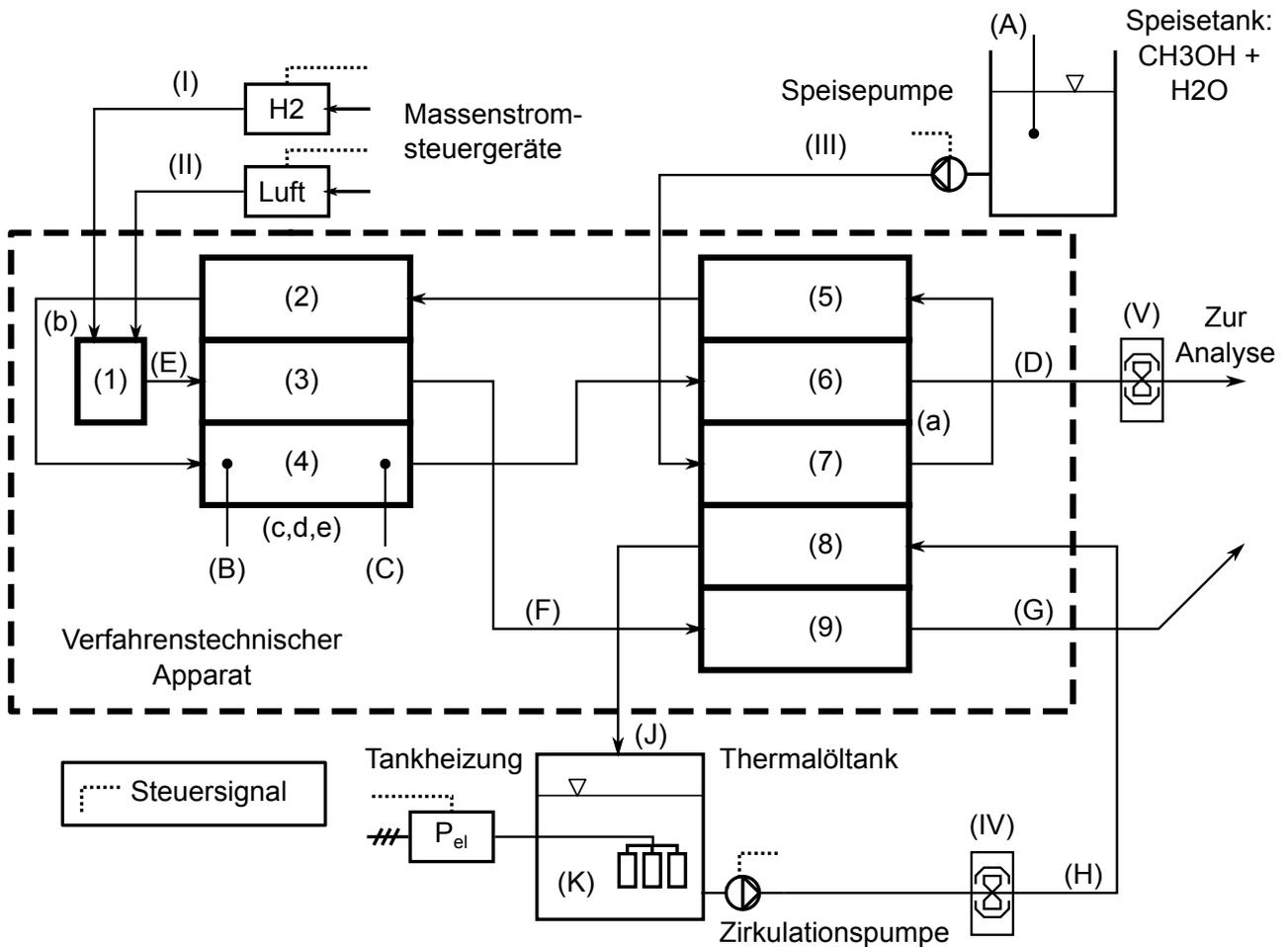


Abb. 4.3: Flussschema des Versuchsaufbaus. Römische Ziffern: Volumen- und Massenströme. Großbuchstaben: Fluidtemperaturen. Kleinbuchstaben: Oberflächentemperaturen. Zahlen: Wärmeübertrager.

an die umliegende Wand ab.

Rauchgas

Der Brenner (1) wird über Massenstromsteuergeräte (I) und (II) mit Wasserstoff und Druckluft versorgt. Die den Wärmeübertrager (2) und (4) zugeführte Wärme wird über die Differenz zwischen der Rauchgaseintrittstemperatur (E) und -austrittstemperatur (F) gemessen. Aus dem Rauchgas abgegebene Wärme zwischen (E) und (F) erhöht die Temperatur des gasförmigen Reaktorstroms in Abschnitt (2). Daher kann nicht eindeutig bestimmt werden, wie viel Wärme an den Reaktor (4) abgegeben wird.

Während des Experiments wird der Wasserstoffstrom (I) abhängig vom Speisestrom (III) eingestellt, während die Luft (II) von einem PI-Regler so geregelt wird, dass die Reaktortemperatur (B) auf

einem konstanten Wert von 225 °C gehalten wird. Die Temperatur (B) im Reaktor (4) ist für die chemische Reaktion entscheidend, weil die Synthesegaszusammensetzung temperaturabhängig ist (Abb. 4.2). Mehrere Tests wurden vorab durchgeführt, um für jeden Speisestrom (III) passende Wasserstoffströme (I) bereitstellen zu können.

Das Rauchgas tritt anschließend in den Verdampferabschnitt (5) bis (9) mit der Temperatur (F) ein und gibt dort Wärme an das Thermalöl ab. Wegen der guten thermischen Kopplung von (5) bis (9) wird die Wärme zur Verdampfung des Speisestromes (III) in (7) somit aus dem Rauchgas (9), dem Thermalöl (8) und dem Synthesegas (6) geliefert.

Die Leistungsbilanz für die Fluidmasse im Brenner (1) wird durch

$$m_{B_g} c_{p,B_g} \dot{\vartheta}_{B_g} = \dot{Q}_{B_g,VoW\ddot{a}} + \dot{m}_{B_g} c_{p,B_g} (\vartheta_{B_g}^{ein} - \vartheta_{B_g}^{aus}) \quad (4.21)$$

beschrieben. $\dot{Q}_{B_g,VoW\ddot{a}}$ ist der Wärmestrom, der durch Wärmeleitung zwischen den Volumina (1) bis (4) vor Eintritt in den katalytischen Brenner an das Brenngas abgegeben wird.

Die in der Verbrennungsreaktion frei werdende chemische Energie erhöht die Temperatur des Brenngases und es entsteht Rauchgas. Die Leistungsbilanz für die Verbrennungsreaktion lautet

$$m_{R_g} c_{p,R_g} \dot{\vartheta}_{R_g} = \dot{Q}_{Reaktion} + \dot{m}_{R_g} c_{p,R_g} (\vartheta_{R_g}^{ein} - \vartheta_{R_g}^{aus}). \quad (4.22)$$

Stromab ändert sich die Rauchgastemperatur entsprechend der Leistungsbilanz

$$m_{R_g} c_{p,R_g} \dot{\vartheta}_{R_g}(x, t) = \dot{Q}_{R_g,Wand} + \dot{m}_{R_g} c_{p,R_g} (\vartheta_{R_g}^{ein} - \vartheta_{R_g}^{aus}) \quad (4.23)$$

wegen der ein- und austretenden Enthalpieströme und durch die von den angrenzenden Wandflächen übertragenen Wärmeströme. Diese hängen von den Temperaturdifferenzen zwischen Fluid und Wand ab:

$$\dot{Q}_{R_g}(x, t) = \alpha A (\vartheta_{R_g}(x, t) - \vartheta_{Wand}(x, t)). \quad (4.24)$$

Speisestrom

Der Speisetank ist luftdicht verschlossen. Der Massenstrom (III) wird gravimetrisch erfasst, indem die Tankmasse bei jedem Lastwechsel notiert wird. Die Temperatur des Speisestroms ist gleich der Umgebungstemperatur. Bei der Förderpumpe handelt es sich um eine kurbelwellengetriebene Membranpumpe, die durch ein analoges Spannungssignal angesteuert wird. Die Pumpe kann Differenzdrücke bis zu 1 bar liefern und fördert mit dem verwendeten Wasser-Methanolgemisch maximal einen Massenstrom von 3,4 g/s. Der Speisestrom gelangt mit Umgebungstemperatur in den Verdampfer (7). Mit den Wärmeströmen vom Thermalöl, vom Synthesegas und vom Rauchgas, wird er verdampft. Eine Temperaturmessung erfolgt oberflächennah im Festkörper der

Verdampferbaugruppe (a). Der dampfförmige Speisestrom wird dann in den Gegenstromwärmeübertrager (2) eingeleitet.

Die Leistungsbilanz des flüssigen Speisestroms lautet

$$m_{Ss} c_{p,Ss,fl} \dot{\vartheta}_{Ss,fl}(x, t) = \dot{Q}_{Ss,Wand} + \dot{m}_{Ss} c_{p,Ss,fl} (\vartheta_{Ss,fl}^{ein} - \vartheta_{Ss,fl}^{aus}), \quad (4.25)$$

wobei ab Erreichen der Verdampfungstemperatur ein Phasenwechsel von flüssig nach gasförmig stattfindet. Die Leistungsbilanz für die Verdampfung quantifiziert

$$\dot{Q}_{Ss,Wand} = \dot{m}_{Ss} \Delta_v h_{Ss} \quad (4.26)$$

die Wärme, die von der angrenzenden Wand übertragen werden muss, um die Verdampfungsenthalpie $\dot{m}_{Ss} \Delta_v h_{Ss}$ für den Phasenwechsel bereitzustellen. Die Gasphase wird überhitzt, wodurch sich die Leistungsbilanz

$$m_{Ss} c_{p,Ss} \dot{\vartheta}_{Ss}(x, t) = \dot{Q}_{Ss,Wand} + \dot{m}_{Ss} c_{p,Ss} (\vartheta_{Ss}^{ein} - \vartheta_{Ss}^{aus}) \quad (4.27)$$

für die Fluidmasse ergibt.

Reaktor

Der Reaktor befindet sich im Wärmeübertrager (4), der vom benachbarten Rauchgaswärmeübertrager (3) beheizt wird. Der Reformier ist mit Katalysatormaterial (Kupfer und Zink) gefüllt, das die chemische Aktivierungsenergie herabsetzt und die Oberfläche vergrößert. Wie üblich wird davon ausgegangen, dass der Reaktor isobar arbeitet und es zu einer Stoffmengenänderung

$$m_{Sg,Reaktor} \dot{c}_{p,Sg} \dot{\vartheta}_{Sg} = \dot{Q}_{Reaktion} + \dot{m}_{Ss} c_{p,Ss} \vartheta_{Ss}^{ein} - \dot{m}_{Sg} c_{p,Sg} \vartheta_{Sg}^{aus} \quad (4.28)$$

unter Erhalt der im System vorhandenen Elemente kommt. Die Reaktionswärme ist über Gleichung (4.17) festgelegt.

Synthesegas

Das erzeugte Synthesegas wird abschließend dem Verdampferabschnitt zugeführt. Im Wärmeübertrager (5), der in Kontakt mit dem Wärmeübertragern (6) und (7) steht, wird Wärme vom Synthesegas verwendet, um den Speisestrom vorzuwärmen und zu verdampfen. Schließlich verlässt das Synthesegas den Apparat mit der Temperatur (D). Die Leistungsbilanz für das Synthesegas ist:

$$m_{Sg} c_{p,Sg} \dot{\vartheta}_{Sg}(x, t) = \dot{Q}_{Sg,Wand} + \dot{m}_{Sg} c_{p,Sg} (\vartheta_{Sg}^{ein} - \vartheta_{Sg}^{aus}). \quad (4.29)$$

Am Austritt des Verdampfers misst ein Flügelradanemometer (V) in einer auf 130 °C temperaturgeregelten Messstrecke die Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases. Die Heizung ist notwendig, um Kondensation zu verhindern.

Synthesegasanalyse

Abbildung 4.4 zeigt die Anordnung der Analysegeräte nach dem Reformers. Feuchtes Synthesegas wird in einen Haupt- und einen Probenstrom aufgeteilt. Der Probenstrom wird im Trockner auf 5 °C abgekühlt. Wasser und nicht umgesetztes Methanol werden dabei auskondensiert.

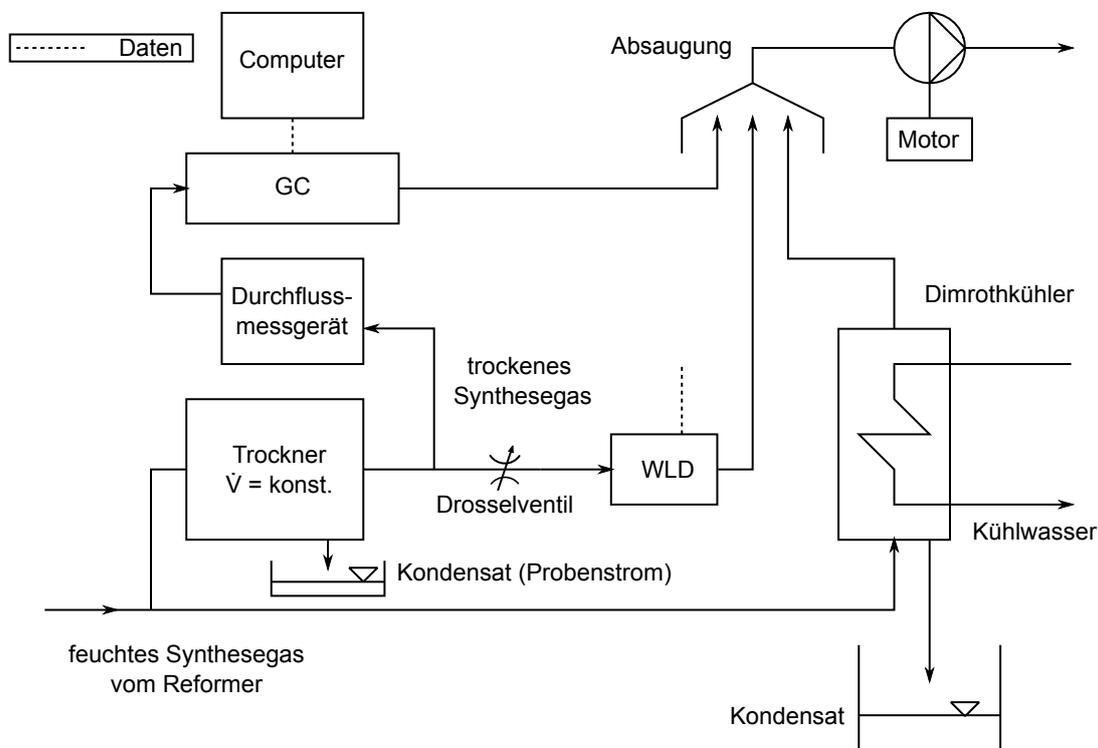


Abb. 4.4: Trocknung und Analyse des Synthesegases während der Experimente

Trockenes Synthesegas gelangt in einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der die Stoffmenge des Wasserstoffs online misst. Diese Vorrichtung kann nur Wasserstoff in Kohlenstoffdioxid detektieren und die ermittelte Zusammensetzung wird ungenau, wenn sich Kohlenstoffmonoxid in der Probe befindet. Mit zunehmender Menge Kohlenstoffmonoxid wird der Wasserstoffanteil unterschätzt. In der ermittelten Synthesegaszusammensetzung müssten mindestens 26000 ppm Kohlenstoffmonoxid vorhanden sein, damit eine fünfprozentige Abweichung des Messwertes gegenüber dem wahren Wert eintritt. So viel Kohlenstoffmonoxid war niemals vorhanden (Abb. 4.7b).

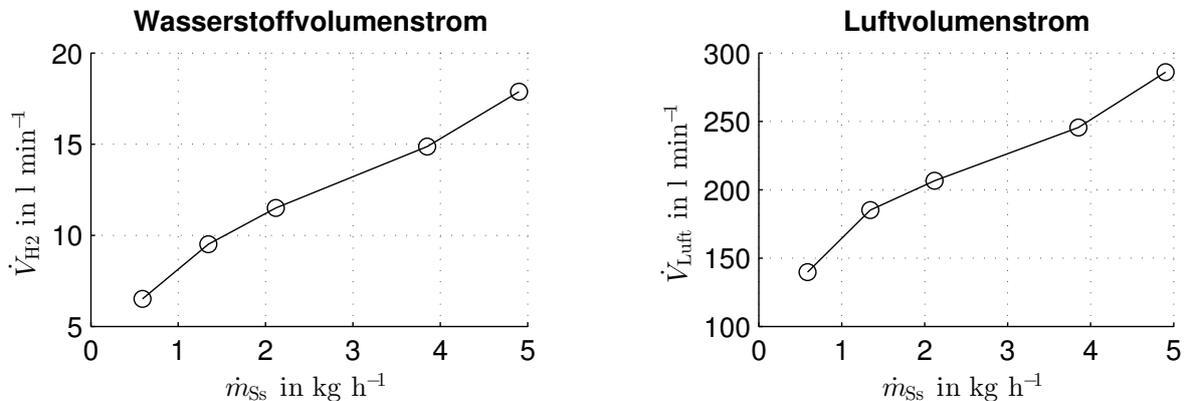
Um alle Bestandteile des Synthesegases zu quantifizieren, wird zusätzlich ein Gaschromatograph (GC) verwendet, der die Probe auf Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid analysiert. Die Ansteuerung des Gaschromatographen und die Auswertung der Chromatogramme geschehen über einen eigenen Rechner. Der Gaschromatograph analysiert alle zwei Minuten eine Probe und zusätzlich werden die gespeicherten Chromatogramme im Nachgang hinsichtlich einer korrekten Auswertung validiert.

Der Hauptstrom wird über einen Dimrothkühler geleitet, denn bei der Trocknung des Probenstroms fallen nur geringe Kondensatmengen (wenige ml/h) an. Dazu wird das Synthesegas auf Temperaturen um 25 °C abgekühlt und das entstehende Kondensat wird chemisch analysiert.

4.3 Messergebnisse für stationäre Zustände

Zeitmittelwerte ($\Delta t > 0,5 \text{ h}$) sind in den folgenden Darstellungen mit einer Kreismarke gekennzeichnet.

4.3.1 Volumenströme des katalytischen Brenners



(a) Wasserstoffvolumenstrom durch den MFC (I)

(b) Luftvolumenstrom durch den MFC (II)

Abb. 4.5: Gemessene Volumenströme des katalytischen Brenners aufgetragen über dem Speisestrom

Im Experiment wird Wasserstoff dem integrierten katalytischen Brenner mit einem Volumenstrom entsprechend Abbildung 4.5a zugeführt. In vorangegangenen Simulationen und Experimenten wurde so ermittelt, mit welchem Speisestrom die angestrebte Reaktortemperatur erzielt wird. Trockene Luft wird dem Brenner mit Umgebungstemperatur und einem Volumenstrom nach Abbildung 4.5b zugeführt.

4.3.2 Fluidtemperaturen für Rauchgas, Synthesegas und Thermalöl

Die Ergebnisse zeigen, dass Wärme vom Rauchgas an den Speisestrom für Verdampfung, Überhitzung und Reformierung übertragen wird, da die Temperaturen nach dem Brenner abfallen (Abb. 4.6a). Am Austritt des verfahrenstechnischen Apparates ist die Temperatur unabhängig vom Speisestrom und beträgt etwa 165 °C bis 170 °C. Aus der Abbildung 4.6b geht hervor, dass die Temperaturregelung im Stande ist, die Temperatur im vorderen Reaktorteil (B in Abb. 4.3) konstant zu halten, indem das Luftverhältnis vom Regler angepasst wird.

Die Synthesegastemperatur nimmt zum Reaktorende hin Werte von 170 °C bis 180 °C an. Im Verdampferteil überträgt das Synthesegas ebenfalls Wärme an den eintretenden Speisestrom, da seine Temperatur fällt (Abb. 4.6b).

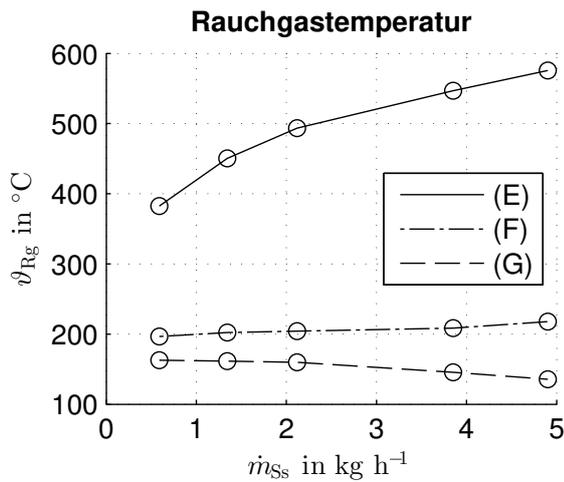
In Abbildung 4.6c ist die Thermalöltemperatur für unterschiedliche Orte angegeben. Die Vorlauf-temperatur (H in Abb. 4.3) fällt mit steigenden Speiseströmen ab. Das liegt darin begründet, dass die Viskosität des Thermalöls mit fallender Temperatur zunimmt. Mit steigender Wärmeabgabe an den flüssigen Speisestrom nimmt deshalb der hydraulische Widerstand zu und der von der Kreiselpumpe, die bei konstanter Drehzahl betrieben wird, geförderte Volumenstrom entsprechend ab. Aufgrund der geringeren Strömungsgeschwindigkeit kühlt das Thermalöl auf der Vorlaufstrecke (ca. 1 m) entsprechend der Abbildung 4.6c mehr ab als bei kleinen Speiseströmen.

4.3.3 Synthesegaszusammensetzung

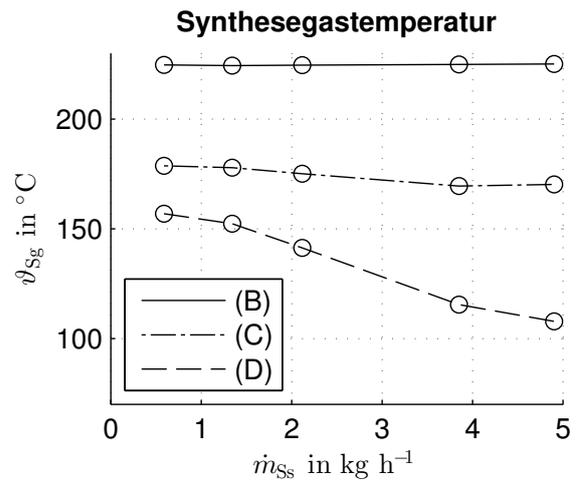
Das aus dem Reaktor austretende Synthesegas wurde in einem Varian Microgaschromatograph auf Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid untersucht. Vorab wurde der Gaschromatograph für die erwartete Synthesegaszusammensetzung kalibriert. Dazu wurden Kalibriergase (Wasserstoff in Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid in Stickstoff) mit je 12 unterschiedlichen Mischungsverhältnissen eingesetzt, um den jeweiligen Flächen im Chromatogramm ein Stoffmengenäquivalent zuordnen zu können. Die Ergebnisse für trockenes Synthesegas sind in Abbildung 4.7a und 4.7b zu sehen. Der Kohlenstoffdioxid-Anteil bewegt sich im Bereich von 24,3 % bis 24,6 % und ist unabhängig vom Speisestrom.

Der gemessene Wasserstoffanteil fällt mit steigendem Speisestrom. Dieses Messergebnis zeigt sowohl der Gaschromatograph (H₂ (GC) in Abb. 4.7a), wie auch der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (H₂ (WLD) in Abb. 4.7a). Beide Messwerte weisen die gleiche Tendenz auf, wobei der Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit steigendem Speisestrom einen etwas größeren Wasserstoffabfall misst.

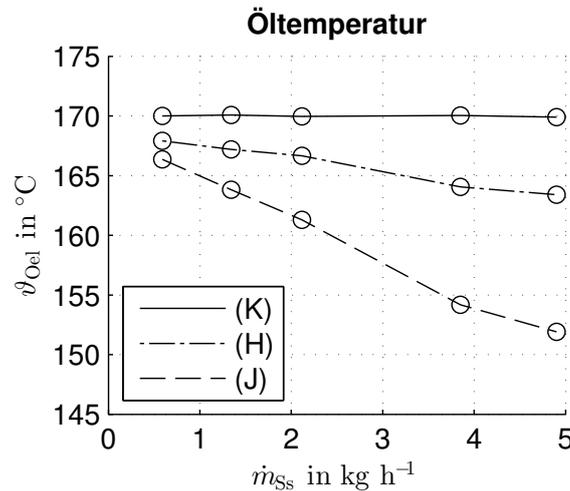
In Abbildung 4.7b ist der vom Gaschromatographen (CO (GC)) gemessene Stoffmengenanteil Kohlenstoffmonoxid dargestellt. Er fällt mit zunehmendem Speisestrom von 8000 ppm auf Werte um



(a) Rauchgastemperaturen



(b) Synthesegastemperaturen: Der vordere Reaktorabschnitt (B) wird auf eine konstante Temperatur geregelt



(c) Öltemperaturen: Die Tanktemperatur (K) wird mit veränderlicher Heizleistung auf eine konstante Temperatur geregelt

Abb. 4.6: Gemessene Temperaturen aufgetragen über dem Speisestrom. Großbuchstaben bezeichnen die Messstellen in Abbildung 4.3

2000 ppm ab. Zusätzlich zu den nichtkondensierbaren Gasen wurde das Kondensat, das am Dimrothkühler anfällt (Abb. 4.4), analysiert. Mit der Headspacemessung wurde das Kondensat quantitativ auf seine Zusammensetzung hinsichtlich Wasser und Methanol untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 4.2 angegeben, wobei $x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{Messung}}$ den Methanolanteil im Kondensat beschreibt. Der Raumanteil des Wassers im Kondensat ist $100 - x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{Messung}}$.

Zusätzlich sind in der Tabelle 4.2 die Umsätze nach Gleichung (4.14) von Wasser $X_{\text{H}_2\text{O}}$ und Methanol $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ angegeben, mit denen die messtechnisch erfassten Synthesegaszusam-

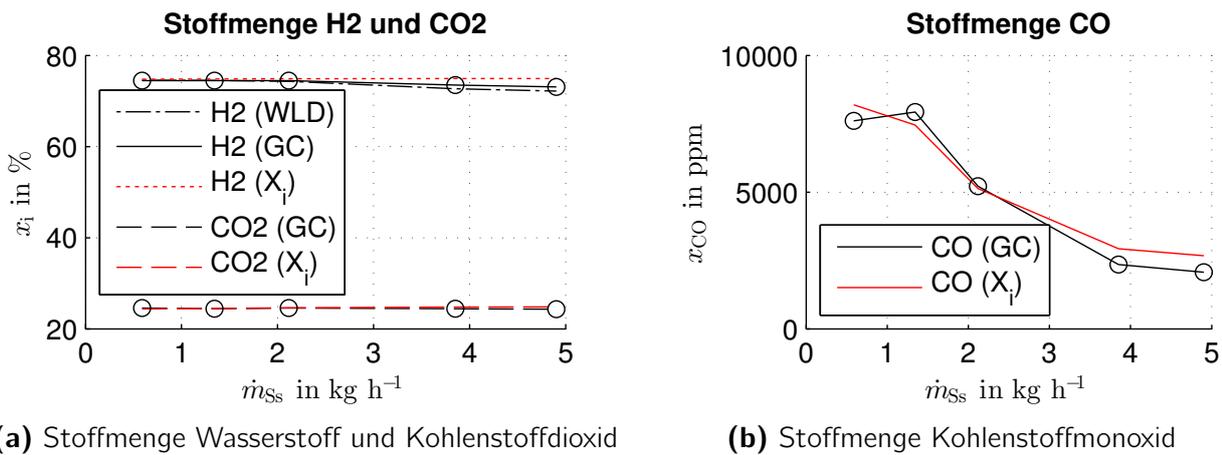


Abb. 4.7: Unterschiedliche Stoffmengenanteile im trockenen Synthesegas gemessen bei stationärem Betrieb. (WLD): Messung Wärmeleitfähigkeitsdetektor; (GC): Messung Gaschromatograph; (X_i): stöchiometrische Rechnung für veränderlichen Umsatz von Wasser und Methanol nach Tabelle 4.2.

mensetzungen bestmöglich beschrieben werden. Die Berechnung der finalen Gaszusammensetzung erfolgt nach der oben genannten Methode mit den Gleichungen (4.13), (4.15) und (4.16).

Die so ermittelte Gaszusammensetzung ist ebenfalls in Abbildung 4.7 (rot, Kennzeichnung: (X_i)) angegeben. Es zeigt sich, dass eine maximale Abweichung von 1,5 %-Punkten für Wasserstoff bei großen Speiseströmen besteht. Auf Nachfrage beim Hersteller des Gaschromatographen wurde bestätigt, dass derart hohe Wasserstoffanteile nicht genau abgebildet werden können. Kohlenstoffmonoxid kann im vierstelligen ppm-Bereich zuverlässig gemessen werden. Die Umsätze zeigen, dass Methanol bei den vorherrschenden Reaktortemperaturen und bei niedrigen Speiseströmen vollständig umgesetzt wird. Für Speiseströme ab 3,9 kg/h fällt der Kohlenstoffmonoxidanteil auf unter 2500 ppm, gleichzeitig verbleibt Methanol im Synthesegas.

Tab. 4.2: Ermittelte Umsätze und Methanolanteil im Kondensat für stationäre Betriebszustände

\dot{m}_{Ss}	X_{CH_3OH}	X_{H_2O}	$X_{CH_3OH}^{Messung}$	$X_{CH_3OH}^{Rechnung}$
0,59 kg/h	1,000	0,645	0,1 Vol.-%	0,0 Vol.-%
1,34 kg/h	0,997	0,645	0,3 Vol.-%	0,6 Vol.-%
2,12 kg/h	0,980	0,640	2,7 Vol.-%	3,6 Vol.-%
3,85 kg/h	0,900	0,593	14,2 Vol.-%	14,1 Vol.-%
4,90 kg/h	0,890	0,587	13,9 Vol.-%	15,1 Vol.-%

4.3.4 Massenbilanz des Experiments

Mit Hilfe der Brennvolumenströme (Abb. 4.5) kann die Massenbilanz für das Rauchgas und mit Hilfe der Umsätze (Tab. 4.2) für Wasser $X_{\text{H}_2\text{O}}$ und Methanol $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ kann die Massenbilanz für das Synthesegas geschlossen werden. Es zeigt sich, dass der Rauchgasmassenstrom 4,3 mal so groß ist wie der Synthesegasmassenstrom. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 für den Nennlastfall ($\dot{m}_{\text{Ss}} = 4,90 \text{ kg/h}$) dargestellt.

Das Verbrennungsluftverhältnis für die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion

$$\lambda_{\text{O}_2} = \frac{\dot{m}_{\text{O}_2}/M_{\text{O}_2}}{2 \dot{m}_{\text{H}_2}/M_{\text{H}_2}} \quad (4.30)$$

beträgt 6,7. Dieser Wert nimmt mit abnehmendem Speisestrom zu, wie aus den Abbildungen B.1a, B.2a und B.3a (im Anhang) für die übrigen Lastpunkte hervorgeht. Luftsauerstoff wird also jederzeit weit überstöchiometrisch zugeführt. Deshalb wird der Wasserstoff vollständig im katalytischen Brenner zu Wasser umgesetzt.

Der Massenanteil des Wassers im Rauchgas

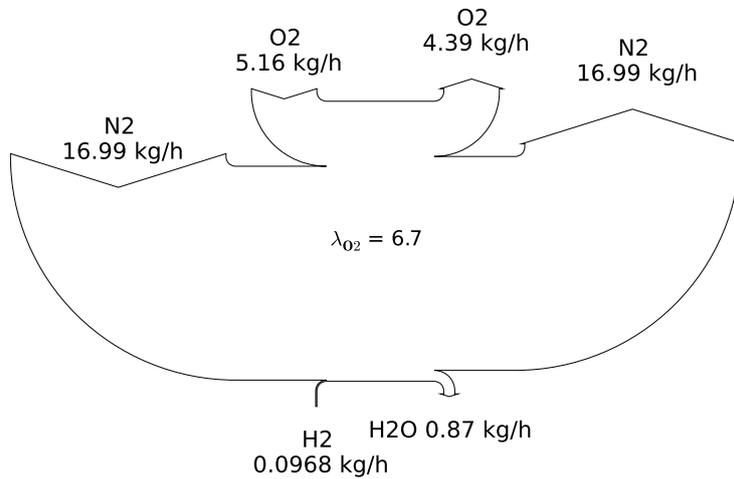
$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{N}_2}} \quad (4.31)$$

beträgt 3,9 %.

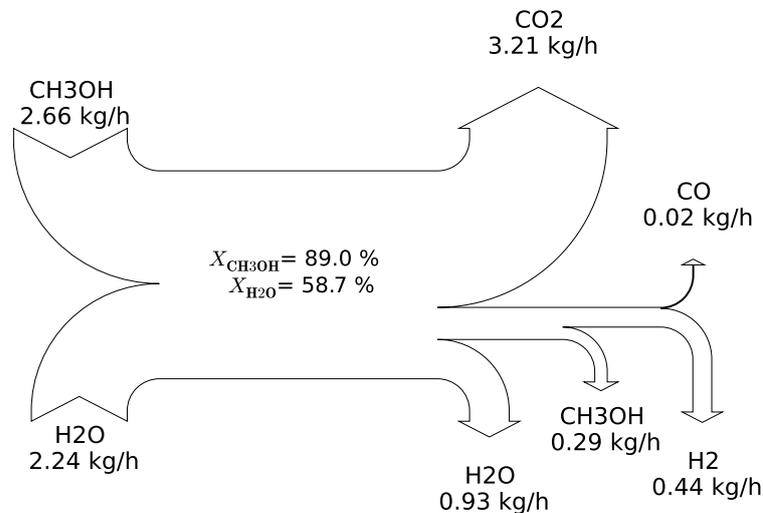
Die Strömung im Rauchgaskanal ist bei allen vorkommenden Temperaturen laminar, so dass der Wärmeübergang unabhängig vom Betriebszustand ist.

Aus den Ergebnissen der messtechnischen Untersuchung des Reaktors geht hervor, dass bei konstanter Reaktortemperatur (Messstelle (B) in Abb. 4.3) der Methanolumsatz von anfänglichen 100 % auf 89 % sinkt, wobei der Abfall ab einem Speisestrom von etwa 2 kg/h deutlich wird. Auffällig ist in Tabelle 4.2 der Einbruch des Methanolumsatzes für $\dot{m}_{\text{Ss}} \geq 2,12 \text{ kg/h}$. Vermutlich gelangt nicht ausreichend Reaktionswärme in den Reaktor und die bevorzugte Reaktion der Dampfreformierung (Gl. 4.9) läuft nicht vollständig ab. Dieses Verhalten erklärt periodische Schwankungen der Temperatur, die an der Pilot-Brennstoffzellenanlage [41] beobachtet wurden. Es kann sein, dass die Brennstoffzelle zu diesem Zeitpunkt mit Wasserstoffmangel betrieben wird, denn die Brennstoffzellenleistung wird in Abhängigkeit des Speisestroms und nicht des Wasserstoffangebots geregelt. Es verbleibt somit auch kein Restwasserstoff für den Brenner. Stattdessen gelangt nicht umgesetztes Methanol nach Durchlauf durch die Brennstoffzelle in den katalytischen Brenner. Folglich wird einzig Methanol verbrannt und die Rauchgastemperatur fällt. Dieser Störung wirkt die Temperaturregelung entgegen, indem sie den Luftvolumenstrom für den Brenner verringert. Der Reaktor erwärmt sich und Methanol wird wieder vollständig umgesetzt. Der Brenner wird wieder mit Wasserstoff versorgt, die Rauchgastemperatur steigt und der Zyklus beginnt erneut.

Damit Methanol zu jeder Zeit vollständig umgesetzt wird, ist die Reaktortemperatur für steigende Speiseströme anzuheben, wie es später in der Simulation in Kapitel 5 geschieht. Im Experiment wurde darauf verzichtet, um keine Schädigung durch zu hohe Rauchgastemperaturen zu riskieren.



(a) Brennermassenströme



(b) Reaktormassenströme

Abb. 4.8: Reformermassenströme für einen Speisestrom von 4,90 kg/h

4.3.5 Energiebilanz des Experiments

Aus den Messwerten im stationären Betrieb ($\dot{m}_{Ss} = 4,90 \text{ kg/h}$) können die Enthalpieströme berechnet werden. Sie sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Der Differenzdruck zwischen Synthesegasaustritt und Speisestromeintritt ist:

$$\Delta p = p(7) - p(6). \quad (4.32)$$

Die gemessenen Drücke zeigt Abbildung 4.9.

Es wird ein isobarer Prozess angenommen, da lediglich geringe Differenzdrücke, die sich aus den hydraulischen Widerständen ergeben, überwunden werden müssen. Aus den Messwerten geht hervor, dass die Speisepumpe diesen Differenzdruck ausgleicht. Eine weitere Nachrechnung zeigt, dass Druckunterschiede dieser Größenordnung keinen Einfluss auf die Gleichgewichtszusammensetzung des Synthesegases nehmen. Dazu müssten Druckunterschiede von etwa 5 bar auftreten.

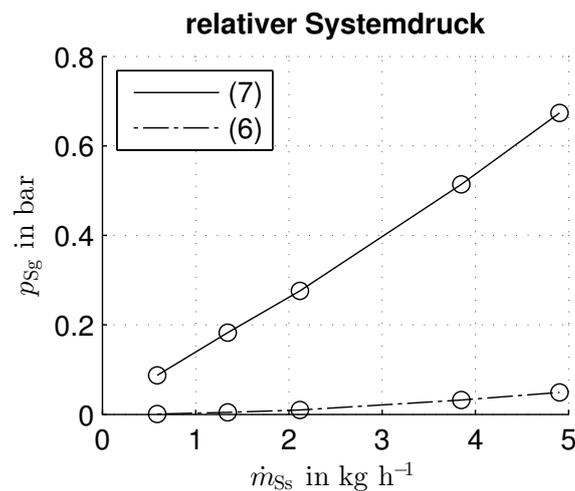


Abb. 4.9: Relativer Systemdruck in Bauteilen des verfahrenstechnischen Apparates. Ziffern bezeichnen die Messstellen in Abbildung 4.3.

Verdampfung und Reaktion laufen unter Energieaufnahme ab. Für die Verdampfung des Speisestroms werden drei Enthalpieströme genutzt. Sie stammen

1. vom Thermalöl,
2. aus dem Rauchgas und
3. aus dem Synthesegas.

Jeder dieser drei Enthalpieströme wird mit

$$\dot{H}_i = \dot{m}_i c_{p,i} \Delta\vartheta_i \quad (4.33)$$

erfasst, wobei der Index die zum Stoff i gehörende Größe beschreibt.

Wärmeübertragung erfolgt im Verdampferabschnitt nicht nur mit den drei genannten Fluiden, sondern auch über Wärmeleitung aus dem gesamten Block. Grund dafür ist die große Temperaturdifferenz zwischen Reaktor- und Verdampferabschnitt und der Umstand, dass beide Bauteile in Kontakt zueinander stehen. Beide Abschnitte sind aus Aluminium gefertigt, flächig miteinander verbunden, so dass eine gute thermische Kopplung besteht.

Die drei Enthalpieströme, die in den Verdampferabschnitt fließen, können exakt bestimmt werden, da ihre Massenströme und Temperaturdifferenzen bekannt sind. Die konduktiv übertragene Wärme (Wärmeleitung nach Verdampfer in Abb. 4.10) ist gleich der Differenz

$$\dot{Q}_{\text{kond}} = \dot{H}_{\text{VoWä}} + \Delta_v \dot{H} - \sum \dot{H}_i, \quad (4.34)$$

die sich aus der Leistung für das Vorwärmen des Speisestroms und der Verdampfungsenthalpie ergibt. Dabei ist $\dot{H}_{\text{VoWä}}$ die Wärme, die notwendig ist, um den Speisestrom in flüssiger Phase auf Verdampfungstemperatur vorzuwärmen, und $\Delta_v \dot{H}$ die Wärme, die notwendig ist, um den Speisestrom anschließend zu verdampfen.

Im Reaktorabschnitt wird die durch die Wasserstoffverbrennung bereitgestellte Leistung zum einen für die Überhitzung des Speisestroms (Reaktorabschnitt nach Überhitzer in Abb. 4.10) und zum anderen für die Bereitstellung der Reaktionswärme (Reaktorabschnitt nach Reaktor in Abb. 4.10) genutzt. Beide Anteile können rechnerisch bestimmt werden, da die Zusammensetzung des Synthesegases (Tab. 4.2) und die Temperaturdifferenz des Überhitzungsprozesses bekannt sind. Die Leistungsbilanz des Rauchgaswärmeübertragers ((3) in Abb. 4.3) ist:

$$\dot{H}_{\text{Rg}} = \dot{Q}_{\text{Reaktion}} + \dot{H}_{\text{Ühz}}. \quad (4.35)$$

Anschließend gelangt das Rauchgas in den Verdampferabschnitt und überträgt Wärme an angrenzende Wandflächen. Das Rauchgas verlässt den verfahrenstechnischen Apparat und könnte, wenn auf Umgebungstemperatur abgekühlt, noch eine Leistung von 0,75 kW bereitstellen. Das Synthesegas entsteht in der Gasphase, wobei die Reaktionsenthalpie entsprechend der für den vorliegenden Speisestrom relevanten Umsätze bestimmt wird. Sie beträgt 1,02 kW.

Nach dem Reaktor überträgt das Synthesegas eine Wärmeleistung von 0,2 kW an den Verdampferabschnitt. Das Synthesegas wird anschließend mit dem Dimrothkühler (Abb. 4.4) auf Umgebungstemperatur abgekühlt, wodurch eine flüssige Phase aus Wasser und Methanol entsteht. Für das Abkühlen und Kondensieren ist eine Wärmeleistung von 1,01 kW notwendig. Es verbleiben 2,71 kW chemische Energie im Synthesegas.

Der Wirkungsgrad des verfahrenstechnischen Apparates beträgt somit

$$\eta = \frac{\Delta \dot{U}_{\text{chem}}}{P_{\text{Ein}}} = \frac{2,71}{3,35 + 1,25} = 0,59 \quad (4.36)$$

für den Fall, dass die Abwärme von Rauch- und Synthesegas nicht genutzt wird.

Die Energiebilanzen der übrigen Betriebszustände befinden sich im Anhang (Abb. B.4, B.5 und B.6).

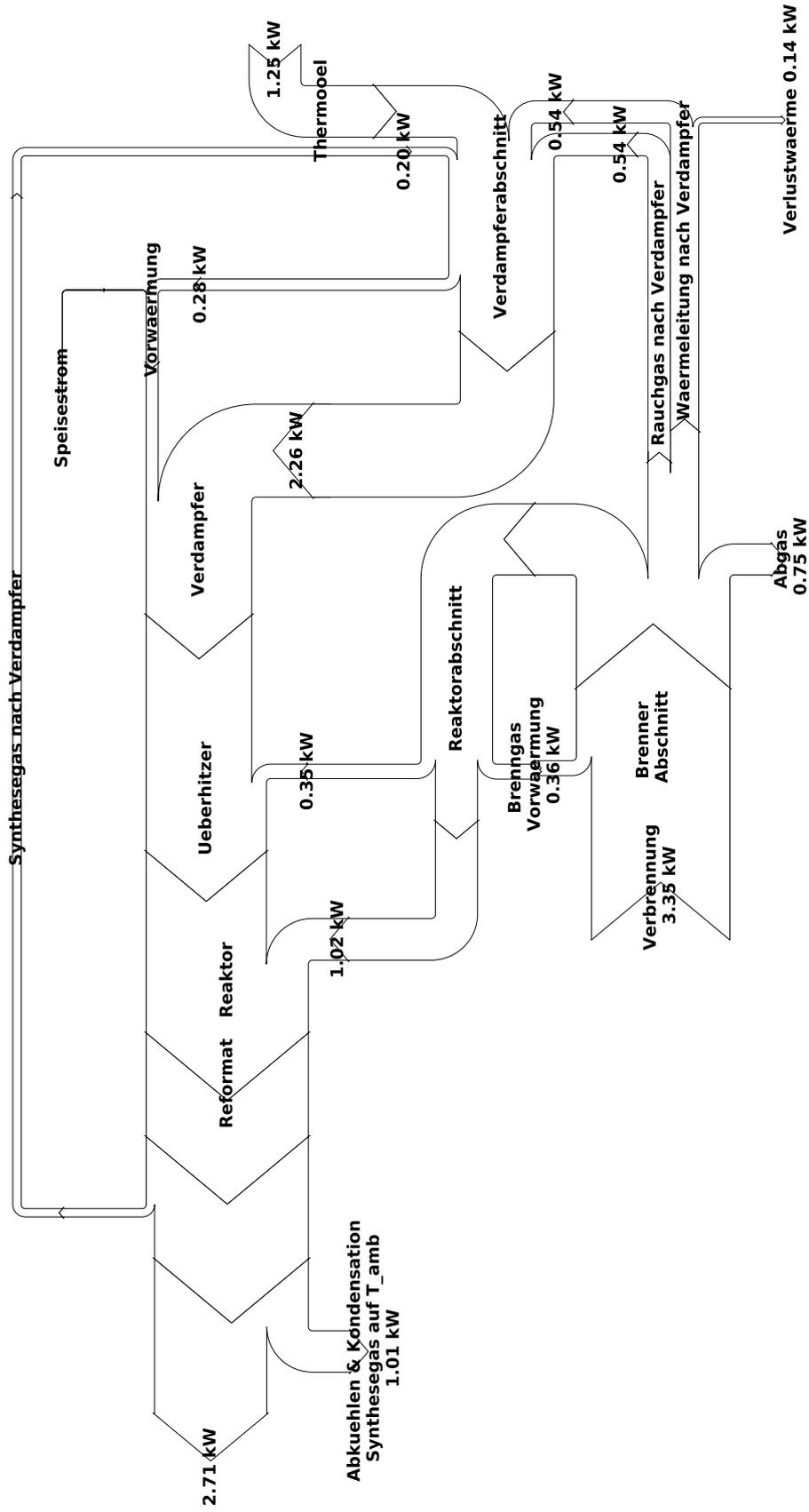


Abb. 4.10: Reformer-Enthalpieströme während der messtechnischen Untersuchung bei einem Speisestrom von 4,90 kg/h (Nennpunkt Brennstoffzellenmodul)

4.4 Messergebnisse für dynamische Vorgänge

Das Massenstromsteuergerät für Luft ((II) in Abb. 4.3) ist das Stellglied des Regelkreises für die Festwertregelung der Reaktoreingangstemperatur ((B) in Abb. 4.3). Auf dem Kleinrechner ((g) in Abb. 4.1) wurden Parameter entsprechend Tabelle 4.3 gewählt, um ein zufriedenstellendes Zeitverhalten zu erzielen. Aus der Nachstellzeit ($T_N = 900$ s) geht hervor, dass der Prozess träge ist und Ausgleichsvorgänge nach $\approx 10^3$ s einen neuen Gleichgewichtszustand erreichen.

Tab. 4.3: Proportional- und Integralbeiwert der Regler am Versuchsaufbau

Regelkreis	K_P	K_I
Luftvolumenstrom	$-6 \text{ l}/(\text{min K})$	$-0,4 \text{ l}/(\text{min}^2 \text{ K})$
Tankheizung	40 W/K	$0,4 \text{ W}/(\text{K s})$

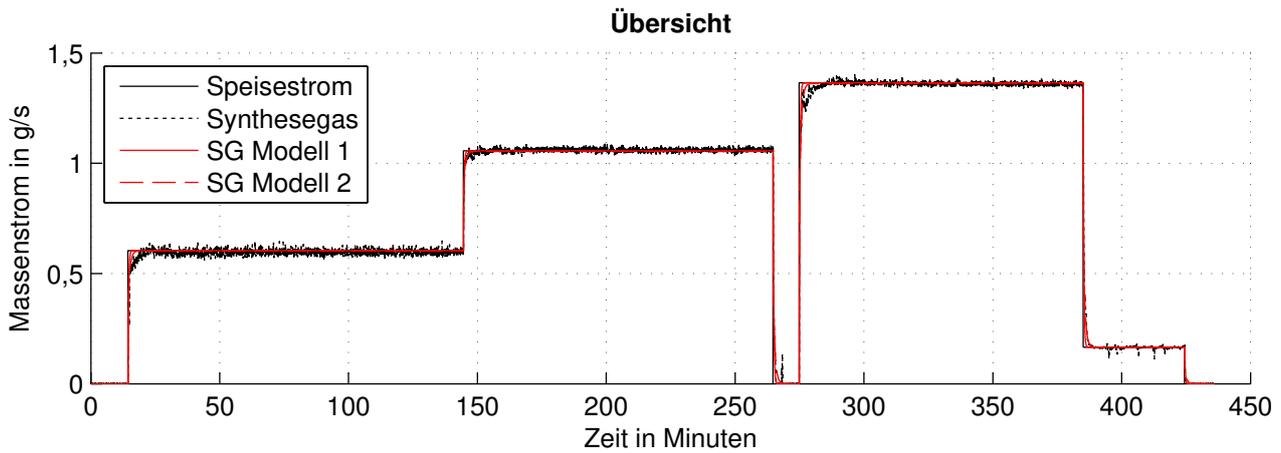
Die Parameter für die Regelung der Tanktemperatur ((K) in Abb. 4.3) sind ebenfalls in Tabelle 4.3 angegeben. Auch hierbei handelt es sich um ein träges Verhalten ($T_N = 100$ s), denn Ausgleichsvorgänge erreichen nach $\approx 10^2$ s einen neuen Gleichgewichtszustand.

Eine Aussage über das Verhalten der Gasströme wird gewonnen, indem der Massenstrom des eintretenden Speisestroms ((III) in Abb. 4.3) mit dem Massenstrom des austretenden Synthesegases (indirekt mit Flügelradanemometer gemessen: (V) in Abb. 4.3) verglichen wird. Die Signalverläufe sind in Abbildung 4.11 zu sehen.

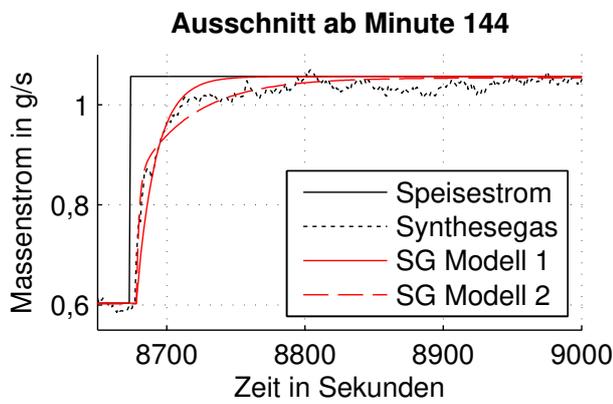
Zwei Ausschnitte sind in Abbildung 4.11b und 4.11c dargestellt. Auffällig ist, dass bei einem positiven Sprung das Ausgangssignal eine Totzeit von 5 Sekunden gegenüber dem Eingangssignal aufweist. Bei einem negativen Sprung ist die Totzeit mit 7 Sekunden noch etwas größer. Neben der Totzeit von etwa einer Sekunde des Flügelradanemometers entsteht Totzeit im Verdampferabschnitt. Dieser ist als Filmverdampfer ausgeführt. Der eintretende Speisestrom wird auf eine Prallkulissee gelenkt, so dass viele kleine Tropfen im ersten Bereich entstehen. Es entsteht eine Totzeit bei Massenstromerhöhung, da zusätzliche Speisestrommasse die siedende Schichtdicke erhöht und unterkühlt. Auch muss zusätzliche Speisestrommasse unbenetzte Oberfläche erreichen, was über Tröpfchenflug und Filmschichtfließen geschieht, bevor sie dort verdampft.

In Abbildung 4.11 sind auch zwei mögliche Approximationen für das Übergangsverhalten dargestellt.

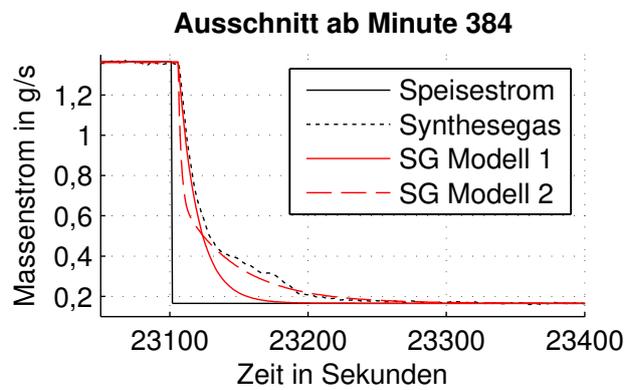
Als Übertragungsfunktion mit Totzeit und Verzögerung erster Ordnung wird durch Minimierung der quadratischen Differenz



(a) Dynamisches Verhalten der Synthesegasströmung für veränderliche Speiseströme. Zum Vergleich sind zwei Übertragungsfunktionen abgebildet, die ihre Systemantwort dem gemessenen Signal gegenüberstellen.



(b) Speisestromzunahme



(c) Speisestromabnahme

Abb. 4.11: Übersicht und Detailansicht für gemessenen Zu- und Ausstrom sowie die Systemantwort unterschiedlicher Modelle für Sprünge des Speisestroms

$$G_{\text{Modell 1}}(s) = \frac{1}{T_1 \cdot s + 1} e^{-s \cdot T_t} \quad (4.37)$$

mit $T_1 = 14,0$ Sekunden
 $T_t = 5,0$ Sekunden

ermittelt. Die gefundene Übertragungsfunktion mit Totzeit und Verzögerung zweiter Ordnung

lautet:

$$G_{\text{Modell 2}}(s) = \frac{T_{V1} \cdot s + 1}{(T_1 \cdot s + 1)(T_2 \cdot s + 1)} e^{-s \cdot T_t}$$

mit $T_{V1} = 23,9$ Sekunden
 $T_1 = 41,0$ Sekunden
 $T_2 = 2,0$ Sekunden
 $T_t = 5,0$ Sekunden

(4.38)

Aus Abbildung 4.11b und 4.11c geht hervor, dass das System durch Gleichung (4.38) gut nachgebildet wird.

5 Modellbildung und Simulation eines Brennstoffzellenmoduls

Grundlage für die mathematische Modellbildung des gesamten Brennstoffzellenmoduls (Verdampfer, Reformer, Zellstapel) bildet ein diskretes Volumenmodell [51–53]. So können die Temperaturen der thermisch gekoppelten Wärmeübertrager in Verbindung mit der Temperaturverteilung in der Festkörpergeometrie simuliert werden. Darüber hinaus können bei dieser Vorgehensweise unterschiedliche Regelstrategien in der Simulation getestet werden.

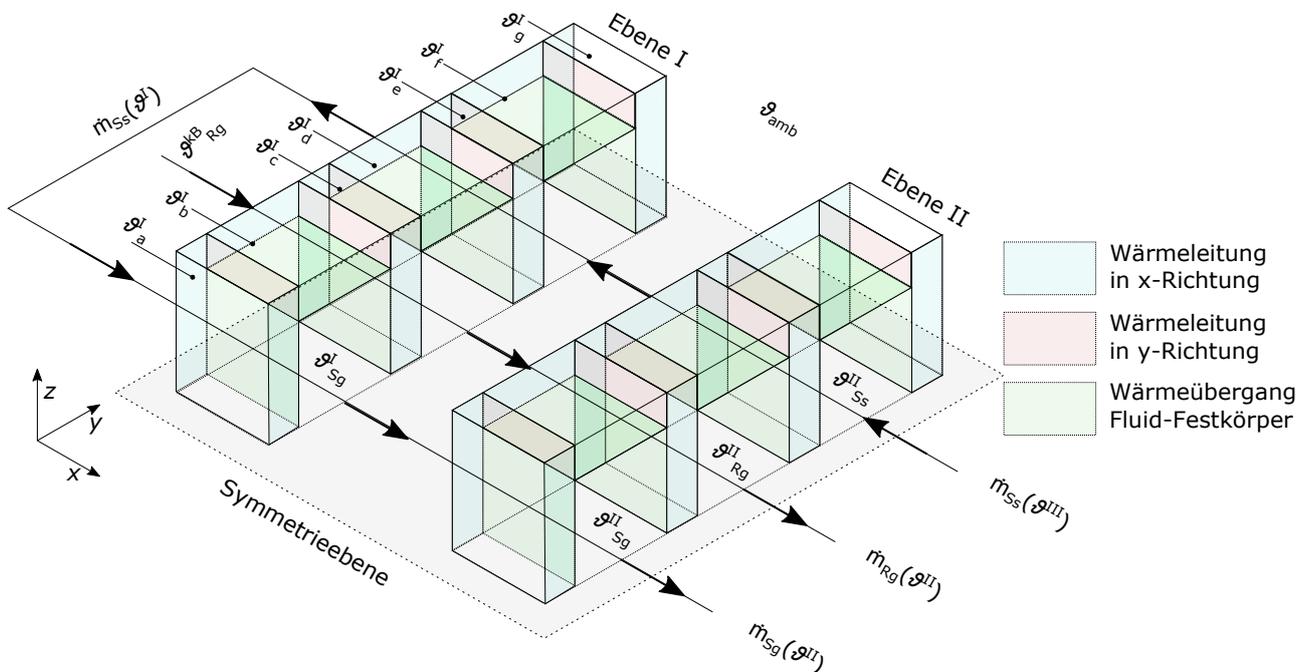


Abb. 5.1: Zwei Ebenen der diskretisierten Festkörper- und Fluidvolumen für die Reaktorbaugruppe. Römische Ziffern kennzeichnen die jeweilige Ebene. Indizierte Kleinbuchstaben beziehen sich auf Festkörpervolumen.

Die Baugruppen katalytischer Brenner, Reaktor und Verdampfer (Abb. 4.3) werden dafür in Strömungsrichtung unterteilt, so dass Festkörper- und Fluidvolumen entstehen, die mit Nachbarelementen wechselwirken. Abbildung 5.1 zeigt die ersten zwei von fünf Ebenen der Reaktorbaugruppe. Messstelle (B) in Abbildung 4.3 entspricht der Temperatur ϑ_{Sg}^I in Abbildung 5.1. Mit Hilfe der Symmetrieebene in z-Richtung reduziert sich die Anzahl der Koppelstellen, an denen durch Wärmeleitung Wärme zwischen zwei benachbarten Festkörpern ausgetauscht wird. Tabelle 5.1 zeigt die Anzahl der modellierten Festkörper- und Fluidvolumen für ein Brennstoffzellenmo-

dul.

Tab. 5.1: Anzahl der modellierten Festkörper- und Fluidvolumen

Baugruppe	Festkörpervolumen	Fluidvolumen
katalytischer Brenner	2	2
Reaktorbaugruppe	25	15
Verdampferbaugruppe	45	25
Brennstoffzelle	15	25

Die Annahmen für das thermodynamische Modell lauten:

1. unveränderliche Strömungscharakteristik,
2. unveränderliche Stoffwerte (spezifische Wärmekapazität, Wärmeübergangskoeffizient, Wärmeleitwert),
3. Fließprozess mit einer Strömungsdynamik entsprechend der Übertragungsfunktion Gleichung (4.38),
4. Temperaturänderungen von Festkörper- und Fluidtemperaturen erfolgen durch Wärmetransport und Wärmeleitung. Fluidtemperaturen können sich an entsprechender Stelle auch durch Aufnahme oder Abgabe einer Reaktionswärme ändern.

Fluidvolumen

Die Temperaturänderung des Fluids im betrachteten Volumen folgt aus der Energieerhaltung

$$\dot{\vartheta}_{\text{FI}} = \frac{1}{c_{\text{FI}} m_{\text{FI}}} \left(\dot{m}_{\text{FI}} c_{\text{FI}} \Delta\vartheta_{\text{FI}} + \sum \dot{Q}_{\text{FI-FK}} + \dot{Q}_{\text{Q/S}} \right), \quad (5.1)$$

wobei die Temperaturdifferenz zwischen Volumen und Zustrom

$$\Delta\vartheta_{\text{FI}} = \vartheta_{\text{FI}} - \vartheta_{\text{FI}}^{\text{ein}} \quad (5.2)$$

ist. Durch Wärmeübergang

$$\dot{Q}_{\text{FI-FK}} = \alpha A \Delta\vartheta_{\text{FI-FK}} \quad (5.3)$$

ist das Fluidvolumen über die Oberfläche mit den angrenzenden Festkörpern thermisch gekoppelt. Dabei ist

$$\Delta\vartheta_{\text{FI-FK}} = \vartheta_{\text{FI}} - \vartheta_{\text{FK}} \quad (5.4)$$

die Temperaturdifferenz zwischen dem betrachteten Fluidvolumen und dem Festkörper. Zusätzlich ist ein Quell- bzw. Senkenterm ($\dot{Q}_{Q/S}$) vorgesehen, für den Fall, dass Wärme für einen Phasenwechsel oder eine Reaktion im Fluidvolumen benötigt wird oder daraus entsteht.

Festkörpervolumen

Aufgrund bestehender Temperaturdifferenzen zu Nachbarelementen, zum angrenzenden Fluid und zur Umgebung wird über die Oberfläche der diskretisierten Festkörpergeometrie Wärme übertragen. Daraufhin ändert sich die Temperatur des Festkörpers:

$$\dot{\vartheta}_{Fk} = \frac{1}{c_{Fk} m_{Fk}} \left(\sum \dot{Q}_{Fl-Fk} + \sum \dot{Q}_{Fk-Fk} \right). \quad (5.5)$$

Darin bedeutet

$$\dot{Q}_{Fk-Fk} = \lambda A \frac{\Delta \vartheta_{Fk-Fk}}{d} \quad (5.6)$$

die Wärmeleitung zu angrenzenden Festkörpern. Die Temperaturdifferenz zwischen zwei benachbarten Festkörpervolumen a und b in Abbildung 5.1 ist

$$\Delta \vartheta_{Fk-Fk} = \vartheta_{Fk,a}^l - \vartheta_{Fk,b}^l, \quad (5.7)$$

während bei Betrachtung des Folgeelements von a in der Nachbarebene

$$\Delta \vartheta_{Fk-Fk} = \vartheta_{Fk,a}^l - \vartheta_{Fk,a}^{l+1} \quad (5.8)$$

gilt.

5.1 Methanolreformer

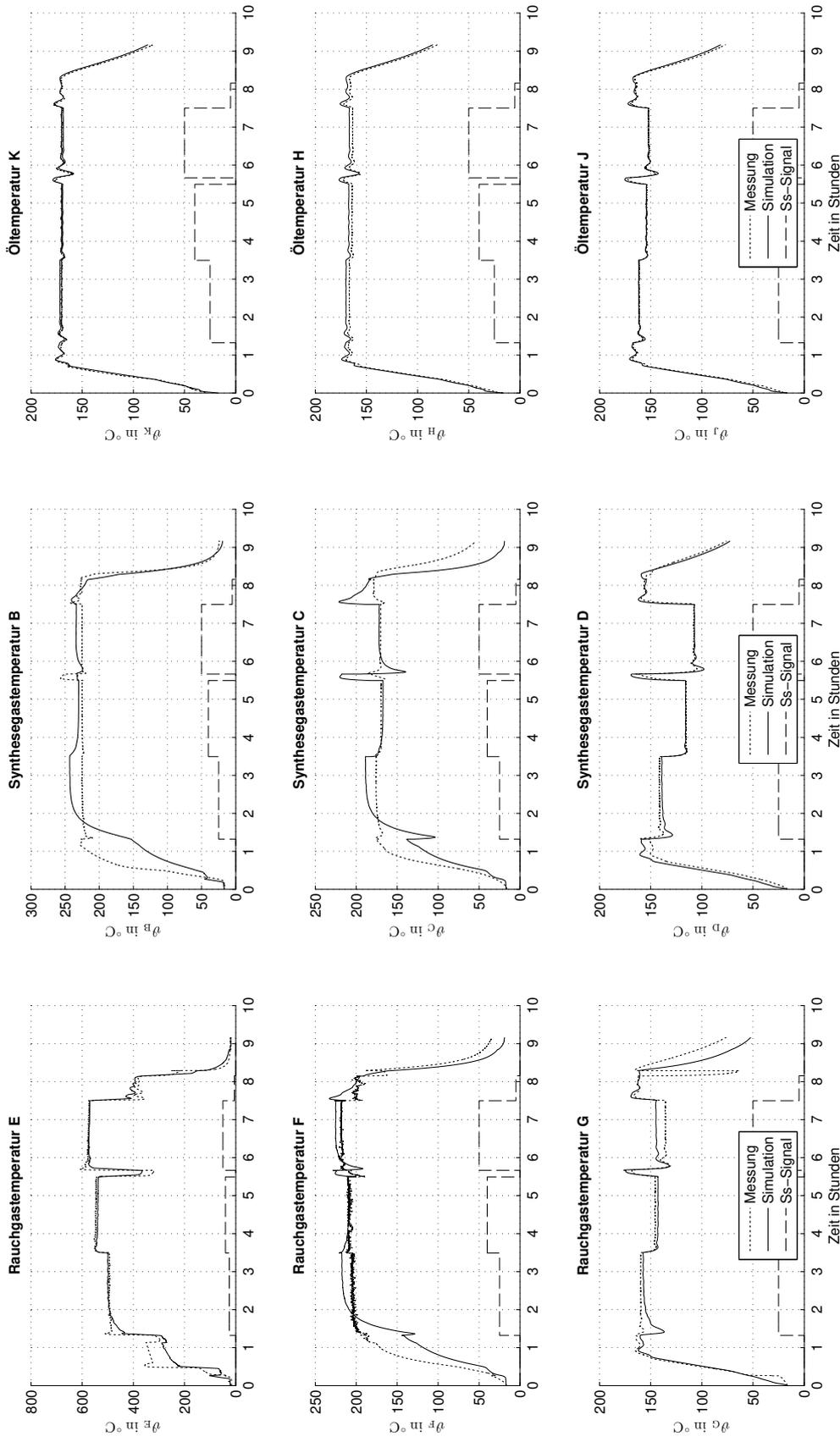
Das thermische Verhalten der Brenner-, Reaktor- und Verdampferbaugruppen, die Wärmeübertragerfinnen, Prallkulissen und den Katalysator im Reaktor beinhalten, kann wegen der komplexen Geometrie nicht ohne Modellkalibrierung (Abb. 5.1) abgebildet werden. Die Parameter des aus der Modellierung erhaltenen Differenzialgleichungssystem werden dazu mit den zuvor aufgenommenen Messdaten des Reformers (Kap. 4) kalibriert. Die Stoffdaten des Festkörpers (Aluminium) und der Fluide (Rauchgas, Speisestrom und Synthesegas) sind für den erwarteten Temperaturbereich bekannt. Die Simulationen wurden um den gleichen Arbeitspunkt herum durchgeführt, bei dem die Messdaten aufgenommen wurden. Das resultierende Modell eignet sich, um die Regelung des Brennstoffzellenmoduls auszulegen und kann in eine übergeordnete Energiesimulation implementiert werden.

Die Ergebnisse des kalibrierten Reformersmodells sind in Abbildung 5.2 dargestellt, wobei hier die

Fluidtemperaturen des Rauchgases, des Synthesegases und des Thermalöls im Vergleich zu den Messwerten angegeben sind.

Die Dynamik und die stationären Werte der Rauchgas- und Synthesegastemperaturen werden vom Modell gut wiedergegeben. Die Simulation der Öltemperatur zeigt an allen drei Stellen sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Die Reaktionswärme wird im Reaktor gleichmäßig über alle fünf Ebenen abgeführt, darum gibt es Zustände, in denen das Modell die Dynamik und das stationäre Verhalten genau vorhersagt, und Zustände in denen es eine deutliche Abweichung zur Messung gibt.

Im Bereich des Verdampfers bilden die simulierten Werte (Rauchgastemperatur G, Synthesegastemperatur D und Öltemperatur J) das thermische Verhalten besser ab. Grund dafür ist die vergleichsweise große Ölmasse in der Verdampferbaugruppe, mit der alle übrigen Stoffströme gekoppelt sind. Dabei wird angenommen, dass der durch den Phasenwechsel des Speisestroms entstehende Wärmebedarf im Verdampfer entlang aller Ebenen (auch diese Baugruppe wird mit fünf Ebenen diskretisiert) gleichmäßig abgegeben wird.



(a) Rauchgas temperature

(b) Synthesegas temperature

(c) Öl temperature

Abb. 5.2: Großbuchstaben bezeichnen Messstellen (Abb. 4.3), zusätzlich ist das Speisestrom (Ss)-Signal angegeben

5.2 HT-PEM-Zellstapel

Abbildung 5.3 zeigt die Stoffströme, die Geometrie und typische Schichtdicken einer HT-PEM-Brennstoffzelle. Die Bipolarplatte wird mit Thermalöl gekühlt, das in Ölkanälen geführt wird. Gemeinsam mit der Membran bildet die Bipolarplatte eine Membran-Elektroden-Einheit. Im Betrieb gelangt Synthesegas über einen Verteilerkanal (nicht dargestellt) zur Anodenseite der Bipolarplatte. Von dort verteilt sich das Gas entlang der Gaskanäle über der Diffusionsschicht und steht für die Reaktion an der Katalysatorschicht der Anode an. Proportional zum elektrischen Strom durch die Bipolarplatte wird dort Wasserstoff umgesetzt, wenn an der Kathode ausreichend Luft zugeführt wird. In Folge der Reaktion entsteht Wasserdampf, welcher über den Gaskanal der Kathode gemeinsam mit den übrigen Luftbestandteilen in ein Sammelrohr gelangt und anschließend als Abgas das System verlässt. Die Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode.

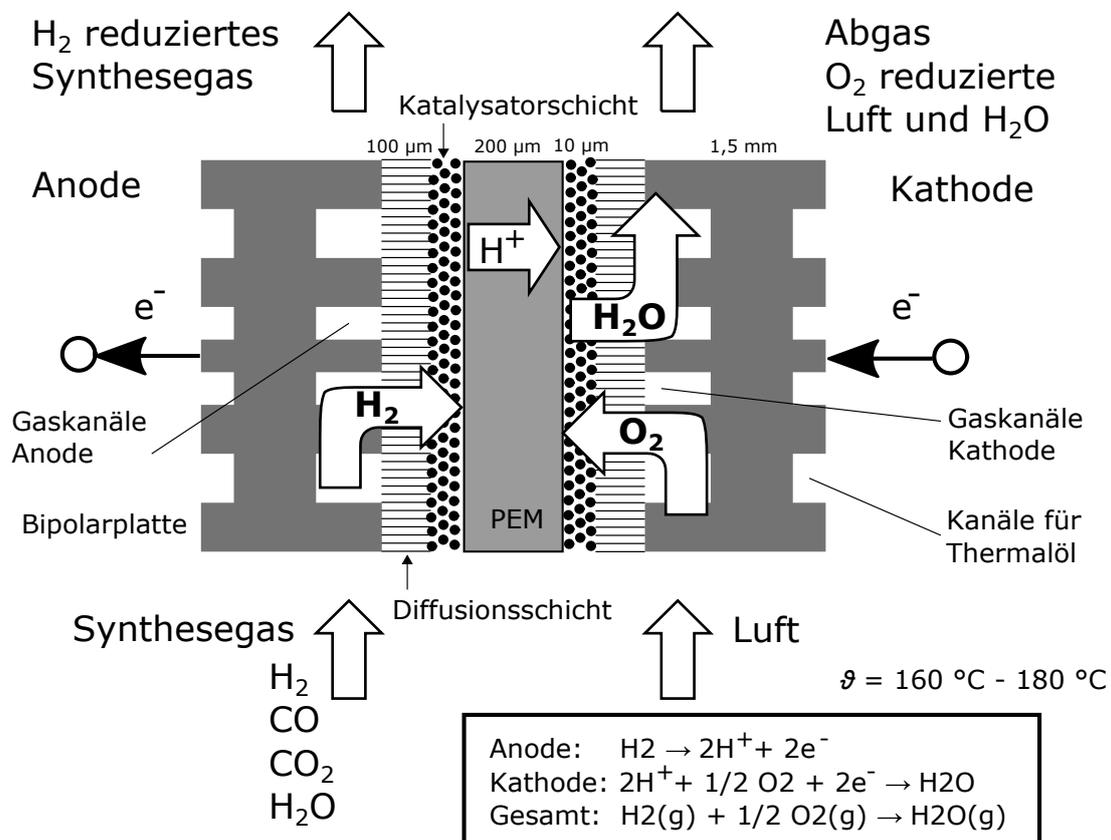
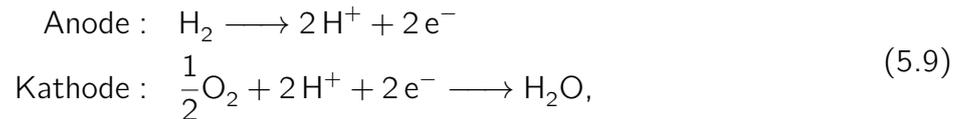


Abb. 5.3: Aufbau und Stoffströme einer HT-PEM-Membran-Elektroden-Einheit. Weitere Zellen schließen sich links und rechts an.

Elektrischer Strom des Zellstapels

Fließt Strom durch die Brennstoffzelle, laufen zwei Mechanismen gleichzeitig ab. Anodenseitig wird Wasserstoff oxidiert, wobei Elektronen abgegeben werden. Es entstehen Wasserstoffionen, die durch die Polymerelektrolytmembran treten. Kathodenseitig verbinden sich Wasserstoffionen mit Sauerstoff und es entsteht Wasser, nachdem die Wasserstoffionen Elektronen aufgenommen haben. Der Reaktionsmechanismus führt, ausgedrückt für jede Elektrode,



zur Reaktionsgleichung (1.1) der Brennstoffzelle.

Aus dem Faradaygesetz ergibt sich der Stoffstrom für Edukte und Produkte, die am Brennstoffzellenprozess beteiligt sind. Da pro Formelumsatz zwei Elektronen anodenseitig abgegeben werden, ist der elektrische Strom

$$I_{\text{Zelle}} = 2 F \dot{n}_{\text{H}_2}. \quad (5.10)$$

In einem Brennstoffzellenstapel, in dem viele Einzelzellen in Reihe geschaltet sind, ist der elektrische Strom für alle Zellen gleich. Deshalb werden alle Zellen mit den gleichen Stoffströmen versorgt. Mit Gleichung (1.1) lassen sich die vom Strom abhängigen Massenströme

$$\begin{pmatrix} \dot{m}_{\text{H}_2, \text{Zsp}} \\ \dot{m}_{\text{O}_2, \text{Zsp}} \\ \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Zsp}} \end{pmatrix} = \frac{I}{2 F} \begin{bmatrix} M_{\text{H}_2} \\ \frac{1}{2} M_{\text{O}_2} \\ M_{\text{H}_2\text{O}} \end{bmatrix} N \quad (5.11)$$

für einen Zellstapel, der aus N Zellen besteht, bestimmen.

Elektrische Spannung des Zellstapels

Die HT-PEM-Brennstoffzelle liefert eine Leerlaufspannung, wenn Synthesegas an der Anode und Luft an der Kathode vorhanden sind und kein Strom fließt. Bei Stromfluss fällt die Klemmenspannung aufgrund von Verlusten ab. In jedem Fall ist eine kleine Spannung zur Aktivierung der Reaktion erforderlich. Bei mittleren Strömen überwiegt jedoch der ohmsche Spannungsabfall. Bei sehr großen Stromstärken kommt es zu einem Mangel an Brennstoff an der Membran, was eine überproportionale Abnahme der Spannung mit dem Strom bedeutet [54]. Die Kennlinie *Modell* in Abbildung 5.4a gibt diesen für PEM-Brennstoffzellen typischen Verlauf wieder. Sie wurde mit einem Ansatz nach [43] simuliert, mit dem Ziel, eine Approximation an die gemessenen Kennlinien (Kap. 3) zu sein und dabei ein Leistungsmaximum von etwa 5300 W aufzuweisen. Die drei vermessenen

Module sind unterschiedlich alt, deshalb sind die Unterschiede zwischen den Polarisationskurven (Abb. 5.4a) auf unterschiedliche Stadien der Degradation zurückzuführen.

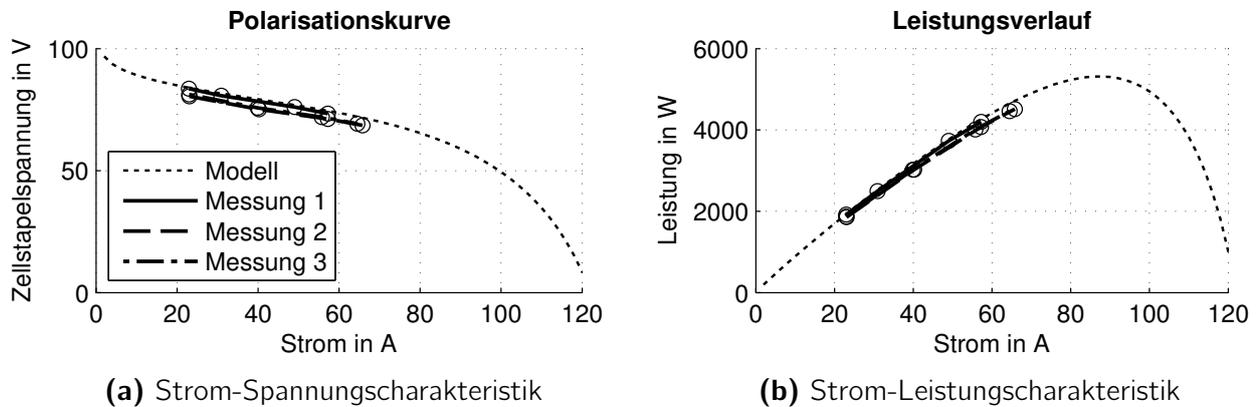


Abb. 5.4: Modelliertes und gemessenes Zellstapelverhalten für stationäre Betriebspunkte eines Brennstoffzellenmoduls der Pilot-Brennstoffzellenanlage

Der Zellstapel liefert eine Gleichspannung, die sich aus der Summe der in Reihe geschalteten Zellen ergibt:

$$U_{Zsp} = N (U^0 - \eta_{Anode} - \eta_{Kathode} - \eta_{ohmsch}) \quad (5.12)$$

In der Regel sind die Polarisierungen (η_{Anode} , $\eta_{Kathode}$, η_{ohmsch}) von weiteren Parametern wie beispielsweise der Temperatur, dem Druck [12, 43, 44] und dem Kohlenstoffmonoxidanteil (Anhang C.1) abhängig.

Eine im üblichen Betriebsbereich stationär arbeitende Brennstoffzelle kann mit einer linearen Näherung beschrieben werden, was auch aus Abbildung 5.4a folgt:

$$\bar{U}_{Zsp}(I) = \bar{U}^0 - \bar{R}I. \quad (5.13)$$

Die gemessenen Polarisationskurven (Abb. 5.4a) können mit den Koeffizienten nach Tabelle 5.2 gut approximiert werden.

Tab. 5.2: Koeffizienten der linearisierten Polarisationskurve

	\bar{U}^0	\bar{R}
Modell	90,5 V	-0,28 Ω
Messung 1	87,5 V	-0,28 Ω
Messung 2	86,7 V	-0,28 Ω
Messung 3	90,0 V	-0,29 Ω

Abbildung 5.4b zeigt das Leistungsverhalten des Zellstapels. Nach Überschreiten des Leistungsmaximums ($I = 85$ A) fällt die Leistung in der Simulation aufgrund der Transportverluste ab und die

Abwärmeproduktion steigt nicht mehr linear, sondern etwa exponentiell an. Mit den Gleichungen (3.28) bis (3.30) wird die Abwärmeproduktion quantifiziert.

Thermisches Modell

Das thermische Modell des Zellstapels bildet eine Bipolarplatte ab, die von den Fluiden Luft, Thermalöl und Synthesegas durchströmt wird. Die Simulationsergebnisse werden dann auf den gesamten Zellstapel skaliert. Die Membran wird aufgrund der geringen Dicke (Abb. 5.3) nicht modelliert. Abbildung 5.5 zeigt die räumliche Anordnung der Fluid- und Festkörpervolumen beispielhaft für zwei Ebenen. Die Anordnung Membran/Bipolarplatte wiederholt sich entsprechend der Zellenzahl in x-Richtung.

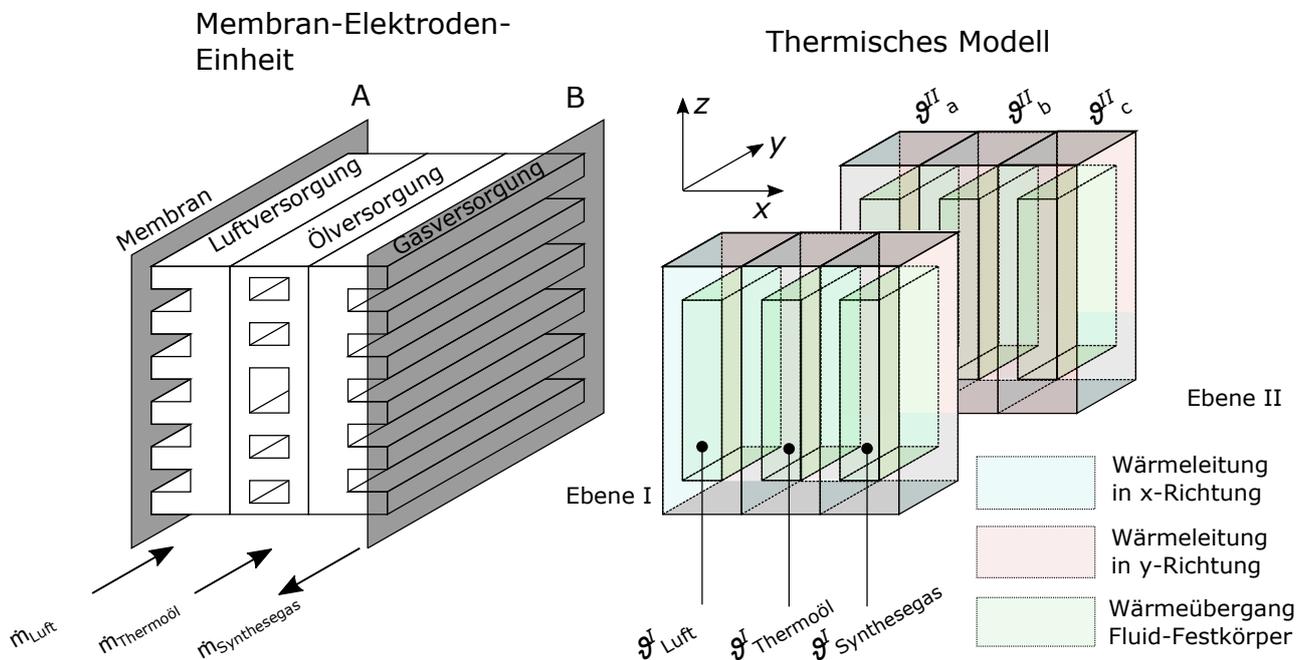


Abb. 5.5: Thermisches Ersatzmodell für eine Bipolarplatte

Im Modell werden fünf Ebenen in y-Richtung aneinandergereiht, um das thermische Verhalten der Wärmeübertrager abzubilden. Wie aus der Abbildung 5.5 hervorgeht gibt es

1. eine Gleichstromanordnung für Luft und Thermalöl und
2. eine Gegenstromanordnung für Thermalöl und Synthesegas.

Wegen der thermischen Leitfähigkeit der Bipolarplatte sind beide Wärmeübertrager miteinander gekoppelt. Es wird angenommen, dass die bipolarplattenbezogene Abwärme des Zellstapels (Gl. 3.30)

$$\dot{Q}_{Bpp}^{Abw} = \dot{Q}_{Zsp}^{Abw} / N \quad (5.14)$$

unabhängig von der Position der Bipolarplatte im Zellstapel ist. Sie wird im Modell gleichmäßig auf jedes Festkörpervolumen aufgeteilt. Durch die sich wiederholende Anordnung der Bipolarplatten wird der jeweilige Wärmestrom, der durch die Membran in die linke und rechte Seite der Bipolarplatte tritt, über die jeweils andere Temperatur berechnet:

$$\Delta\vartheta_{Fk-Fk} = \vartheta_{Fk,A}^I - \vartheta_{Fk,B}^I \quad (5.15)$$

Dadurch wird impliziert, dass die Membran masselos ist und die Wärmeleitung nicht behindert. Nach außen wird der Zellstapel als adiabat angenommen.

Die Bipolarplatte wird anhand ihrer Geometrie und der Stoffeigenschaften nach [55, 56] modelliert. Die Massen der Fluide können über die Geometrie der Bipolarplatte abgeschätzt werden, wobei für die Gasdichte eine Temperatur von 170 °C angenommen wird. Die Stoffeigenschaften des Thermalöls werden [57] entnommen.

5.3 Brennstoffzellenmodul

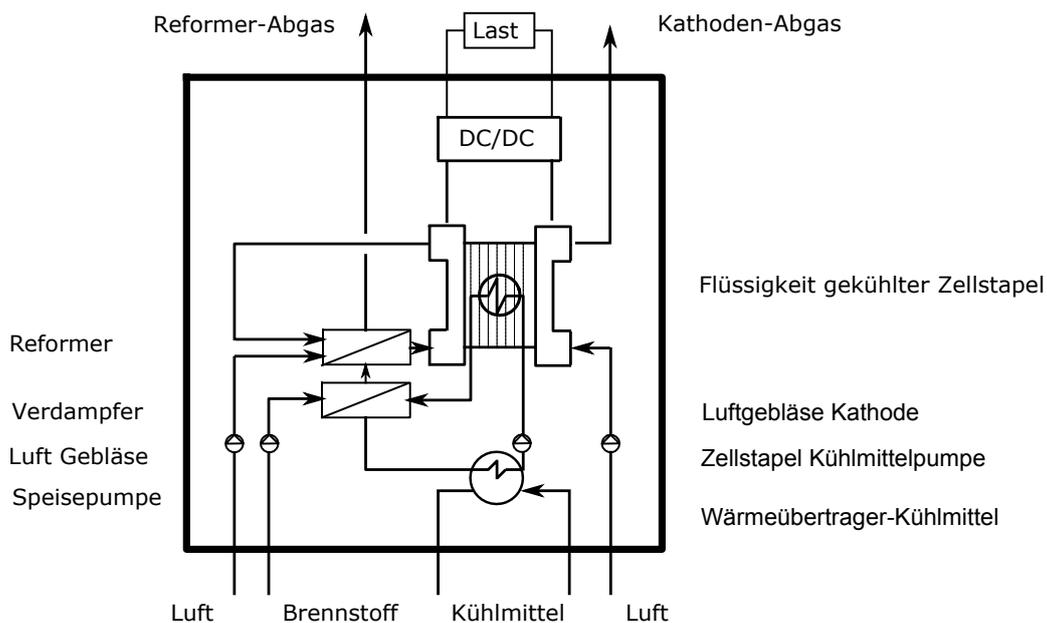


Abb. 5.6: Verfahrenstechnische Baugruppen und Stoffströme eines HT-PEM-Brennstoffzellenmoduls

Abbildung 5.6 zeigt ein Brennstoffzellenmodul, bestehend aus den Baugruppen Zellstapel, Reaktor, Brenner, Verdampfer und einigen Hilfskomponenten. Wärme wird in den drei Baugruppen konvektiv und konduktiv übertragen. Um eine Regelgröße zu beeinflussen, stehen meist mehrere Stellgrößen zur Verfügung. Beispielsweise geschieht die Kühlung des Zellstapels über Synthesegas, Luft/Wasserdampf und Thermalöl. Die Wärmeversorgung des Reaktors geschieht über die Verbrennung des Restwasserstoffs, dabei kann Luft zur Kühlung des Rauchgases eingesetzt

werden. In beiden Fällen wirken die Temperaturen und Massenströme auf nachfolgende Prozesse ein, wie aus Tabelle 5.3 hervorgeht.

Tab. 5.3: Stoffströme, thermische Quellen/Senken und Regelgrößen eines Brennstoffzellenmoduls

Medium	therm. Quelle	therm. Senke	Regelgröße
Thermalöl	Zellstapel	1. Verdampfer 2. Zwischenkühler	Zellstapeltemperatur
Kathodenluft	Zellstapel	Abgaskühler	1. O ₂ -Stöchiometrie 2. Zellstapeltemperatur
Brennerluft/ Restwasserstoff	Brenner	1. Reaktor 2. Verdampfer 3. Abgaskühler	Reaktortemperatur
Speisestrom/ Synthesegas	1. Verdampfer 2. Reaktor 3. Zellstapel	Brenner	H ₂ -Stöchiometrie 2. Zellstapeltemperatur 3. Brennertemperatur
el. Strom	-	-	1. el. Leistung 2. Zellstapeltemperatur

Folgende Annahmen werden für die Regelung und Simulation eines Brennstoffzellenmoduls getroffen:

1. Der Massenstrom des Thermalöls wird geregelt, um den Zellstapel auf konstanter Temperatur zu halten. Als Regelgröße wird dafür die Temperatur des Thermalöls nach dem Zellstapel genutzt.
2. Die Kathodenluft wird überschüssig und proportional zum elektrischen Strom zugeführt.
3. Das Brennstoffzellenmodul wird mit Wasserstoffüberschuss betrieben. Geregelt wird der Wasserstoffüberschuss in Abhängigkeit der elektrischen Leistungsabgabe und der Reaktortemperatur, indem der Speisestrom angepasst wird.
4. Die Brennerluft wird überschüssig zugeführt und folgt einem Vorgabewert, damit die Wärmeversorgung des Reaktors über die zuvor genannte Regelung des Restwasserstoffes erfolgen kann.
5. Die maximale Leistung des Zellstapels beträgt 5300 W, wobei bei Nennlast etwa 300 W für die Hilfssysteme (Pumpen, Lüfter und Elektronik) benötigt werden. Die Leistungen der Pumpen und Lüfter werden mit einem kubischen Ansatz auf ihre jeweilige Betriebsleistung skaliert, so dass

$$P \sim (c \dot{m})^3 \quad (5.16)$$

gilt.

Tabelle 5.4 zeigt typische Betriebstemperaturen, die in der Simulation als Sollwert bzw. Folgewert vorgegeben werden. Entgegen der messtechnischen Untersuchung des Reformers (Kap. 4) werden auch höhere Rauchgastemperaturen nach dem katalytischen Brenner zugelassen, wodurch sich höhere Reaktortemperaturen ergeben.

Tab. 5.4: Betriebstemperaturen eines Brennstoffzellenmoduls

Komponente	Typ	Temperatur	Referenz
Zellstapel	therm. Quelle	$\vartheta_{Zsp} \approx 175 \text{ °C}$	[58], C.1
Brenner	therm. Quelle	$400 \text{ °C} < \vartheta_{kB} < 680 \text{ °C}$	Abb. 4.6a
Reaktor	therm. Senke	$240 \text{ °C} < \vartheta_{Rea} < 285 \text{ °C}$	[59–65]
Verdampfer	therm. Senke	$\vartheta_{Ver} > 85 \text{ °C}$	[66]

5.4 Simulationsergebnisse

Die folgenden Simulationen werden für eine Umgebungstemperatur von 20 °C bei einer relativen Feuchte von 50 % durchgeführt.

5.4.1 Stationäres Verhalten

Die Bezugsgröße in den folgenden Abbildungen ist die elektrische Zellstapelleistung vor dem internen DC/DC-Wandler. Die Leistung für den Eigenbedarf ist bereits berücksichtigt. Folgende Szenarien werden untersucht:

- S1** neuwertiger Zellstapel, Betrieb mit lastabhängigem λ_{kB,O_2}
- S2** neuwertiger Zellstapel, Betrieb mit konstantem λ_{kB,O_2}
- S3** degradiertes Zellstapel, Betrieb mit lastabhängigem λ_{kB,O_2}
- S4** degradiertes Zellstapel, Betrieb mit konstantem λ_{kB,O_2}

Betriebsgrößen

Die Betriebsgrößen für einen neuwertigen Zellstapel zeigt Abbildung 5.7. Als Polarisationskurve werden die Parameter für *Modell* aus Tabelle 5.2 verwendet. Die Ergebnisse für einen degradierten

Zellstapel zeigt Abbildung 5.8. Als Polarisationskurve werden die Parameter für *Messung 2* aus Tabelle 5.2 eingesetzt.

In der Simulation zeigt sich, dass das energetische Verhalten im Vergleich zu den Herstellerangaben [67] gut abgebildet wird. Unterschiede im Verlauf können durch abweichendes thermisches Verhalten von Reformer und Zellstapel verursacht werden. Der Reformer wurde unter Laborbedingungen vermessen, der Zellstapel wurde über Literaturwerte modelliert und als adiabat angenommen. Ferner besteht die Möglichkeit, dass im Original andere Steuer- und Regelalgorithmen implementiert sind.

Maßgebend für den Wirkungsgrad ist die Polarisationskurve und durch das Zusammenspiel aller Systeme ergibt sich damit der Wirkungsgradverlauf. Im degradierten Fall (S3 in Abb. 5.8a) verschlechtert sich der Verlauf um 5 Prozentpunkte gegenüber dem Neuzustand (S1 in Abb. 5.7a). Die Wirkungsgradberechnung erfolgt nach Gleichung (3.13). Die spezifische Kohlenstoffdioxid-Produktionsrate in Abbildung 5.7h und 5.8h verhält sich proportional zum zugeführten Brennstoff. Diese Werte stimmen gut mit der vorangegangenen Untersuchung überein (Tab. 3.3).

Das Brennstoffzellenmodul kann mit konstantem und veränderlichem Luftüberschuss am katalytischen Brenner (λ_{kB,O_2}) arbeiten. Es zeigt sich, dass ein bei Teillast ansteigender Luftüberschuss für eine gute Wärmeversorgung am Reaktor sorgt, denn die Reformerabgastemperatur fällt nicht unter 150 °C (S1 und S3 in Abb. 5.7e und 5.8e). Im Gegenzug steigt bei der Betriebsweise mit veränderlichem Luftüberschuss der spezifische Luftbedarf gegenüber S2 und S4 in Abbildung 5.7g und 5.8g.

Die Kathodenabgastemperatur liegt im degradierten Fall (Abb. 5.8f) über der des Neuzustandes (Abb. 5.7f), denn dann entsteht mehr Abwärme im Zellstapel.

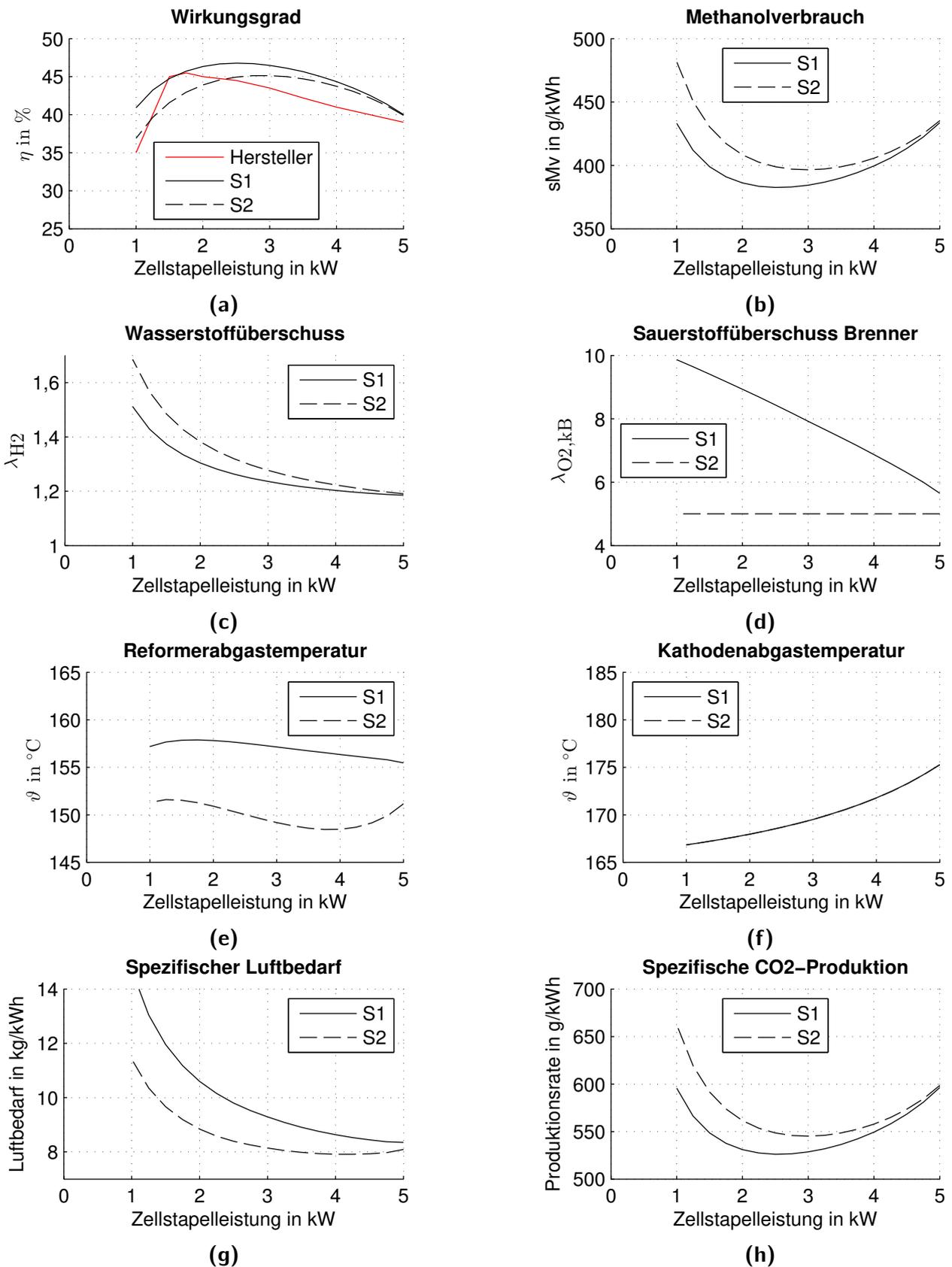


Abb. 5.7: Simulierte Betriebsgrößen eines Brennstoffzellenmoduls mit der Polarisationkurve *Modell* (Tab. 5.2) – S1: lastabhängiges λ_{kB,O_2} und S2: konstantes λ_{kB,O_2}

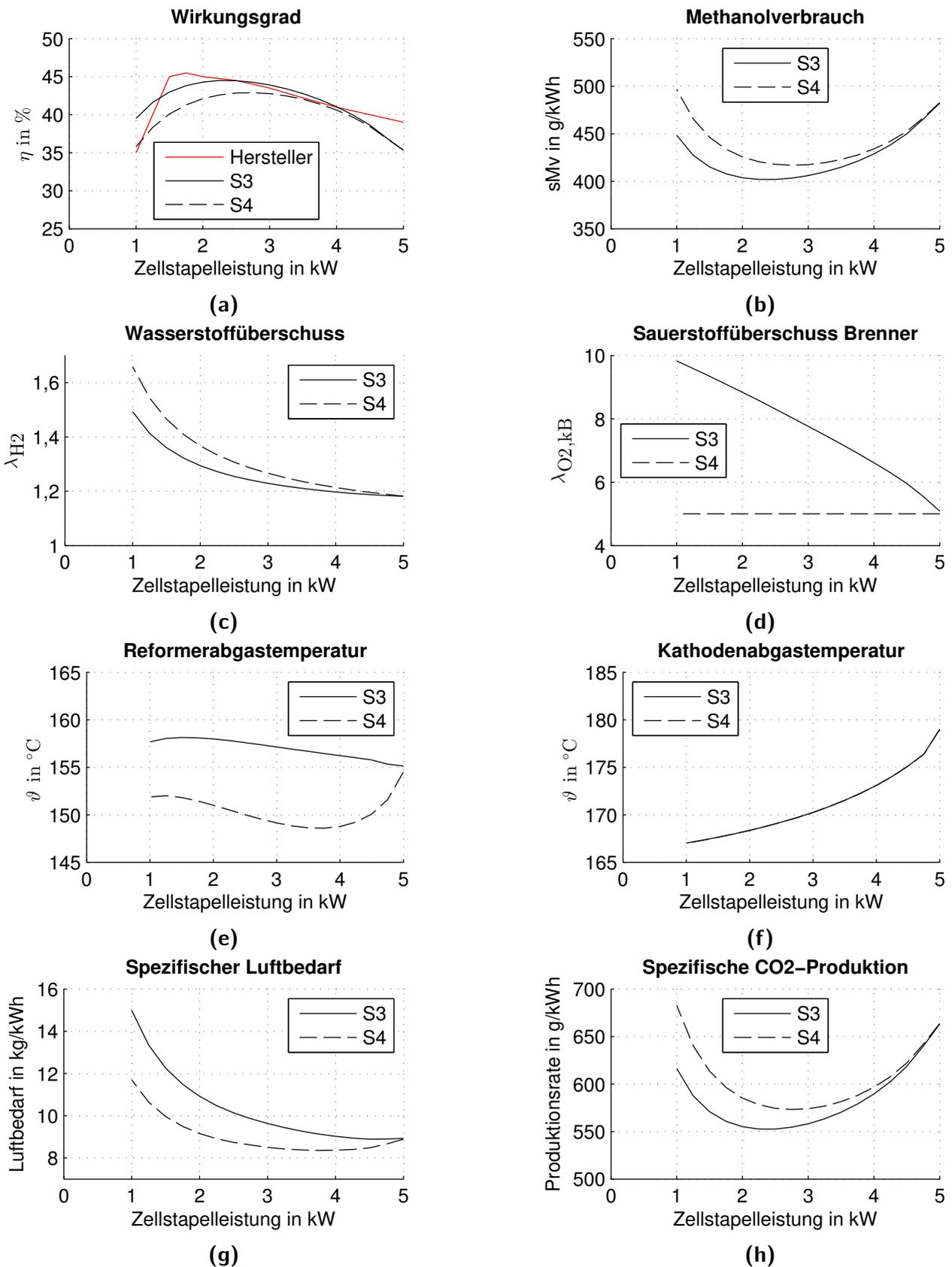
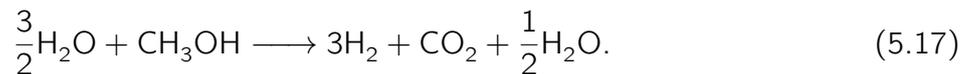


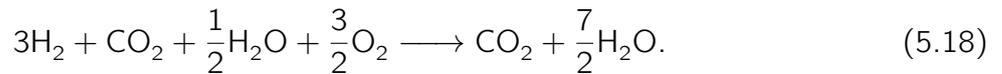
Abb. 5.8: Simulierte Betriebsgrößen eines Brennstoffzellenmoduls mit der Polarisationkurve *Messung 2* (Tab. 5.2) – S3: lastabhängiges λ_{kB,O_2} und S4: konstantes λ_{kB,O_2}

Wasserrückgewinnung aus dem Abgas

Das Wasser befindet sich dampfförmig im Anlagenabgas. Mit Hilfe der Reaktionsgleichungen (4.9) für die Dampfreformierung, der Brennstoffzellenreaktion (Gl. 1.1) und dem Mischungsverhältnis des Brennstoffes (Gl. 3.15) lässt sich die Wasserproduktion berechnen. Für ein Brennstoffgemisch mit $S/C = 1,5$ ergibt sich:



Im HT-PEM-Verfahren wird der gesamte Wasserstoff mit Sauerstoff umgesetzt:



Damit entsteht bei Betrieb das 1,33-fache der zugeführten Wassermenge. Es sollte also möglich sein einen wesentlichen Anteil des Wassers durch Kondensation zurückzugewinnen und erneut für die Reaktion zu verwenden.

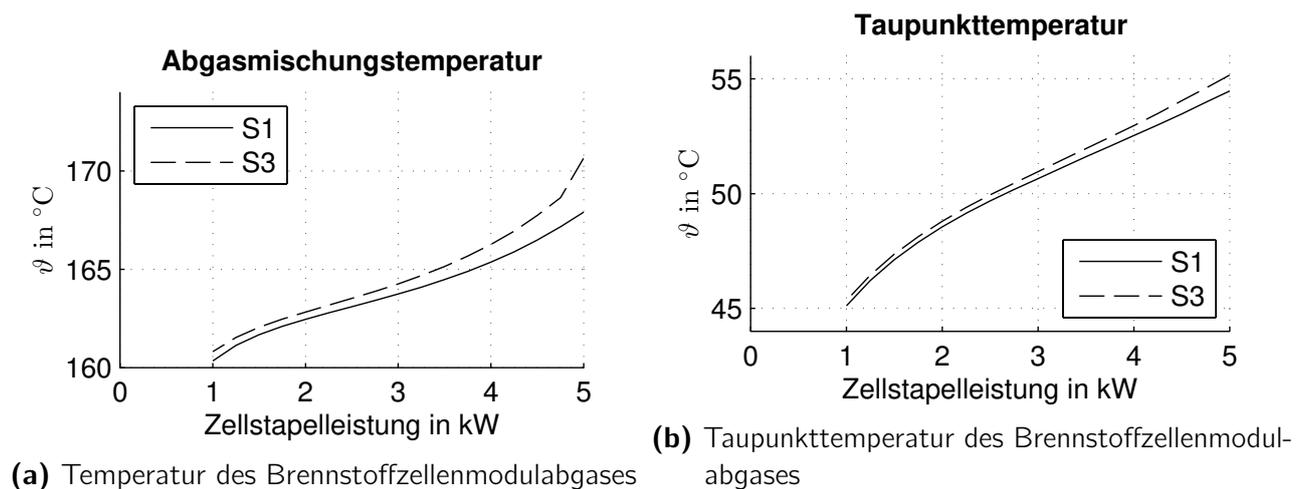


Abb. 5.9: Eigenschaften des Brennstoffzellenmodulabgases für stationären Betrieb

Dies wird für die beiden effizienten Betriebsfälle (S1 und S3) untersucht. Das Brennstoffzellenmodulabgas besteht aus den Abgasströmen von Reformer und Zellstapel. Infolge der Einzeltemperaturen des Reformerabgases (Abb. 5.7e und 5.8e) und des Kathodenabgases (Abb. 5.7f und 5.8f) stellt sich eine Abgasmischungstemperatur nach Abbildung 5.9a ein. Im degradierten Fall (S3) steigt die Abgastemperatur aufgrund der erhöhten Temperatur des Kathodenabgases. Die Taupunkttemperaturen des jeweiligen Abgases sind in Abbildung 5.9b angegeben. Im degradierten Zustand liegt die Taupunkttemperatur wegen des größeren Brennstoffverbrauchs oberhalb der für den Neuzustand gültigen Temperatur.

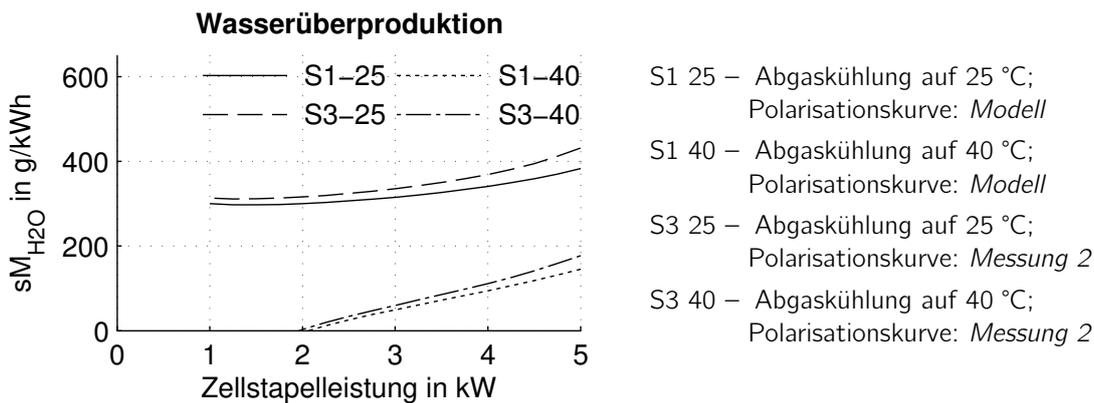


Abb. 5.10: Wasserüberproduktion durch Abgaskühlung und Kondensation für unterschiedliche Kühltemperaturen

In Abbildung 5.10 ist die spezifische Wasserüberproduktionsrate

$$sM_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{K}} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Ss}}}{P_{\text{Zsp}}^{\text{el}}} \quad (5.19)$$

nach der Leistung angegeben. In der Simulation wird das Abgas auf die Temperaturen 25 °C und 40 °C abgekühlt. Von der dabei anfallenden Kondensatmenge $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{K}}$ wird der Wasseranteil des Speisestroms $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Ss}}$, abgezogen. Es zeigt sich, dass die Wasserüberproduktionsrate hauptsächlich von der Kühltemperatur abhängt und nur in geringem Umfang vom Zustand des Zellstapels. Im degradierten Zustand fällt aufgrund des höheren Brennstoffverbrauchs immer mehr Kondensat an als im Neuzustand. Wird das Abgas auf unter 40 °C abgekühlt, kann das Brennstoffzellenmodul seinen Wasserbedarf ab etwa 1,9 kW Modulleistung decken. Wird das Abgas auf unter 25 °C abgekühlt, fällt immer ausreichend Kondensat an.

Abwärme in Kühlwasser und Abgas

Die Berechnung der Kühlwasserabwärme erfolgt unter der Annahme, dass die zwei Zwischenkühler (intern und extern, Abb. 3.1) verlustfrei und mit konstanten Vorlauftemperaturen arbeiten. Die ans Kühlwasser übertragene Wärme ist in Abbildung 5.11a angegeben. Aus der Abbildung geht hervor, dass der degradierte Zellstapel mehr Abwärme produziert als im Neuzustand.

Zusätzlich verlässt Abwärme das Brennstoffzellenmodul mit dem Abgas. Es wird angenommen, dass der Abgasmassenstrom auf 25 °C abgekühlt wird und die Abgasfeuchte 100 % beträgt.

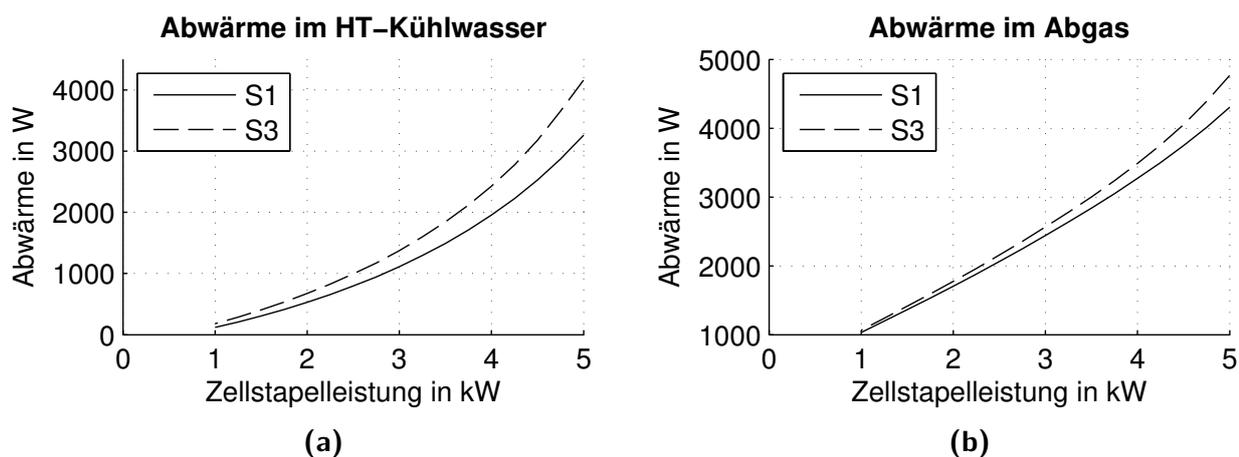


Abb. 5.11: Simuliertes Abwärmeverhalten eines Brennstoffzellenmoduls

5.4.2 Dynamisches Verhalten

Die maximale Leistungsabgabe des Brennstoffzellenmoduls ist über die Zellzahl des Zellstapels festgelegt (Abb. 5.4b). Die minimale Leistungsabgabe des Brennstoffzellenmoduls ist über die für die Speisestromverdampfung erforderliche Zellstapelabwärme festgelegt (Abb. 5.6), wobei das vom katalytischen Brenner erzeugte warme Rauchgas unterstützend wirkt. Sobald mehr Zellstapelabwärme bereitsteht als für die Verdampfung des Speisestroms und zur Deckung von Verlusten benötigt wird, befindet sich Abwärme im Kühlwasser. In der Abbildung 5.11a könnte die Grenze bei 250 W bis 750 W liegen. Durch Veränderung der λ_{H_2} -Regelung kann dieser Nulldurchgang verschoben werden. Wird beispielsweise bei kleinen Leistungen der Restwasserstoff stärker abgesenkt als in Abbildung 5.7c, erfolgt der Nulldurchgang bei etwa 1000 W elektrischer Zellstapelleistung und zusätzlich steigt der Wirkungsgrad entsprechend Abbildung 5.7a an. Eine elektrische Leistungsabgabe unter 1000 W ist demnach möglich, aber mit den gewählten Reglereinstellungen bildet der Leistungsbereich $1000 \text{ W} \leq P_{\text{el}} \leq 5000 \text{ W}$ die Bandbreite, in der ein zufriedenstellendes Übergangsverhalten erzielt wird.

In Abbildung 5.12 sind die Simulationsergebnisse für den Fall S1 angegeben. Der oberste Zeitverlauf zeigt die Leistungsabgabe, der zweite die Synthesegastemperaturen in den Ebenen I, III und V des Reaktors, der dritte den Wasserstoffüberschuss und der unterste den zugeführten Speisestrom. In der Simulation wird das Brennstoffzellenmodul bei $t = 0 \text{ h}$ gestartet und auf Betriebstemperatur gebracht. Ab $t \approx 1 \text{ h}$ ist das Modul betriebsbereit und ab $t \approx 2,75 \text{ h}$ wird ein stufenförmiges Lastsignal, dessen oberer Wert mit zunehmender Zeit abnimmt, vorgegeben. Es ist zu erkennen, dass der Wasserstoffüberschuss abhängig von der Reaktortemperatur eingestellt wird. Der Wasserstoffüberschuss fällt mit steigender Leistungsabgabe (stationäres Verhalten: Abb. 5.7c). Mit zunehmender Last fällt die Reaktortemperatur z. B. bei $t \approx 8,4 \text{ h}$ unter den Sollwert und der Speisestrom wird angehoben. Die Regelung stellt den Speisestrom so ein, dass die für diese Last vorgegebene Reaktortemperatur erreicht wird (Folgewertregelung). Im stationären Zustand ist der Wasserstoffüberschuss höher als beim Leistungssprung, hier zeigt

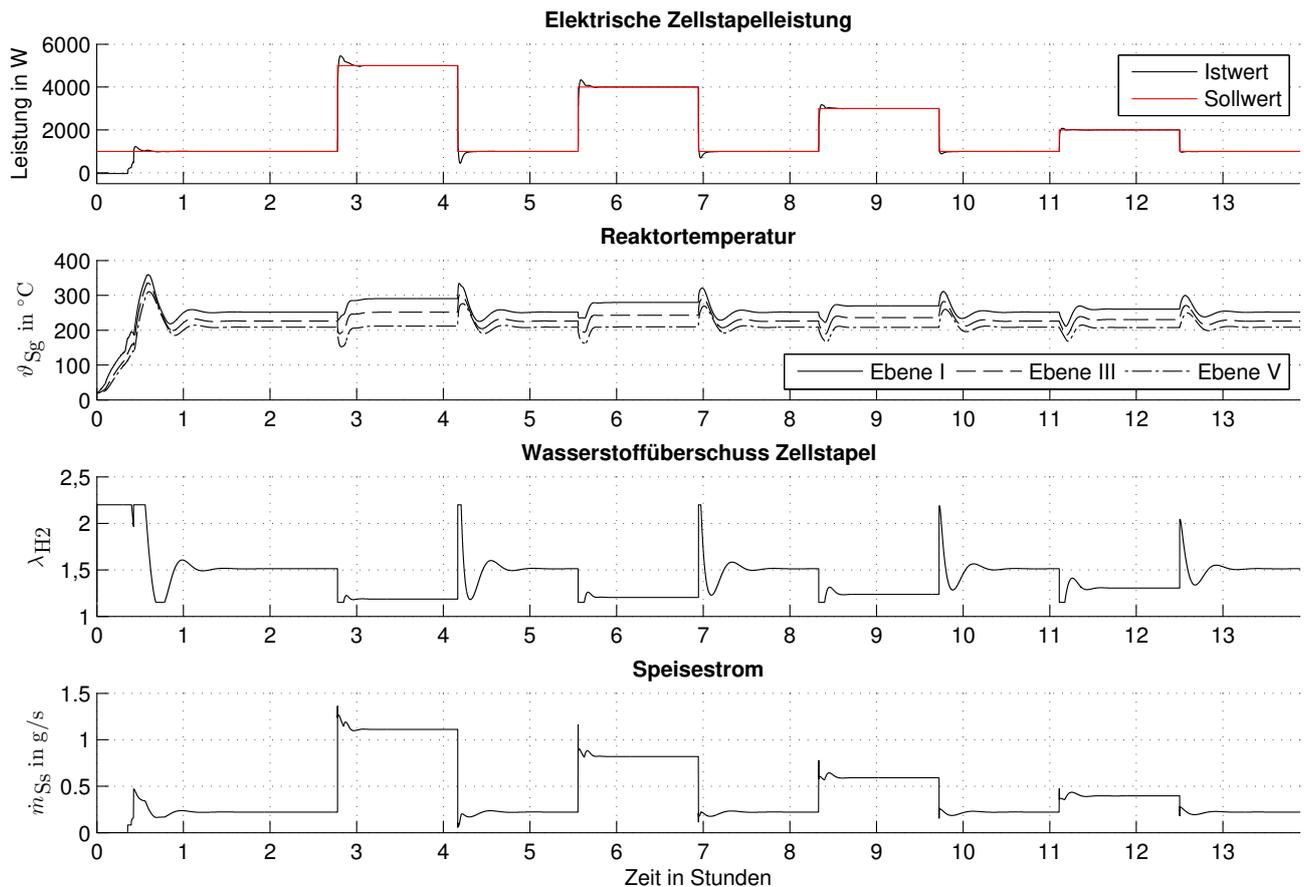


Abb. 5.12: Simuliertes Zeitverhalten der elektrischen Leistung, der Synthesegastemperatur, des Wasserstoffüberschusses und des Speisestroms

sich die Begrenzung im Regler.

Regelung

Eine übergeordnete Automatik gibt der Regelung des Brennstoffzellenmoduls einen Sollwert für die Leistung vor. Die Regelung der elektrischen Leistung (Abb. 5.13) erfolgt, indem die aktuelle Leistung des Zellstapels zurückgeführt und mit dem Sollwert verglichen wird. Bei einer Regeldifferenz stellt der Regler (PI-Regler Leistung-Bzm in Abb. 5.13) die elektrische Stromstärke ein, wobei die Stromstärke auf den Wert einer lastabhängigen Vorsteuerung addiert wird. Auf diese Weise wird eine durch Degradation verminderte Leistungsfähigkeit am Zellstapel ausgeglichen, denn bei reduzierter Zellstapelspannung wird nun die geforderte elektrische Leistung mit erhöhtem Strom erreicht.

Zusätzlich wird die Synthesegastemperatur zurückgeführt und mit einem Sollwert verglichen, der über eine lastabhängige Vorsteuerung $\lambda_{H_2} = f(P_{Zsp})$ bestimmt wird, wobei P_{Zsp} der Sollwert der

Leistung ist. Ein PID-Regler (PID-Regler λ_{H_2} in Abb. 5.13) liefert eine Zugabe zum Wasserstoffüberschuss, wenn die Synthesegastemperatur zu niedrig, bzw. eine Reduktion, falls sie zu hoch ist. Der Wasserstoffüberschuss wird zuvor ebenfalls über eine lastabhängige Vorsteuerung bestimmt.

Die Aufgabe der Vorsteuerungen ist es, möglichst schnell auf Änderungen der Lastanforderung zu reagieren. Lastabhängig werden für den jeweiligen Regelkreis vorzeichen- und größenordnungsmäßig passende Werte geliefert. Der jeweilige Regler muss dann nur noch kleine Regelabweichungen ausgleichen.

Das Signal des elektrischen Stroms wird dem Zellstapel über ein PT_1 -Glied (Stromsteuerung Zellstapel in Abb. 5.13) zugeführt. Damit wird sichergestellt, dass die Stromentnahme im Zellstapel zeitlich nach der Synthesegasproduktion im Reaktor erfolgt.

Die Luftversorgung des Zellstapels ist stromgesteuert. Der Sauerstoffüberschuss im Zellstapel ist konstant: ($\lambda_{O_2, Bz} = 2,4$). Die Dynamik des Zellstapelgebläses wird über ein PT_1 -Glied abgebildet, dessen Zeitkonstante zu $T = 1$ s angenommen wird.

Gemeinsam mit dem Wasserstoffüberschuss wird das Signal für den elektrischen Strom dem Reaktormodell übergeben. Zuvor wird es in einen äquivalenten Wasserstoffmassenstrom umgerechnet (Gl. 3.27 und Gl. 5.11), der den Zellstapel hinsichtlich des elektrischen Stroms und den katalytischen Brenner hinsichtlich der Wärme für die Temperaturhaltung des Reaktors versorgt.

Die Luftversorgung des katalytischen Brenners ist als stromabhängige Folgewertregelung ausgelegt. Dazu ist der Sauerstoffüberschuss (Gl. 3.26) zu jedem elektrischen Strom in einer Kennlinie hinterlegt. Ein PI-Regler (PI-Regler: λ_{O_2} in Abb. 5.13) stellt den Luftmassenstrom für den katalytischen Brenner ein indem sein Ausgangssignal auf einen Mittelwert addiert wird. Das Gebläse wird über ein PT_1 -Glied abgebildet, dessen Zeitkonstante zu $T = 1$ s angenommen wird. Der Sauerstoffüberschuss wird gemessen und zurückgeführt.

Durch die Verbrennung des Restwasserstoffes im katalytischen Brenner entsteht warmes Rauchgas, das in Verbindung mit dem Thermodynamikmodell für den Reformer und den Zellstapel die Berechnung der Fluid- und Festkörpertemperaturen ermöglicht. In der Abbildung 5.13 ist das Thermodynamikmodell nicht ausführlich dargestellt. Lediglich der Signalfluss für das Rauchgases nach dem katalytischen Brenner ist skizziert. Der Enthalpiestrom gelangt zunächst in den Reaktor und anschließend in den Verdampfer.

Übergangverhalten

Die Dynamik des Brennstoffzellenmoduls wird durch das Zeitverhalten der Synthesegasproduktion zusammen mit der Regelung bestimmt. Abbildung 5.14 zeigt die Reaktion auf positive und negative Sprünge des Sollwertes für die Leistung (Zsp-Leistung in Abb. 5.13). Die Regelung sorgt dafür, dass sich alle Temperaturen und Überschussverhältnisse (Tab. 5.4 und Abb. 5.12) in zulässigen Bereichen bewegen.

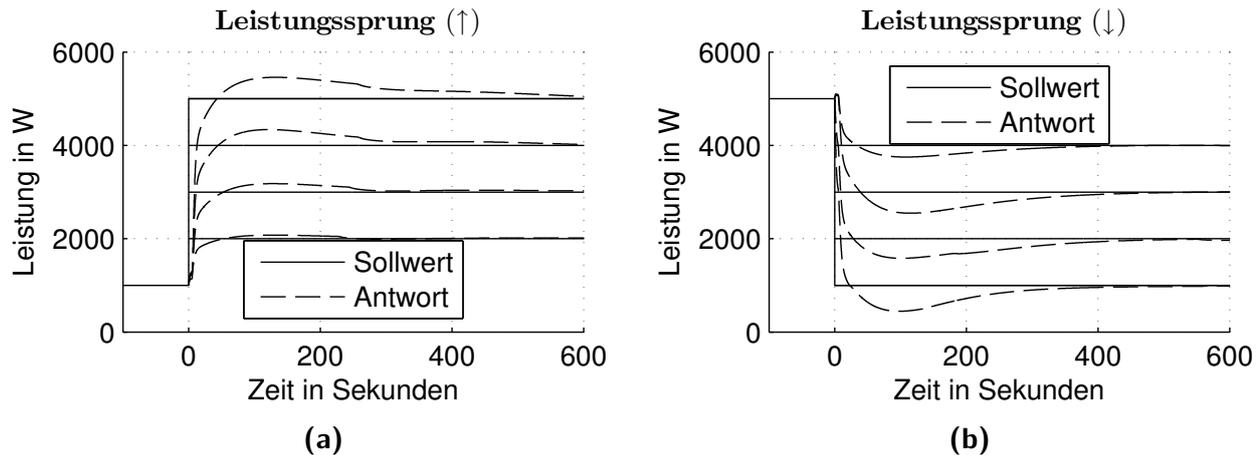


Abb. 5.14: Simuliertes Zeitverhalten hinsichtlich der Leistungsänderung für aufwärtsgerichtete (Start 1000 W) und abwärtsgerichtete (Start 5000 W) Sprünge.

Die Übertragungsfunktion mit Totzeit, die das Leistungsverhalten des Brennstoffzellenmoduls (elektrische Zellstapelleistung in Abb. 5.12) in guter Näherung beschreibt, wird durch Minimierung der quadratischen Differenz ermittelt:

$$G_{Bzm}(s) = \frac{(T_{V1} \cdot s + 1)(T_{V2} \cdot s + 1)}{(T_1 \cdot s + 1)(T_2 \cdot s + 1)(T_3 \cdot s + 1)} e^{-s \cdot T_t}$$

mit $T_{V1} = 24,8$ Sekunden
 $T_{V2} = 181,5$ Sekunden
 $T_1 = 2,2$ Sekunden
 $T_2 = 39,2$ Sekunden
 $T_3 = 144,6$ Sekunden
 $T_t = 5,0$ Sekunden

(5.20)

Es zeigen sich Überschwingler im Bereich von 8 % bis 12 %, wobei der kleinere Wert für kleine Leistungsänderungen gilt. Die Unterschwingler fallen größer aus, sie liegen im Bereich von 14 % bis 25 %, wobei der große Wert nun für kleine Leistungsänderungen gilt. Das Verhalten ergibt sich vorwiegend aus der Wärmeleitung im Festkörper sowie aus dem Energieaustausch durch Wärmeübergang von einem Fluid auf den Festkörper (Anhang D).

Das simulierte Zeitverhalten erklärt nur bedingt, weswegen der Hersteller die Leistungsänderungsrate beschränkt (Abb. 3.10). Die Ergebnisse mit der Begrenzung der Änderungsrate (Gl. 2.3) sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Ungewollte Überleistungen fallen im Vergleich zu Abbildung 5.14 kleiner aus, verschwinden aber nicht vollständig. Bei einer Leistungsänderung von 1000 W auf 5000 W, beträgt der Überschwinger nur noch 7 % (zuvor 12 %).

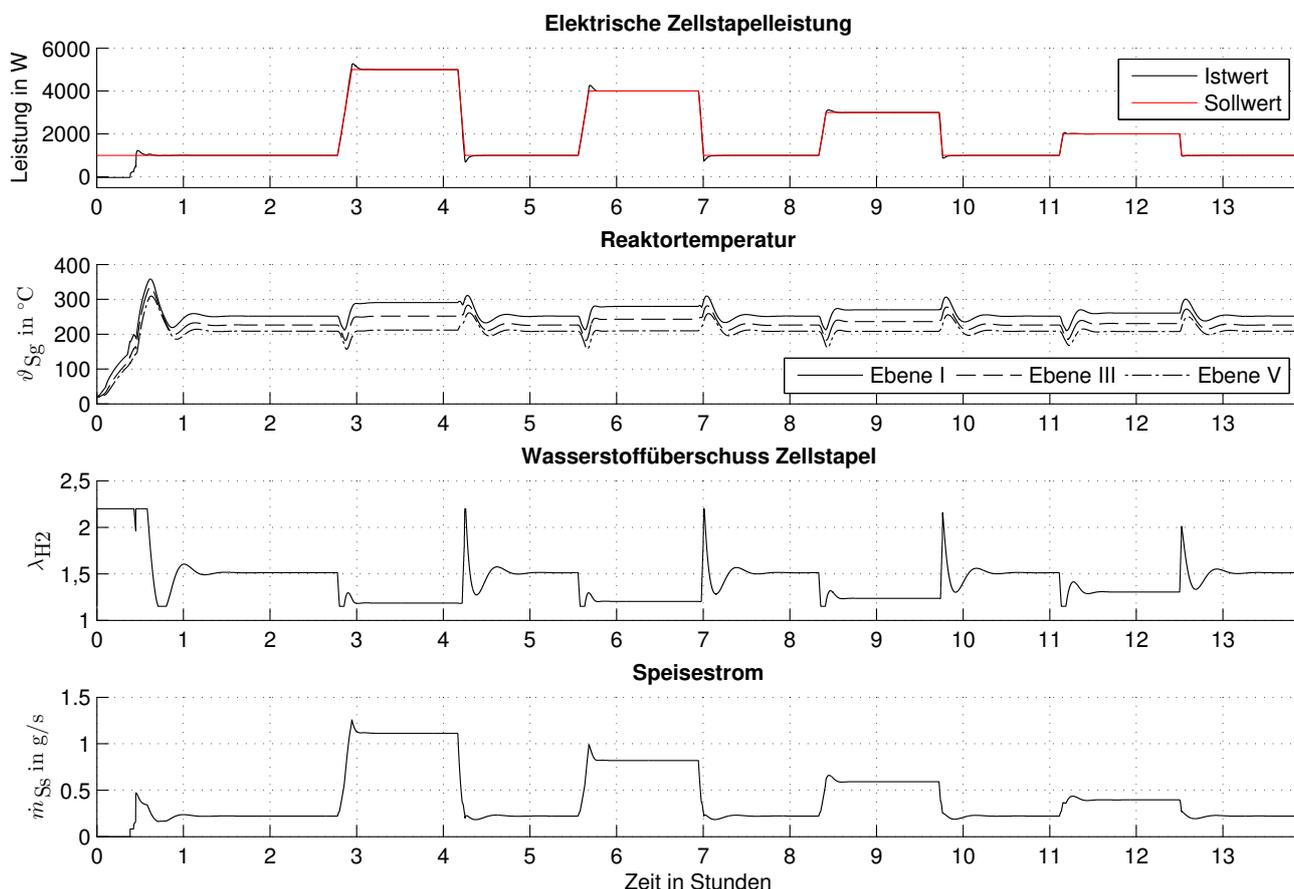


Abb. 5.15: Simuliertes Zeitverhalten der elektrischen Leistung, der Synthesegastemperatur, des Wasserstoffüberschusses und des Speisestroms mit vorgegebener Leistungsänderungsrate

Das Temperaturverhalten des Synthesegases im Reaktor verbessert sich aber, da sich der Wasserstoffüberschuss nun nicht mehr sprunghaft ändert. Damit können geringere Temperaturänderungsraten erreicht werden, was vermutlich die Standzeit des Katalysatormaterials im Reaktor erhöht.

Kleine Laständerungen von je 5 % Nennleistung sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Dabei treten in der Regel keine Überleistungen auf. Die Leistungsabgabe folgt dann der PT_1 -Funktion, die für die Stromsteuerung des Zellstapels eingesetzt wird.

Im Ergebnis zeigt die Simulation, dass das Brennstoffzellenmodul heute konservativ betrieben wird und Potential für schnellere Lastwechsel vorhanden ist. Durch Anpassung des Wasserstoffüberschusses kann die minimale Leistungsabgabe des Brennstoffzellenmoduls verändert werden,

wobei sich dann ein schlechterer Teillastwirkungsgrad einstellt.

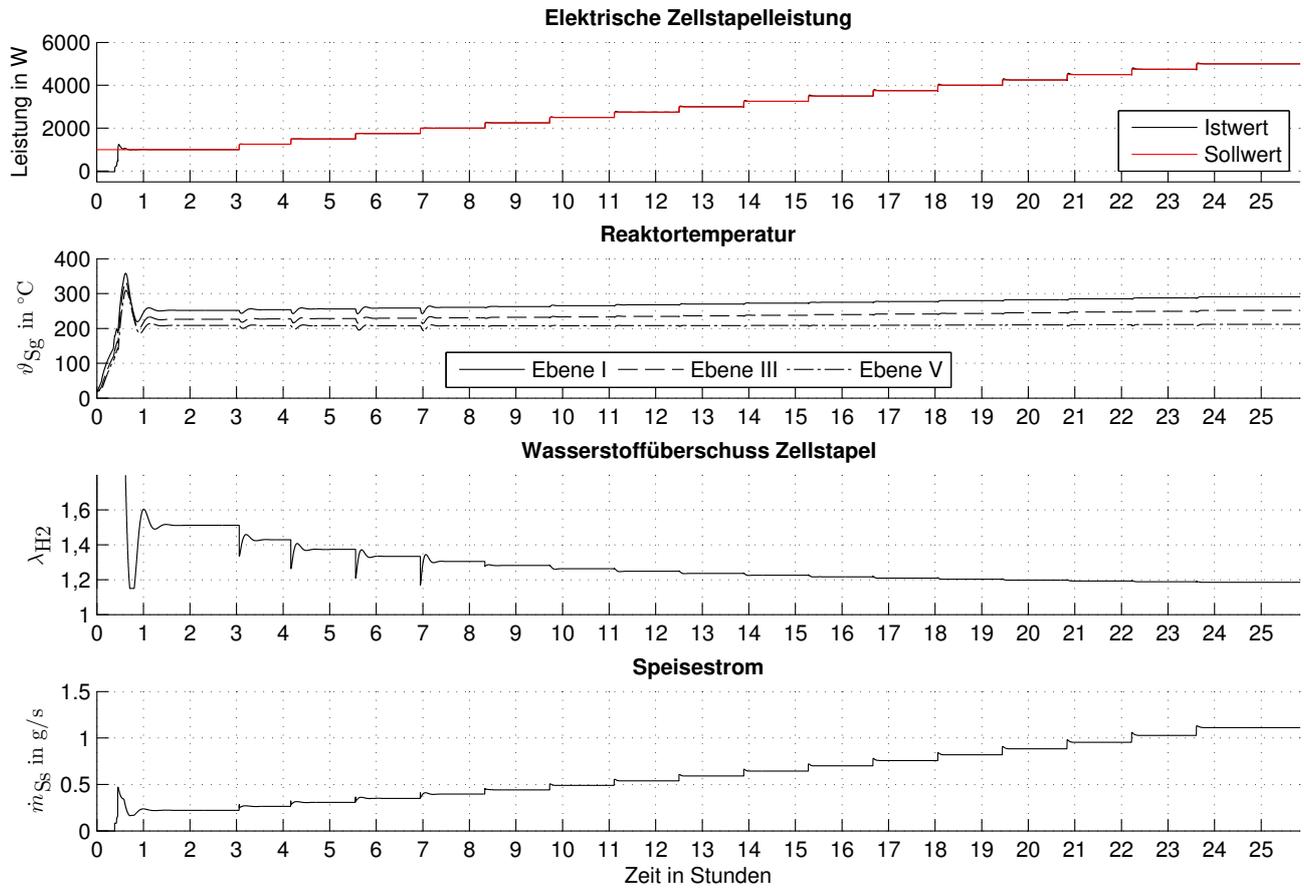


Abb. 5.16: Simuliertes Zeitverhalten der elektrischen Leistung, der Synthesegastemperatur, des Wasserstoffüberschusses und des Speisestroms bei je 5 % Lasterhöhung.

6 Energieversorgungssimulation am Beispiel einer Megayacht

Die elektrische Energieversorgung über eine HT-PEM-Brennstoffzellenanlage für die allgemeinen Verbraucher einer Megayacht (Kap. 2) wird simuliert. Zunächst wird die erforderliche Kapazität der Batterie bestimmt. Die Brennstoffzellenanlage wird auf Basis eines fünfzehntägigen Referenzszenarios mit einer heute üblichen Dieselgenerator Stromversorgung verglichen.

6.1 Auslegung der Brennstoffzellenanlage

Der Wirkungsgrad eines Brennstoffzellenmoduls fällt mit zunehmender Last ab (Abb. 5.7a). Wird bei gegebener Netzleistung die Anzahl N_{Bzm} der Brennstoffzellenmodule erhöht, reduzieren sich die Betriebskosten aufgrund des geringeren Brennstoffverbrauchs. Dem stehen die Anschaffungskosten C_{As} der Brennstoffzellenmodule gegenüber. Die Dimensionierung einer Brennstoffzellenanlage hinsichtlich der Modulanzahl und der Betriebslast ist auf ein Optimierungsproblem unter Nebenbedingungen zurückzuführen. Für die Untersuchung wird eine konstante Leistungsabgabe ($P_{\text{Netz}} = 1,7 \text{ MW}$) über einen Betrachtungszeitraum ($\Delta t = 20000 \text{ h}$) angenommen, der sich an der vom Hersteller als Entwicklungsziel erklärten Standzeit eines Brennstoffzellenmoduls orientiert.

Die Anschaffungskosten C_{As} entstehen aus der Anzahl der installierten Module

$$C_{\text{As}} = C_{\text{Bzm}} \cdot N_{\text{Bzm}} \quad (6.1)$$

und die Betriebskosten C_{B} aus dem Methanolverbrauch der Anlage

$$C_{\text{B}} = C_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \overline{sMv} \cdot P_{\text{Bzm}}^{\text{Nenn}} \cdot \text{Last} \cdot N_{\text{Bzm}} \cdot \Delta t. \quad (6.2)$$

Die maximale Anzahl der Brennstoffzellenmodule ist auf 450 begrenzt. Damit wird sichergestellt, dass die Gesamtmasse der Brennstoffzellenanlage nicht unnötig ansteigt.

Das Optimierungsproblem lautet:

$$\begin{aligned}
 & \min \quad C_{As} + C_B \\
 & \text{unter der Nebenbedingung:} \\
 & P_{N,Bzm} \cdot \text{Last} \cdot N_{Bzm} \cdot \prod \eta \cdot \Delta t = 34 \text{ GWh} \quad (6.3) \\
 & \text{Last} \leq 100 \% \\
 & N_{Bzm} \leq 450.
 \end{aligned}$$

Der spezifische Methanolverbrauch wird dabei mit einer linearisierten Näherung nach Abbildung 5.7b beschrieben:

$$\overline{sMv} = \frac{120 \text{ g/kWh}}{7 \text{ kW}} (P_{Bzm} - 1,5) \text{ kW} + 370 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}. \quad (6.4)$$

Alle weiteren Parameter sind in Tabelle 6.1 angegeben. In der Übertragungskette wird ein konstanter Gesamtwirkungsgrad $\prod \eta$ für die Leistungselektronik (DC/DC- und DC/AC-Wandler) zwischen Brennstoffzellenanlage und Netzeinspeisung angenommen.

Tab. 6.1: Parameter, Werte und Einheiten für das Optimierungsproblem

Parameter	Variable	Wert
Modulkosten	C_{Bzm}	Parameter der Optimierung
Modulanzahl	N_{Bzm}	Ergebnis der Optimierung
Methanolkosten	C_{CH_3OH}	0,33 EUR/kg
Netzleistung	P_{Netz}	Vorgabewert in kW
Wirkungsgrad	$\prod \eta$	0,9
Arbeitslast Bzm	Last	Ergebnis der Optimierung
Standzeit	Δt	20000 h

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.2. Die niedrigsten Gesamtkosten stellen sich bei Last = 100 % ein. Ein Wirkungsgrad optimierter Betrieb zahlt sich heute noch nicht aus, da die Anschaffungskosten für ein Modul größer sind, als die Einsparungen, die sich durch den Einsatz zusätzlicher Module ergeben. Variiert man die Anschaffungskosten für ein 5-kW-Brennstoffzellenmodul, zeigt sich, dass ein Wirkungsgrad optimierter Betrieb rentabel wird, sobald der Modulpreis in der Größenordnung von 2500 EUR liegt.

Die Brennstoffzellenanlage wird für die Energiesimulation so dimensioniert, dass der Betrieb vorwiegend in dem Bereich $50 \% < \text{Last} < 90 \%$ stattfindet. In diesem Bereich ist auch die Kohlenstoffdioxid-Produktion nahe dem Minimum, wie Abbildung 5.7h zeigt.

Tab. 6.2: Kostenoptimierter Brennstoffzellenbetrieb für eine Betriebszeit von 20000 h bei konstanter elektrischer Energie

C_{Bzm} in EUR/Modul	25000	2500	2000	1500
N_{Bzm}	340	377	425	450
Last/%	100	90,2	80,0	75,6
Kosten/%	100	42,6	41,1	39,5

6.2 Modellbildung Batteriespeicher

Mögliche Arten der Einbindung eines Batteriespeichers in ein Niederspannungsnetz zeigt Abbildung 2.9. Aufgrund der genannten Vorteile wird angenommen, dass sich der Batteriespeicher im Gleichspannungszwischenkreis befindet (Ausführung b in Abb. 2.9). Abbildung 6.1 zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild, wobei die verlustbehaftete Leistungselektronik darin nicht berücksichtigt wird.

Der Batteriespeicher besteht aus m parallelen Reihenschaltungen und diese aus je n Batteriemodulen. Jedes Batteriemodul besteht aus k in Reihe geschalteten Zellen. Die elektrische Wirkleistung der drehstromseitig angeschlossenen Verbraucher ist

$$P_{\text{Netz}} = U_{\text{Gszk}} \cdot I \cdot \eta_{\text{DC/AC}}. \quad (6.5)$$

Der Strom I_m durch ein Batteriemodul folgt aus der Strombilanz:

$$I_m = \frac{I - I_{\text{Bza}}}{m}. \quad (6.6)$$

Die Gleichspannung im Zwischenkreis folgt aus der Modul- und der Zellspannung:

$$U_{\text{Gszk}} = n \cdot U_{\text{Bat,Modul}} = n \cdot k \cdot U_{\text{Zelle}}. \quad (6.7)$$

Daraus folgt mit Gleichung (6.5) der Strom je Modul:

$$I_m = \frac{P_{\text{Netz}}}{\eta_{\text{DC/AC}} \cdot m \cdot U_{\text{Gszk}}} - \frac{I_{\text{Bza}}}{m}. \quad (6.8)$$

Der Strombeitrag der Brennstoffzellenanlage ist in Abhängigkeit ihrer Leistung:

$$I_{\text{Bza}} = \frac{P_{\text{Bza}} \cdot \eta_{\text{DC/DC}}}{U_{\text{Gszk}}}. \quad (6.9)$$

Die Gesamtladung des Batteriespeichers ist:

$$Q_{\text{Speicher}} = m \cdot Q_{\text{Bat}}. \quad (6.10)$$

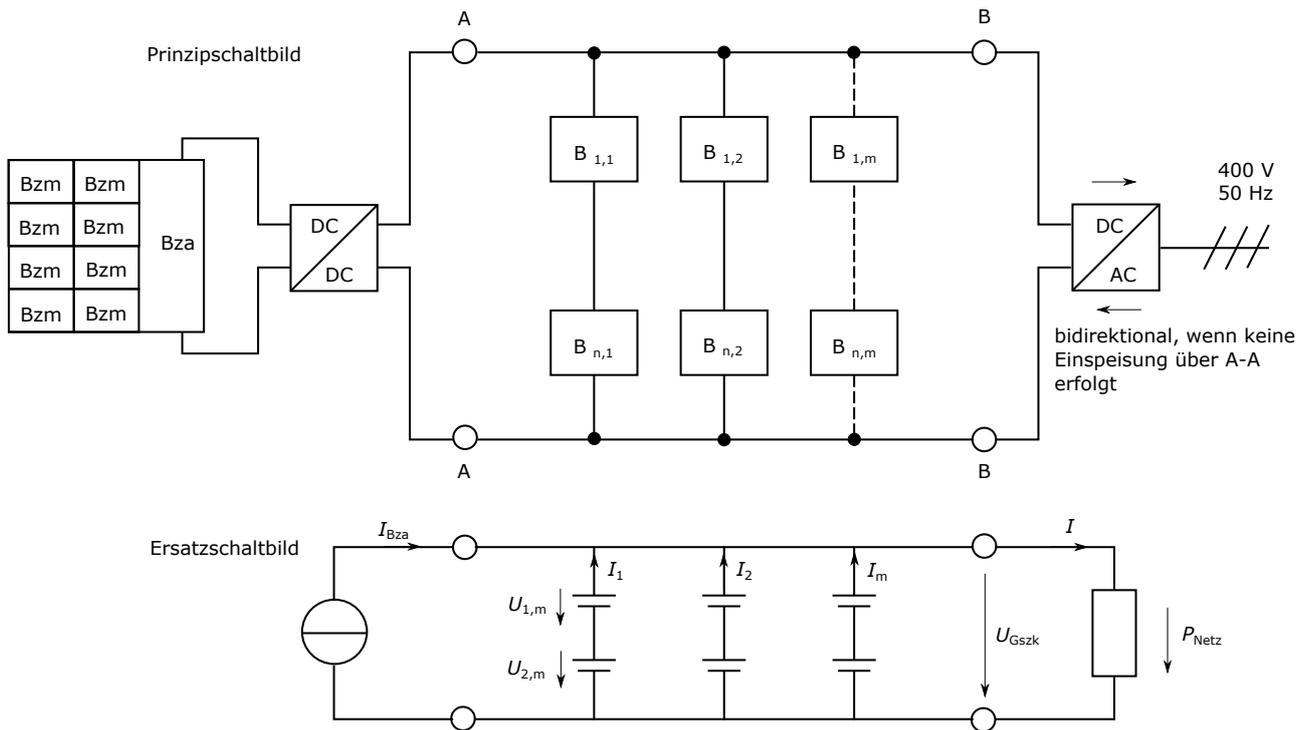


Abb. 6.1: Prinzipschaltbild und zugehöriges Ersatzschaltbild eines Batteriespeichers aus m parallelen Zweigen mit je n Batteriemodulen

Die Modellbildung des Batteriespeichers erfolgt auf Grundlage von [68], wobei es sich um eine Wirkleistungssimulation handelt. Die Leistung für das Netz wird von der Brennstoffzellenanlage bereitgestellt und kurzzeitige Differenzleistungen werden durch den Batteriespeicher ausgeglichen. Der Ladezustand des Batteriespeichers wird über die Leistungsabgabe der Brennstoffzellenanlage geregelt. Die Leistung des Batteriespeichers ist:

$$P_{Bs} = \frac{P_{Netz}}{\eta_{DC/AC}} - \eta_{DC/DC} \cdot P_{Bza} = m \cdot I_m \cdot U_{Gszk}. \quad (6.11)$$

Die

$$C\text{-Rate} = \frac{I_{m,max}}{Q_{Nenn,Modul}} \quad (6.12)$$

darf die vom Hersteller vorgegebenen Grenzwerte nicht überschreiten. Die elektrische Ladung eines Batteriemodules ist

$$Q_{Bm} = \int I_m dt. \quad (6.13)$$

Die Klemmenspannung der Einzelzelle ist abhängig vom Ladezustand und für übliche Batterien bekannt.

Modelliert wird das Batteriemodul AT6700-100 des Herstellers Corvus Energy, der mehrere Schiffe, darunter das Versorgungsschiff Viking Lady (450 kWh), die elektrische Fähre MF Ampere (1,04 MWh) und die Passagierfähre Prinzessin Benedikte (2,6 MWh), mit Speichern ausgestattet hat. Ein Batteriemodul besteht aus der Reihenschaltung von 24 Lithium-Ionen-

Tab. 6.3: Zulässige C-Raten nach [69]

Betriebszustand	Laden/Entladen	C-Rate, Strom
Spitze (max. 10 s)	Entladen	10 C, (750 A)
Spitze (max. 10 s)	Laden	5 C, (375 A)
kontinuierlich	Entladen	6 C, (450 A)
kontinuierlich	Laden	3 C, (225 A)
RMS	alternierend	3 C, (225 A)

Einzelzellen. Die technischen Daten [70]¹ dieses Batteriemoduls sind in Tabelle 6.3 und 6.4 angegeben.

Tab. 6.4: Technische Daten des Batteriemoduls AT6700-100 nach [69]

Parameter	Wert
max. Leistungsabgabe	19,98 kW (3 C, 100,8 V)
max. SOC	6,70 kWh
min. SOC	0,45 kWh
Ladung	75 Ah
Zellen/Modul	24
DC-Ausgangsspannung	76,8 V bis 100,8 V
Volumen	0,068 m ³
Masse	72 kg

Die in Kapitel 2 vorgestellten Leistungszeitreihen für die allgemeinen Verbraucher verursachen in Verbindung mit einer Brennstoffzellenanlage alternierende Wechsellasten am Batteriespeicher und daher darf eine C-Rate von 3 nicht überschritten werden (Tab. 6.3).

6.3 Auslegungskriterien für den Batteriespeicher und Simulation kritischer Betriebszustände

Damit der Batteriespeicher zu jedem Zeitpunkt Leistung von der Brennstoffzellenanlage aufnehmen, speichern und an das Netz abgeben kann, sind folgende Kriterien einzuhalten:

¹In der Quelle [68] wird in Bezug auf den Zellenlieferanten die Firma Dow-Kokam LLC. genannt, die unter dem Namen XALT Energy auftritt. Im Vergleich der Herstellerangaben zeigt sich, dass es sich bei der Lithium-Ionen-Batterie um den Typ XALT 75 Ah High Power handelt.

1. Die zulässige C-Rate darf nicht überschritten werden:

$$C\text{-Rate}(t) < C\text{-Rate}_{\max}, \quad (6.14)$$

Das Kriterium wird geprüft, indem in der Simulation die C-Rate entsprechend des Stroms durch ein Batteriemodul überwacht und mit dem zulässigen Wert verglichen wird.

2. Die Zwischenkreisspannung darf nicht unterhalb der Scheitelwertspannung des Drehstromnetzes liegen:

$$U_{\text{Gszk}} > \hat{U}_{\text{AC}}. \quad (6.15)$$

Die Scheitelwertspannung \hat{U}_{AC} beträgt im 400 V 50 Hz Drehstromnetz 566 V. Sieben in Reihe geschaltete Batteriemodule mit je 24 Zellen liefern eine Klemmenspannung von 538 V bis 706 V. Bereits ab 6 % SOC ist die Zellenspannung größer als 3,23 V [70], so dass eine ausreichende Spannung im Zwischenkreis bereitgestellt werden kann.

3. Im Betrieb muss der Batteriespeicher eine ausreichende Reserve aufweisen, damit der Ladezustand bei Lastabschaltung nicht über 95 % ansteigt.

$$E_{\text{Bs}}(\text{SOC} = 0,95) > E_{\text{Bs}}(t_0) + \int_{T_0}^T (\dot{P}_{\text{Bza}} t - P_{\text{Netz}}(t)) dt \quad (6.16)$$

Die Lastabschaltung und das Aufschalten großer Verbraucher werden in einer Simulation untersucht und anhand der Ergebnisse wird ein geeigneter Speicher ausgewählt.

Als Alternative bietet es sich an die überschüssige Leistung mit einem Belastungswiderstand abzubauen. Diese Möglichkeit wird nicht in Betracht gezogen, denn der Leistungsüberschuss kann durchaus regelmäßig auftreten. Beispiele sind das Verholen und Manövrieren der Yacht im Hafen oder das dynamische Positionieren während einer Liegezeit.

Die Simulation einer Lastabschaltung und das Aufschalten großer Verbraucher werden mit dem Übergangsverhalten des Brennstoffzellenmoduls nach Gleichung (5.20) durchgeführt. Die Leistungsabgabe der Brennstoffzellenanlage ist auf den Ladezustand des Batteriespeichers geregelt. Der relative Ladezustand des Batteriespeichers ist

$$\text{SOC} = \frac{Q_{\text{Bm}}}{Q_{\text{Bm, Nenn}}}, \quad (6.17)$$

wobei die maximale Ladung eines Batteriemoduls 75 Ah beträgt (Tab. 6.4). Ein Laderegler sorgt dafür, dass im normalen stationären Betrieb

$$\text{SOC} = 60 \%$$

wird.

6.3.1 Lastabschaltung

Bei einer unvorhersehbaren Lastabschaltung muss sichergestellt sein, dass der Leistungsüberschuss der Brennstoffzellenanlage eingespeichert wird. Durch Variation der Speichergröße in der Simulation wird der Batteriespeicher so dimensioniert, dass bei einer Lastabschaltung von 95 % auf 10 % Bordnetzleistung der Ladezustand des Speichers nicht größer als 95 % wird. Für den ausgesuchten Batterietyp ist die Größe von 161 kWh ($n = 7$ und $m = 24$: 7S24P) die kleinste Batterie, die diese Anforderungen erfüllt. In Abbildung 6.2 ist für diese gefundene Speichergröße der maximal zulässige Ladezustand angegeben, der vor Lastabschaltung vorliegen darf, damit das genannte Kriterium eingehalten wird. Der ausgewählte Speicher bietet somit Reserve z. B. für Alterung.

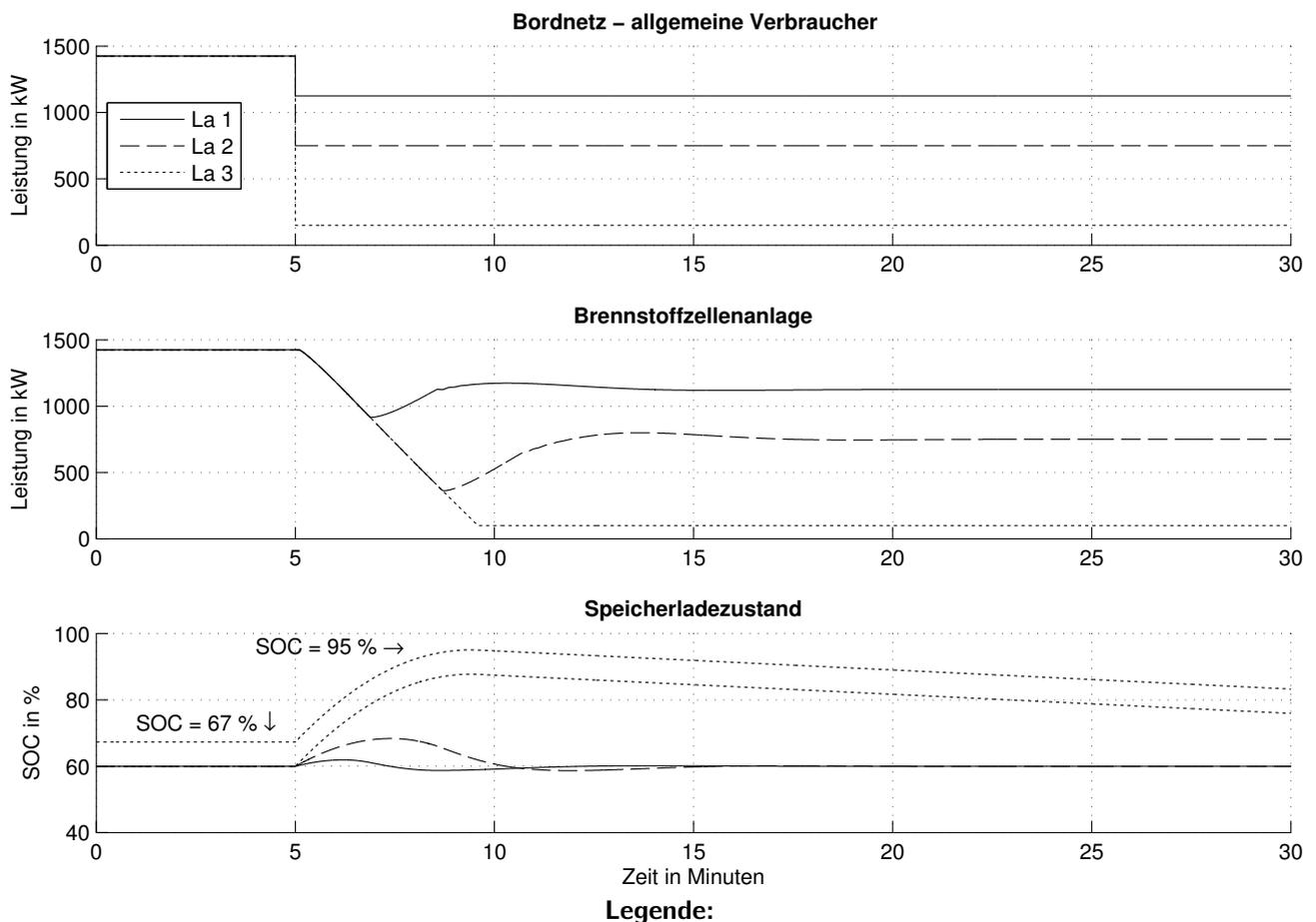
Im Szenario La 3 (Abb. 6.2) arbeitet die Brennstoffzellenanlage fünf Minuten nach Lastabschaltung mit nur noch 5 % Nennleistung. Dann können einzelne Brennstoffzellenmodule vom Netz getrennt werden, um Schwachlastbetrieb zu vermeiden. Während der Lastabschaltung tritt am Batteriemodul maximal eine C-Rate von 1,2 (Laden) ein.

6.3.2 Aufschalten großer Verbraucher

Für das sichere Aufschalten großer Verbraucher wird ein Ladezustand von 35 % angesetzt, damit eine ausreichend hohe Zwischenkreisspannung sichergestellt wird.

Ausgehend von dem durch den Laderegler eingestellten SOC von 60 % wird die Bordnetzleistung von ursprünglichen 20 % auf 50 % (Szenario A 1) und 75 % (Szenario A 2) erhöht. Es zeigt sich, dass bei dieser Leistungsänderung der Ladezustand nicht unter 35 % fällt (A 1 nur 54 %).

Bei größeren Lastsprüngen – Szenario A 3: 20 % auf 85 % und Szenario A 4: 20 % auf 95 % – reicht die gespeicherte Energie nicht aus und die untere Grenze des Ladezustandes ($\text{SOC} > 35\%$) würde unterschritten werden. Aus diesem Grund wird in diesen beiden Szenarien der Ladezustand vor dem Aufschalten angehoben (die entsprechenden Werte sind in Abb. 6.3 angegeben). In Realität kann dies entweder manuell durchgeführt oder von der Bordautomation übernommen werden, bevor ein großer Verbraucher gestartet wird. Alternativ kann ein Dieselgenerator zugeschaltet werden. Im Szenario A 4 tritt maximal eine C-Rate von 1,0 (Entladen) auf.



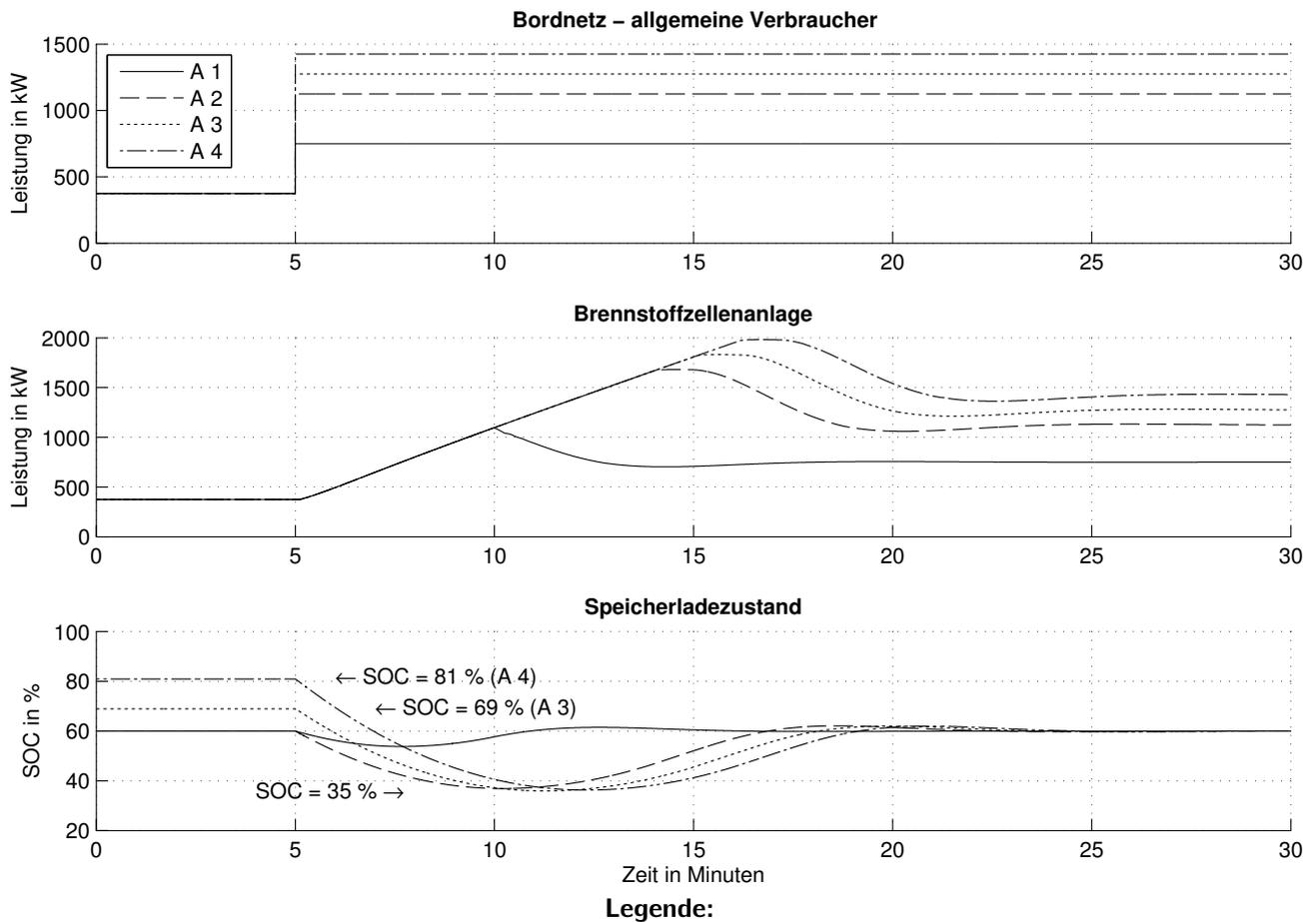
- La 1: Lastabschaltung von 95 % auf 75 % Netzleistung
- La 2: Lastabschaltung von 95 % auf 50 % Netzleistung
- La 3: Lastabschaltung von 95 % auf 10 % Netzleistung

Abb. 6.2: Unterschiedliche Lastabschaltungszenarien für einen 161-kWh-Batteriespeicher

6.4 Netzentkopplung der Brennstoffzellenanlage

Die Simulationen in Kapitel 6.3 haben gezeigt, dass die mit dem Batteriespeicher (161 kWh) die Brennstoffzellenanlage vom Strombedarf der allgemeinen Verbraucher für schnelle Änderungen entkoppelt ist. Es entstehen durch die beschränkte Dynamik der Brennstoffzellenanlage nur kurzzeitig große Leistungsdifferenzen. In Konsequenz ändert sich der Ladezustand des Batteriespeichers nur geringfügig. Es steht somit Kapazität zur Verfügung, um die Brennstoffzellenanlage in größerem Umfang von den dynamischen Beanspruchungen zu entlasten. Dies könnte zu einem geringeren Brennstoffverbrauch führen. Es wird untersucht, welche Unterschiede sich ergeben, wenn die Brennstoffzellenanlage vollständig vom Bordnetz entkoppelt (Alternative I) ist oder wenn die Brennstoffzellenanlage dem Bordnetz bestmöglich (Alternative II) folgt.

Abbildung 6.4 zeigt einen Zeitausschnitt aus der Gesamtsimulation, wobei es sich beim Bordnetz



- A 1: Lastzunahme von 20 % auf 50 % Netzleistung
- A 2: Lastzunahme von 20 % auf 75 % Netzleistung
- A 3: Lastzunahme von 20 % auf 85 % Netzleistung
- A 4: Lastzunahme von 20 % auf 95 % Netzleistung

Abb. 6.3: Unterschiedliche Aufschaltszenarien für einen 161-kWh-Batteriespeicher

um die allgemeinen Verbraucher der Megayacht (Kap. 2) handelt. Der Laderegler ist bei Alternative I so ausgelegt, dass sich der Batteriespeicher ladungsmäßig zwischen 45 % und 80 % bewegt. Wird der Grenzwert unter- oder überschritten, wird die Leistungsabgabe der Brennstoffzellenanlage so lange auf den Sollwert SOC = 60 % geregelt, bis der Ladezustand den Wert 60 % oder 65 % erreicht, je nachdem ob der Ladezustand zu- oder abnimmt (Zeitpunkt $t = 16$ h in Abb. 6.4). Zwischen 45 % und 80 % SOC arbeitet der Laderegler nicht. Die Verteilungsfunktion in Abbildung 6.5a zeigt, dass Leistungsänderungen mit $L \leq 1$ %/min durchgeführt werden. Abweichungen gibt es, sie liegen innerhalb der Dynamikbeschränkung der Brennstoffzellenanlage und sind auf die Zeitbereiche zurückzuführen, in denen der Ladezustand wieder auf den Sollwert gebracht wird.²

²In den Abbildungen 6.5a und 6.5b treten Laständerungsraten auf, die größer sind als die Dynamikbeschränkung der Brennstoffzellenanlage. Diese Bereiche liegen im Promille-Bereich und sind auf die numerischen Methoden

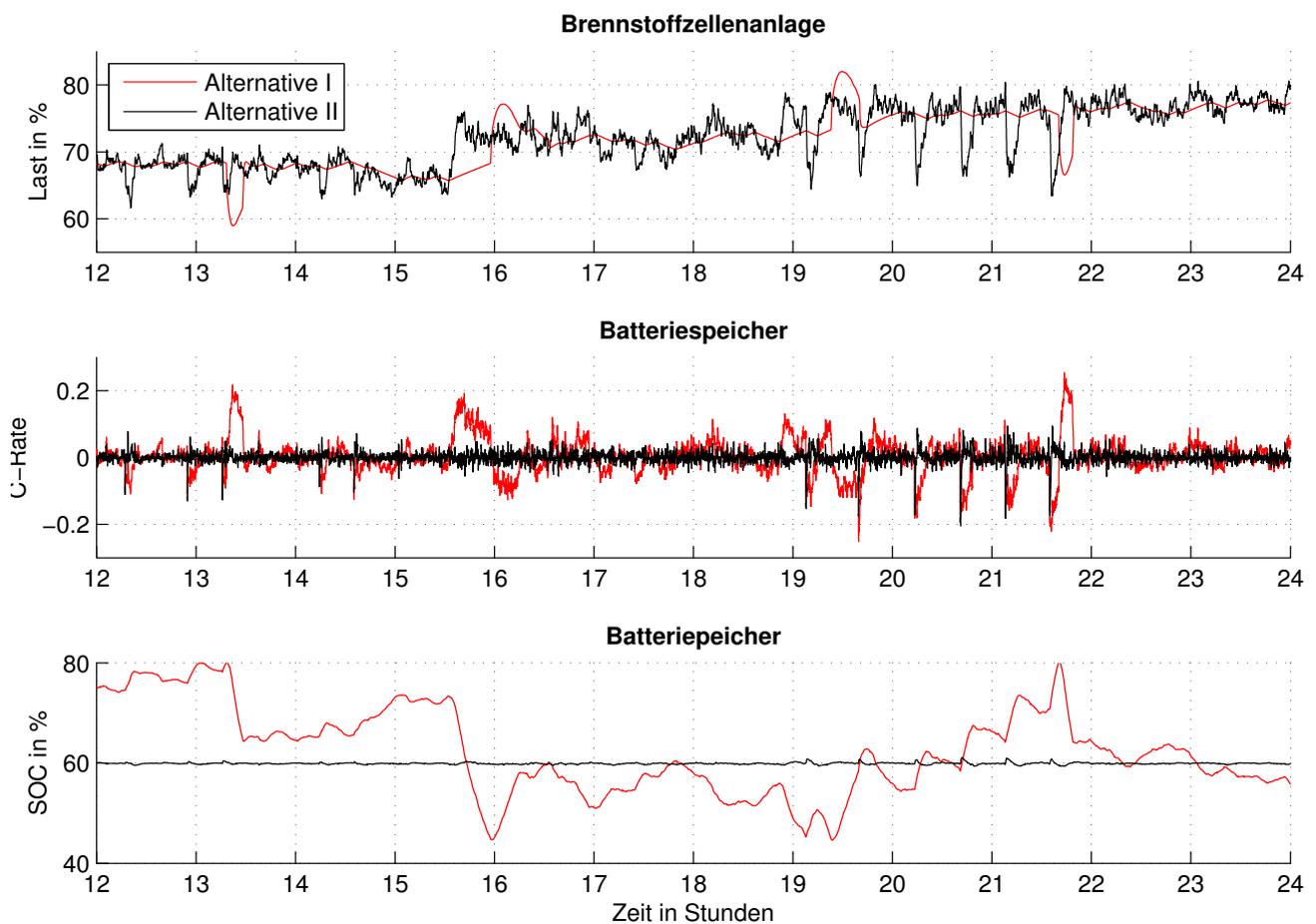


Abb. 6.4: Vergleich unterschiedlich träger Versorgungskonzepte mit einer Brennstoffzellenanlage und einem Batteriespeicher

Bei Alternative II wird die Leistungsabgabe der Brennstoffzellenanlage auf den Sollwert $SOC = 60\%$ geregelt. Abbildung 6.4 zeigt den Verlauf für die Last der Brennstoffzellenanlage, die C-Rate des Speichers und den Ladezustand des Speichers. Es zeigt sich, dass nur kleine Abweichungen zum Sollwert des Ladezustandes auftreten. Folglich ist der Speicher für diesen Leistungsverlauf überdimensioniert. Eine 7S4P-Speicherkonfiguration mit 26,8 kWh würde ausreichen, um die Differenzleistung zwischen Erzeuger und Verbraucher unter Einhaltung zulässiger C-Raten auszugleichen. Dann aber wäre das sichere Abschalten großer Verbraucher nicht mehr möglich, wie es Abbildung 6.2 zeigt. Die zugehörige Verteilungsfunktion für Alternative II zeigt Abbildung 6.5b. Leistungsänderungen werden darin mit der vorgegebenen Beschränkung der Brennstoffzellenanlage (Gl. 2.3) durchgeführt.

Die genaue Parametrierung des Batteriespeichers und die Verbrauchsergebnisse der Simulation sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. In der Simulation werden die beiden Wechselrichter mit je einem konstanten Wirkungsgrad ($\eta = 0,95$) berücksichtigt. Es zeigt sich, dass beide Alternativen in etwa den gleichen Kraftstoffverbrauch erzielen. Eine starke Entkopplung der Brennstoffzellenanlage

der Simulation zurückzuführen.

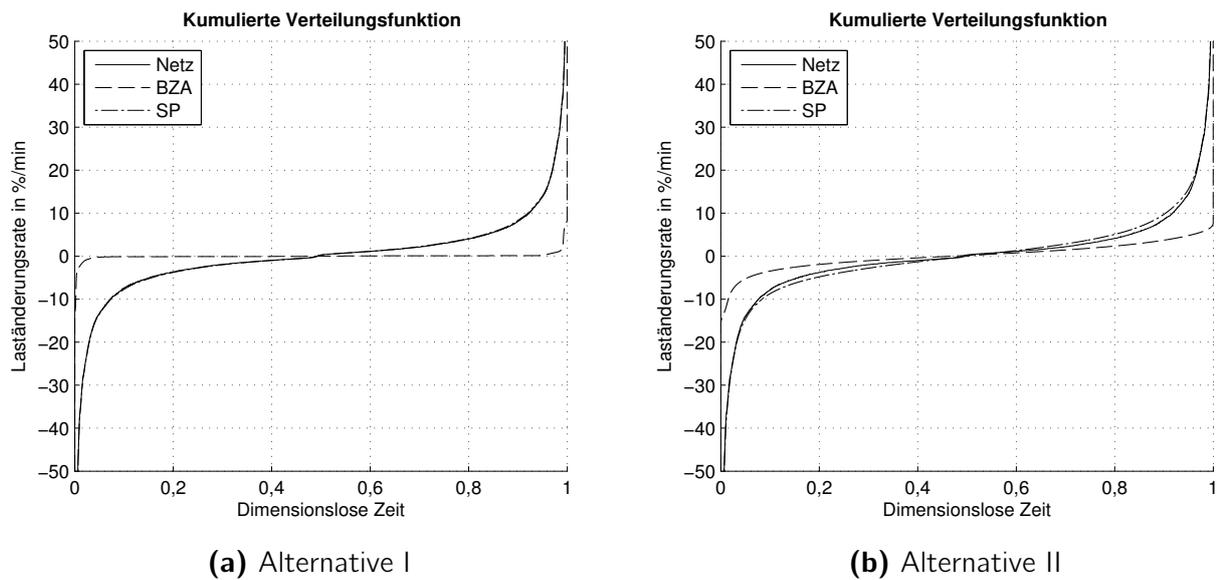


Abb. 6.5: Verteilungsdichtefunktionen für die Laständerungsrate von Brennstoffzellenanlage, Verbraucher und Speicher für einen Betrachtungszeitraum von 15 Tagen

vom Bordnetz führt nicht zu nennenswerten Kraftstoffeinsparungen. Bewegt sich der Ladezustand, wie bei Alternative II, im Bereich von 60 % SOC, wird sichergestellt, dass kritische Lastfälle immer überstanden werden.

Tab. 6.5: Parameter und Ergebnisse der Energiesimulation

Parameter	Alternative I	Alternative II
Betriebszeit	359 h	359 h
Energie Verbraucher	537,33 MWh	537,33 MWh
Anzahl Brennstoffzellenmodule	400	400
Energie Brennstoffzellenanlage	538,23 MWh	537,57 MWh
absoluter Methanolverbrauch	226,08 t	226,01 t
absoluter Wasserverbrauch	190,76 t	190,69 t
Kohlenstoffdioxidproduktion	310,87 t	310,76 t
Mindestmasse Bza ^a	26 t	26 t
Mindestvolumen Bza ^b	33 m ³	33 m ³
Anordnung Batteriemodule	7S24P	7S24P
Gesamtkapazität	160,8 kWh	160,8 kWh
Klemmspannung U_V	538 V ... 706 V	538 V ... 706 V
Ereignisse SOC > 85 %	0	0
Ereignisse SOC < 30 %	0	0
C-Rate Laden	1,1 h ⁻¹	0,1 h ⁻¹
C-Rate Entladen	-0,3 h ⁻¹	-0,2 h ⁻¹
Mindestmasse Speicher	12,1 t	12,1 t
Mindestvolumen Speicher	11,5 m ³	11,5 m ³

^aModulmasse beträgt 65 kg bei der 3. Generation H3-5000.

^bModulvolumen beträgt 82,5 l.

6.5 Fazit für die untersuchte Megayacht

Eine HT-PEM-Brennstoffzellenanlage mit Batteriespeicher wird für die elektrische Energieversorgung der allgemeinen Verbraucher einer Megayacht eingesetzt und ersetzt einen Dieselgenerator. Der Speicher ist so dimensioniert, dass 4,8 Minuten Vollastbetrieb realisiert werden können, wodurch sichergestellt wird, dass bei Lastabschaltung die Brennstoffzellenanlage sicher entlastet werden kann. Mit dieser Speicherkapazität besteht auch die Möglichkeit die Brennstoffzelle vollständig vom Netz entkoppelt zu betreiben.

Für einen Vergleich wird das fünfzehntägige Referenzszenario mit einem schnelllaufenden Dieselgenerator untersucht. Der spezifische Kraftstoffverbrauch des Dieselgenerators (Tab. 6.6) wurde [71] entnommen, wobei die Motornennleistung auf die Nennleistung der Brennstoffzellenanlage skaliert ist. In der Simulation wird der elektrische Generator mit einem festen Wirkungsgrad ($\eta = 0,95$) berücksichtigt.

Tab. 6.6: Lastpunkte und spezifischer Kraftstoffverbrauch des schnelllaufenden Dieselgenerators

Motorlast	sKv
25 %	262 g/kWh
50 %	227 g/kWh
75 %	217 g/kWh
100 %	207 g/kWh

Abgas Emissionen

Die Treibhausgasemissionen sind nach DIN EN 16258 [72] für ein Tank-To-Wheel-Szenario über den linearen Zusammenhang

$$G_t = F_{VOS} \cdot g_t \quad (6.18)$$

gegeben. Dabei sind

$$g_t = 3,24 \text{ kg CO}_{2e}/\text{kg}$$

für Marine-Dieselöl der Emissionsfaktor und F_{VOS} der Dieselkraftstoffverbrauch in kg. Die Rechnung (Tab. 6.7) zeigt, dass die Brennstoffzellenanlage (Tab. 6.5) etwa 21 % weniger Kohlenstoffdioxid verursacht als der Dieselgenerator.

Tab. 6.7: Parameter und Ergebnisse der Energiesimulation für den schnelllaufenden Dieselgenerator

Parameter	Ergebnis
Betriebszeit	359 h
Energie Verbraucher	537,33 MWh
Nennleistung	2000 kW
absoluter Dieselverbrauch	122,12 t
Kohlenstoffdioxidproduktion	395,66 t

Leistungsmasse

Die Brennstoffzellenanlage mit Batteriespeicher ist schwerer als der schnelllaufende Dieselgenerator. Die Zusatzmasse des Energiespeichers macht in dieser Konfiguration 47 % der Brennstoffzellenanlagenmasse aus. Das Versorgungssystem Brennstoffzellenanlage mit Energiespeicher erzielt somit eine Leistungsmasse von 19 kg/kW und liegt damit knapp über dem Niveau eines mittelschnelllaufenden Dieselgenerators (Kennzahlen in Tab. 6.8). Aus Tabelle 6.8 geht hervor, dass ein HT-PEM-Brennstoffzellensystem hinsichtlich seiner Leistungsmasse und seines Leistungsvolumen zwischen den beiden Dieselgeneratorsystemen liegt, wenn der für die Einspeisung in ein Drehstromnetz notwendige DC/AC-Wandler vernachlässigt wird.

Damit der Dieselmotor eine vergleichbare Abgasqualität wie die Brennstoffzellenanlage erreicht, sind allerdings zusätzliche Maßnahmen zur Abgasnachbehandlung notwendig, mit denen eine erhöhte Einbaumasse und ein vergrößertes Einbauvolumen einhergehen. Das spezifische Gewicht eines SCR-Katalysators zum Abbau der Stickoxide beträgt nach [73] beispielsweise 1,5 kg/kW.

Leistungsvolumen

Die Brennstoffzellenanlage mit Batteriespeicher ist 22 $\ell/\text{kW}_{\text{el,DC}}$ groß, was zwischen den Werten des mittel- und des schnelllaufenden Dieselgenerators liegt. Die Quaderform des Brennstoffzellenmoduls (i. d. R. 19 Zoll breite Gehäuse) ermöglicht eine gegliederte Installation in einem Trägerschrank.

Anschaffungs- und Stromkosten

Im Vergleich zu Dieselgeneratoren sind die Anschaffungskosten für Brennstoffzellensysteme sehr hoch (Tab. 6.8). Das Entwicklungsziel für die HT-PEM liegt nach Aussage des Hersteller bei unter 1000 EUR/ $\text{kW}_{\text{el,DC}}$, doch selbst dann sind sie noch doppelt so teuer wie der entsprechende Dieselgenerator. In dieser Übersicht entstehen die geringsten Stromkosten bei Nutzung eines mittelschnelllaufenden Dieselgenerators. Die Verwendung einer HT-PEM-Brennstoffzellenanlage verursacht im Vergleich dazu dreifache Stromkosten.

Brennstoffversorgungssystem

Der Dieselkraftstoff besitzt eine größere Energiedichte als das Wasser-Methanol-Gemisch. Nach Abbildung 5.7b ist der Volllast-Brennstoffverbrauch des Brennstoffzellenmoduls mit Gleichung 3.18

$$s_{Bv} = 800 \text{ g/kWh}$$

und nach Tabelle 6.6 gilt für den schnelllaufenden Dieselgenerator bei Volllast

$$s_{Kv} = 213 \text{ g/kWh.}$$

Für ein festes Tankvolumen reduziert sich somit unter Vernachlässigung der Wandler-Wirkungsgrade (Generator bzw. DC-AC-Wechselrichter) die Volllast-Betriebszeit der Brennstoffzellenanlage auf

$$\frac{\Delta t_{Bza}}{\Delta t_{Dg}} = \frac{\rho_{B-Mix} s_{Kv}}{\rho_{Diesel} s_{Bv}} = \frac{0,90 \text{ kg/\ell} \cdot 207 \text{ g/kWh}}{0,89 \text{ kg/\ell} \cdot 800 \text{ g/kWh}} = 26 \%. \quad (6.19)$$

Tab. 6.8: Kennzahlen für Dieselgeneratoren und Brennstoffzellensysteme – Stand Spätsommer 2017. Bezugsgröße ist die nominelle Leistungsabgabe. Anschaffungskosten gelten für den Kauf einer großen Menge Brennstoffzellensysteme (> 50). Referenz HT-PEM-System: H3 5000 (Serenergy). Kraftstoffkosten nach [74, 75], alle unbesteuerte Handelspreise. Verbrauchswerte Dieselgeneratoren: Literaturwerte, Verbrauchswert Brennstoffzellensystem [67].

Merkmale	Dieselgenerator (mittel- schnelllaufend)	Dieselgenerator (schnelllaufend)	HT-PEM (Methanol)
Leistungsmasse	$17 \frac{\text{kg}}{\text{kW}_{\text{el,AC}}}$	$9 \frac{\text{kg}}{\text{kW}_{\text{el,AC}}}$	$13 \frac{\text{kg}}{\text{kW}_{\text{el,DC}}}$
Leistungsvolumen	$27 \dots 37 \frac{\ell}{\text{kW}_{\text{el,AC}}}$	$14 \dots 20 \frac{\ell}{\text{kW}_{\text{el,AC}}}$	$17 \frac{\ell}{\text{kW}_{\text{el,DC}}}$
Kraftstoff- verbrauch	$205 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$	$225 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$	$440 \frac{\text{g}}{\text{kWh}}$
Anschaffungs- kosten	$280 \dots 400 \frac{\text{EUR}}{\text{kW}_{\text{el,AC}}}$		$5000 \frac{\text{EUR}}{\text{kW}_{\text{el,DC}}}$
Kraftstoffkosten	$294 \frac{\text{EUR}}{\text{t}_{\text{HFO}}}$	$428 \frac{\text{EUR}}{\text{t}_{\text{MGO}}}$	$330 \frac{\text{EUR}}{\text{t}_{\text{CH}_3\text{OH}}}$
resultierende Stromkosten	$0,06 \frac{\text{EUR}}{\text{kWh}_{\text{el,AC}}}$	$0,10 \frac{\text{EUR}}{\text{kWh}_{\text{el,AC}}}$	$0,15 \frac{\text{EUR}}{\text{kWh}_{\text{el,DC}}}$

Die Dichte des Brennstoffgemisches ist [40] entnommen und für den Marine-Dieselmotorkraftstoff wird ein typischer Literaturwert festgelegt. Die Größe des Tagestanks fällt für die Brennstoffzellenanlage mit

$$\frac{V_{\text{Tank,Bza}}}{V_{\text{Tank,Dg}}} = \frac{\rho_{\text{B-Mix}} s_{\text{Bv}}}{\rho_{\text{Diesel}} s_{\text{Kv}}} = \frac{0,90 \text{ kg}/\ell \cdot 800 \text{ g}/\text{kWh}}{0,89 \text{ kg}/\ell \cdot 207 \text{ g}/\text{kWh}} = 3,9 \quad (6.20)$$

deutlich größer aus. Wird nur Methanol gebunkert und das Brennstoffgemisch lokal bereitgestellt ist

$$\frac{\Delta t_{\text{Bza}}}{\Delta t_{\text{Dg}}} = \frac{\rho_{\text{Methanol}} s_{\text{Kv}}}{\rho_{\text{Diesel}} s_{\text{Mv}}} = \frac{0,79 \text{ kg}/\ell \cdot 207 \text{ g}/\text{kWh}}{0,89 \text{ kg}/\ell \cdot 433 \text{ g}/\text{kWh}} = 42 \%. \quad (6.21)$$

Es ist somit erstrebenswert die Brennstoffzellenanlage so in das Schiffssystem zu integrieren, dass das nur reines Methanol in Tanks mitgeführt wird und das Brennstoffgemisch lokal durch Zumischung von aufbereitetem Wasser bereitgestellt wird.

Abbildung 6.6 zeigt ein Brennstoffversorgungssystem, das den Wasseranteil der Brennstoffmischung über Abgaskondensation oder Seewasserverdampfung für eine Brennstoffzellenanlage bereitstellt. Methanol wird dabei in Bunkertanks gelagert und bei Bedarf in einen Vorratstank gefördert. Aufbereitetes Wasser befindet sich ebenfalls in einem Vorratstank.

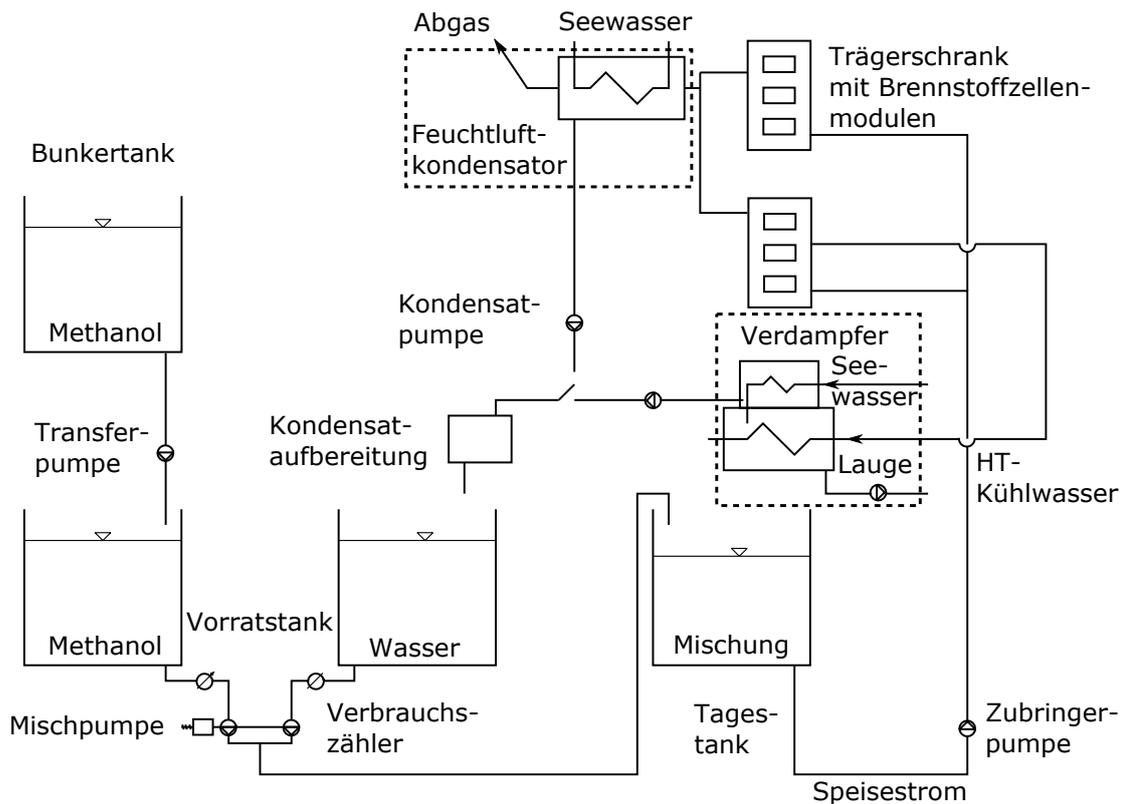


Abb. 6.6: Brennstoffversorgungssystem für die lokale Bereitstellung des Brennstoffgemisches

Wasserrückgewinnung über das Abgas

Zur Erstellung des Brennstoffgemisches ist eine zweiflutige Hubkolbenpumpe geeignet, deren Zylinderdurchmesser auf das Mischungsverhältnis ausgelegt sind. Weitere Bauformen, wie Zahnradpumpen mit drehzahlvariablem Antrieb, sind ebenfalls denkbar. Die Mischung wird anschließend in den Tagestank gefördert. Dort kann eine Probe entnommen werden, um über eine Dichtebestimmung die Zusammensetzung der Mischung zu prüfen. Anschließend wird das Brennstoffgemisch zu den einzelnen Brennstoffzellenmodulen gefördert. Da jedes Brennstoffzellenmodul einen eigenen Vorratstank besitzt, muss die Brennstoffversorgung als Ring- oder Steigleitung ausgeführt werden, damit die modulinterne Pumpe ihren Teilstrom aus dem Hauptstrom abführen kann (Abb. 3.1).

Der Volumenstrom des Brennstoffgemisches bei Vollast ($P_{Bzm}^{el} = 5 \text{ kW}$) beträgt für 400 Brennstoffzellenmodule in einem Szenario entsprechend Tabelle 6.5:

$$\dot{V}_{B-Mix} = \frac{sBv \cdot \sum P_{Bzm}^{el}}{\rho_{B-Mix}} = \frac{800 \text{ g/kWh} \cdot 2000 \text{ kW}}{900 \text{ g/l}} = 1778 \text{ l/h.} \quad (6.22)$$

Der Vollast-Brennstoffverbrauch wird mit Gleichung 3.18 berechnet. Der zugehörige Methanolverbrauch ist dem Diagramm 5.7b entnommen. Volumenströme dieser Größenordnung können

mit geringem energetischen Aufwand gefördert werden. Die Wellenleistung der Zubringerpumpe ist

$$P_{\text{Welle}} = \frac{\rho_{\text{B-Mix}} \cdot g \cdot H_A \cdot \dot{V}_{\text{B-Mix}}}{\eta_{\text{Pumpe}}} = \frac{0,9 \text{ kg/l} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 20 \text{ m} \cdot 0,494 \text{ l/s}}{0,6} = 145 \text{ W.} \quad (6.23)$$

Als Förderhöhe werden 20 m angesetzt, damit die Trägerschränke auch oberhalb der Zubringerpumpe aufgestellt werden können. Der interne Tank im Brennstoffzellenmodul wird von einer Membranpumpe aufgefüllt (Abb. 3.1), die bei einem Vordruck von bis zu 1 bar arbeitet. In der Rechnung werden hydraulische Verluste vernachlässigt und beim Pumpenwirkungsgrad wird ein Literaturwert für einstufige Kreiselpumpen [76] angesetzt.

Zum heutigen Zeitpunkt (2017) wird ein modularer Aufbau aus mehreren Brennstoffzellenmodulen pro Trägerschrank angestrebt und die Gesamtheit aller Trägerschränke bildet die Brennstoffzellenanlage. Ein Trägerschrank besteht aus mehreren Brennstoffzellenmodulen und einem Zwischenkühler (Abb. 6.7). Das Konzept entspricht damit dem der untersuchten Pilot-Brennstoffzellenanlage. Um 400 Brennstoffzellenmodule an Bord unterzubringen sind 50 Trägerschränke mit je acht Brennstoffzellenmodulen und je einem Zwischenkühler einzubauen.

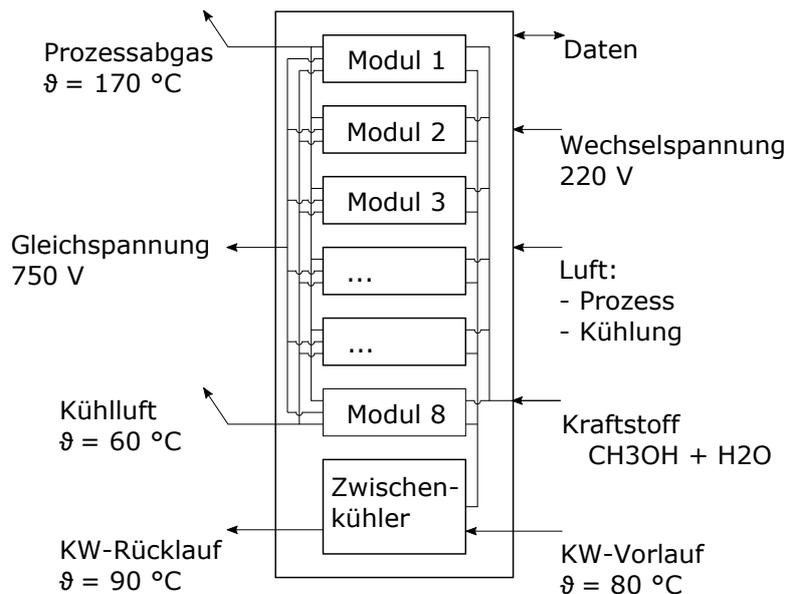


Abb. 6.7: Schnittstellen und Stoffströme (Temperaturniveau mit Größenordnung) eines Trägerschranks mit acht Brennstoffzellenmodulen ($P_{\text{Bza}}^{\text{el}} = 40 \text{ kW}$) und einem Zwischenkühler

Das Wasser für das Brennstoffgemisch wird aus dem Abgas zurückgewonnen indem ein Feuchtluftkondensator (Abb. 6.6) in die Abgasleitung nach den Trägerschränken installiert wird. Abbildung 5.11b zeigt die bei Abgaskühlung anfallende Wärme. Um diese Wärme an das See-Kühlwasser zu übertragen und dabei die Feuchte aus dem Abgas zu kondensieren ist nach üblichen Ausle-

gungskriterien ein See-Kühlwasservolumenstrom

$$\dot{V}_{\text{See-KW}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Abgas}}}{\rho_{\text{See-KW}} \cdot c_p \cdot \Delta T} = \frac{1800 \text{ kW}}{1,025 \text{ kg/l} \cdot 4,2 \text{ kJ/kgK} \cdot 10 \text{ K}} = 41,8 \text{ l/s} \quad (6.24)$$

notwendig. Damit lässt sich das Szenario S1-25 in Abbildung 5.10 realisieren. Die Rechnung für das Szenario S1-40 ergibt 30,7 l/s, da dann nur noch 1320 kW Abwärme abgeführt werden. Die Wellenleistung für diese Volumenströme beträgt 14,0 kW bzw. 10,3 kW, wobei wieder eine Förderhöhe von 20 m angenommen wird.

Aus der überschlägigen Rechnung wird ersichtlich, dass die Pumpenleistung für die Verteilung der Brennstoffmischung klein gegenüber der Pumpenleistung zur Wasserrückgewinnung aus dem Abgas ist. Eine Einschränkung besteht für die Wasserrückgewinnung aus dem Abgas hinsichtlich des Fahrtgebietes und der damit verbundenen Seewassertemperatur. Um das Abgas auf 40 °C abzukühlen muss die Seewassereintrittstemperatur kleiner als 35 °C sein, wenn eine Grädigkeit von 5 K zum gekühlten Abgas (Gegenstrom-Wärmeübertrager) eingehalten werden soll. Die Wasserrückgewinnung aus dem Abgas eignet sich demnach nicht für die Fahrt in tropischen Gewässern.

Wasserrückgewinnung über das HT-Kühlwasser

Alternativ kann die Abwärme der Brennstoffzellenanlage genutzt werden indem das über den Zwischenkühler abgeführte HT-Kühlwasser einem Seewasserverdampfer zugeführt wird. Abbildung 5.11b zeigt diese Abwärme für ein Brennstoffzellenmodul. Wird der Wasserbedarf für die Brennstoffzellenanlage über einen Seewasserverdampfer bereitgestellt, ergeben sich Betriebsgrößen nach Tabelle 6.9. Dabei wird ein um 10 % erhöhter Wasserbedarf zum Ausgleich eintretender Degradation angenommen. Die Verdampfung geschieht wie bei üblichen Seewasserverdampfern bei einem Druck von 100 mbar.

Im Vergleich von der HT-Kühlwasserabwärme der Brennstoffzellenanlage (Abb. 5.11a) zum Wärmebedarf des Seewasserverdampfers (Tab. 6.9) zeigt sich, dass die Bereitstellung des Wasseranteils ab einer Last von 45 % möglich ist.

Bei der untersuchten Yacht ist eine zentrale Anordnung der Brennstoffzellenanlage die einzig sinnvolle Lösung. In dieser Aufstellung können alle Trägerschränke aufgrund der räumlichen Nähe ohne weiteres an das HT-Kühlwassersystem angeschlossen werden. Bei Nennlast (5 kW je Brennstoffzellenmodul) werden über den Zwischenkühler 25,6 kW Abwärme an das HT-Kühlwasser übertragen, da ein Zwischenkühler die Wärme von acht Brennstoffzellenmodulen überträgt. Damit ergibt sich nach Gleichung 6.24 ein Kühlwasservolumenstrom von 0,61 l/s pro Trägerschrank, wobei eine HT-Kühlwassererwärmung um 10 K angenommen wird (Vorlauftemperatur 75 °C). Da alle Trägerschränke parallel geschaltet in den HT-Kühlwasserkreis eingebunden werden ergibt sich ein Volumenstrom von 30,5 l/s für das gesamte HT-Kühlwasser. Die Pumpenleistung für

Tab. 6.9: Betriebsgrößen für die Bereitstellung technischen Wassers mittels Seewasserverdampfung für ein 5-kW-Brennstoffzellenmodul

P_{Bzm}^{el}	Bedarf \dot{m}_{H_2O}	Bedarf \dot{Q}_{Sww}
1 kW	0,4 kg/h	0,27 kW
2 kW	0,8 kg/h	0,53 kW
3 kW	1,1 kg/h	0,73 kW
4 kW	1,6 kg/h	1,06 kW
5 kW	2,3 kg/h	1,53 kW

diesen Volumenstrom beträgt unter der Annahme, dass die Förderhöhe 20 m beträgt und der Pumpenwirkungsgrad 0,6 ist, 10 kW.

Das über Kondensation oder Destillation erzeugte Wasser muss vor Verwendung weiter aufbereitet werden. Da das Wasser im Brennstoffzellenmodul mehrere Wärmeübertrager durchströmt, ist eine rückstandsfreie Verdampfung erstrebenswert. Bestandteile wie Salze und Chloride bilden nicht nur eine Isolationsschicht, sie können auch die Leistungsfähigkeit des Katalysatormaterials beeinträchtigen. Aus diesem Grund kommen als Wasseraufbereitung ein Filter und ein Ionentauscher zum Einsatz, um vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) für die Brennstoffzellenanlage bereitzustellen.

7 Alternative Aufstellungsorte für die Brennstoffzellenanlage

Als Alternative bietet es sich an die Brennstoffzellenanlage dezentral auf dem Schiff, zum Beispiel zur Versorgung einzelner Feuerzonen, zu installieren. Auch dezentral verbaut werden die Brennstoffzellenmodule in Trägerschränken eingebaut sein (Abb. 6.7). Für eine dezentrale Aufstellung spricht auch die geringe Grundfläche des Trägerschranks. Diese können flexibel und ohne aufwändige Fundamentierung in vergleichsweise komplexe schiffbauliche Strukturen wie dem Vor- und Hinterschiffsbereich, nahe dem Kimmradius und in den Übergängen vom Maschinenraum zum Wellentunnel aufgestellt werden. Auf einem Passagierschiff ist es auch denkbar, die Trägerschränke mittig im Schiff nahe der Passagierkabinen aufzustellen. Kleine Dieselgeneratoren können an diesen Stellen nicht ohne weiteres installiert werden, da ihre Lagerung, Schalldämmung und Abgasführung an den genannten Stellen immer zusätzliche Maßnahmen erforderlich machen. Auch die Modularität der Brennstoffzellenmodule ist hier vorteilhaft, denn für Wartungs- und Reparaturarbeiten können einzelne Module aus dem Verband gelöst und in den dafür vorgesehenen Werkstätten überholt werden. Zur zentralen Aufstellung ergeben sich für die Brennstoffzellenanlage Unterschiede für

1. die Abwärmenutzung,
2. die Wasserrückgewinnung,
3. die Brennstoffversorgung und
4. den Energiespeicher,

wenn sie dezentral oder zweigeteilt auf dem Schiff installiert wird.

HT-Kühlwasserabwärme

Dezentral auf einem Passagierschiff angeordnet sollte die Kühlwasserabwärme lokal genutzt werden. Es bietet sich an, diese Wärme zur Bereitstellung von Warm- und Kaltwasser, z. B. über eine Sorptionskältemaschine, für die Klimatisierung und die Trinkwasserversorgung der Passagierkabinen zu nutzen [67]. Kann die Wärme nicht auf diese Weise verwertet werden muss HT-Kühlwasser zu den Trägerschränken geführt werden. Der Aufwand erscheint vertretbar, wenn es sich um eine Insellösung handelt, bei der nur wenige Trägerschränke dezentral, beispielsweise auf einem Flusskreuzfahrtschiff im Vorschiff, zusätzlich zu einer Hauptgruppe im Maschinenraum angeordnet

sind. Gleiches gilt, wenn die Trägerschränke in einem der oben genannten schwer zugänglichen Bereichen aufgestellt sind. Die Möglichkeit das HT-Kühlwasser zur Seewasserverdampfung einzusetzen bedeutet in einer dezentralen Aufstellung über mehrere Feuerzonen hinweg lange Vor- und Rücklaufstrecken in denen Reibungs- und Wärmeverluste für das HT-Kühlwasser entstehen.

Kondensation der Abgasfeuchte

Dezentral aufgestellte Trägerschränke können ebenfalls mit Feuchtluftkondensatoren ausgestattet werden, um das im Abgas enthaltene Wasser zu kondensieren. Um das See-Kühlwasser an allen Trägerschränken bereitzustellen, muss entweder eine See-Kühlwasser-Ringleitung über das ganze Schiff geführt werden oder in jeder Feuerzone wird ein eigener Seekasten mit entsprechender See-Kühlwasser-Förderpumpe eingesetzt. Mit der Ringleitung steigt der Verrohrungsaufwand, aber das See-Kühlwasser kann nach Durchlauf durch den Feuchtluftkondensator in der jeweiligen Feuerzone nach außenbords geführt werden. Dieser See-Kühlwasserkreis ähnelt einem üblichen Feuerlöschsystem und möglicherweise lässt sich dieses sogar für den Zweck der Abgaskondensation nutzen. Schließlich ist die Kondensation der Abgasfeuchte keine sicherheitskritische Funktion der Brennstoffzellenanlage und im Bedarfsfall kann auf sie verzichtet werden. Es muss aber geprüft werden, ob die geforderte Löschwasserkapazität bei Brennstoffzellenbetrieb eingehalten wird oder ab es dann nicht sinnvoller ist die Funktion der Feuchtluftkondensatoren abzuschalten, in dem Stellklappen den See-Kühlwasserstrom zu den Trägerschränken unterbinden. Die zweite Lösung, bei der zusätzliche Seekästen in jeder Feuerzone eingebaut werden, führt zu einer Zunahme des Schiffswiderstandes, was unerwünscht ist. Um den Seewasserfilter reinigen zu können ist nahe des Seekastens eine Raumgröße vorzuhalten in der diese Wartungsarbeit durchgeführt werden kann. Ein derartiges Konzept ist auf einem Spezialschiff denkbar, nicht aber auf einem schnellen Passagierschiff.

Das anfallende Kondensat wird über eine Kondensatrückleitung vom Feuchtluftkondensator zum Wassersammeltank (Abb. 6.6) geführt und wenn ein ausreichender Höhenunterschied zwischen Trägerschrank und Wassersammeltank vorliegt kann auf eine Pumpe verzichtet werden. Je nach dem ob es sich um eine dezentrale Brennstoffzellenanlage auf einem Passagierschiff oder um eine zentrale Brennstoffzellenanlage mit einer zusätzlichen Inselaufstellung handelt bedeutet die Rückleitung des Kondensats zur zentralen Mischstelle mehr oder weniger Verrohrungsaufwand.

Falls die Wasserrückgewinnung aus dem Abgas z. B wegen des Fahrtgebietes nicht verfolgt wird, kann das Brennstoffzellenabgas mit Umgebungsluft verdünnt und auf diese Weise gekühlt werden. Dezentral werden die Trägerschränke vorzugsweise im Aufbaubereich nahe der Außenseite und dem Oberdeck stehen. Wird das Brennstoffzellenabgas auf unter 60 °C abgekühlt, kann es wie Abluft behandelt werden und ein Schornstein ist nicht mehr erforderlich.

Brennstoffversorgungssystem

Da die Brennstoffübernahme auf das Schiff immer über eine zentrale Bunkerstation erfolgt und der Brennstoff von dort zu den Bunkertanks geleitet wird, ist eine Verbindungsleitung im Rohrkanal zwischen allen Methanol-Bunkertanks vorhanden. Damit besteht die Möglichkeit das Brennstoffgemisch über dezentrale Mischstellen in jeder Feuerzone in einem Tagestank nahe der Trägerschränke bereitzustellen. Die Wasserversorgung ist dann auf den jeweiligen lokalen Brennstoffbedarf anzupassen.

Die Komplexität des Brennstoffversorgungssystems reduziert sich wenn eine fertig konditionierte Wasser-Methanol-Mischung gebunkert wird. Denn dann wird lediglich das Brennstoffgemisch vom Bunkertank zum Tagestank und von dort über Brennstoffleitungen zu den Trägerschränken gefördert. Bei einem stark verteilten Netzwerk sind gegebenenfalls Druckerhöhungspumpen vorzuhalten. Fehlerhafte Mischungen können ausgeschlossen werden, da der Zulieferer die Qualität prüft und dokumentiert. Die Verfügbarkeit der Brennstoffmischung wird in Zentraleuropa von diversen Herstellern gewährleistet (z. B. Methanex), wobei der Transport zum Zielort als Gefahrgut im Tankwagen erfolgt.

Elektrischer Anschluss und Batteriespeicher

Die Gleichspannung der Brennstoffzellenmodule kann direkt oder mit vorgeschaltetem Batteriespeicher, dessen Kapazität dann beispielsweise auf die Brennstoffzellenleistung eines Trägerschranks angepasst wird, zur Speisung des DC/AC-Wechselrichters genutzt werden (Abb. 2.9 und 6.1). Der Batteriespeicher würde dann ebenfalls mit in den Trägerschrank verbaut werden. Wird der Gleichspannungszwischenkreis nicht durch den Batteriespeicher unterstützt, muss der Speicher an einer anderen Stelle an das elektrische Netz angeschlossen werden.

In beiden Fällen überwacht die Automation den Ladezustand des Speichers und regelt die Leistung der Brennstoffzellenanlage. Bei Verwendung des Batteriespeichers im Gleichspannungszwischenkreises kann die Spannungsversorgung des Trägerschranks (Abb. 6.7) entfallen, da dann die elektrischen Verbraucher des Brennstoffzellenmoduls über den Batteriespeicher mit Gleichspannung versorgt werden. Die Leistung zum Vorwärmen der Brennstoffzellenmodule beim Start können ebenfalls über diesen Weg erfolgen.

8 Zusammenfassung und Fazit

Die HT-PEM-Brennstoffzellentechnik wird hinsichtlich ihrer Eignung zur elektrischen Energieversorgung schiffstechnischer Systeme untersucht. Diese Technologie wurde ab 2012 für den möglichen Einsatz auf Schiffen in Forschungsvorhaben berücksichtigt, mit dem Ziel, den elektrischen Energie- und Wärmebedarf für die Hotellast eines Passagierschiffes oder einer Megayacht auszugleichen. Fragen zum Umgang und der Betriebsführung einer HT-PEM-Brennstoffzellenanlage können in folgende drei Bereiche untergliedert werden:

1. Betriebsverhalten der Brennstoffzellenanlage
2. Brennstoffversorgungssystem auf dem Schiff
3. Brennstoffübernahme auf das Schiff

Die Punkte 1. und 2. werden ausführlich diskutiert. Um das Betriebsverhalten der Brennstoffzellenanlage zu erfassen, wurden mehrere messtechnische Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde das Zeitverhalten einer 350-W-Laboranlage aufgezeichnet und die Abgaszusammensetzung erfasst. Es zeigte sich, dass bei stationärem Betrieb das Abgas aus feuchter Luft und Kohlenstoffdioxid besteht. Es wurde ersichtlich, dass das Lastaufschaltvermögen der Brennstoffzelle beschränkt ist, was den Einsatz eines Energiespeichers erforderlich macht. Um dieses Erkenntnis zu validieren, wurde eine Pilotanlage mit zwei 5-kW-Brennstoffzellenmodulen energetisch vermessen, bei der die zuvor gefundenen Ergebnisse bestätigt wurden. Das Lastaufschaltvermögen dieser Brennstoffzellenanlage ist für aufwärtsgerichtete Sprünge auf 7,9 %/min und für abwärtsgerichtete Sprünge auf 16,8 %/min begrenzt. Der Wirkungsgrad der Anlage liegt für die ins Netz eingespeiste Wechselstromleistung im Bereich von 39 % bis 41,5 % bei Bezug auf den Heizwert des Brennstoffgemisches. Energiespeicher sind bei dieser Einrichtung nicht vorhanden. Die Abwärme der Pilotanlage befand sich sowohl im Abgas wie auch im Kühlwasser. Für unterschiedliche Betriebspunkte ändert sich die Aufteilung.

Um Optimierungsansätze für das träge Verhalten zu identifizieren, wurde die Reformer-Baugruppe, die dem Zellstapel wasserstoffreiches Synthesegas lieferte, hinsichtlich der Prozessdynamik und der Energieströme untersucht. Die Zellstapelabwärme wurde dabei über Thermalöl, dessen Temperatur in einem externen Tank auf einen Festwert geregelt wurde, bereitgestellt. Die Synthesegaszusammensetzung wurde für stationäre Zustände mit einem Gaschromatographen analysiert. Die verfahrenstechnische Dynamik wurde mit Hilfe eines Flügelradanemometers, das die Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases nach der Reformerbaugruppe misst, erfasst. Es wurde ersichtlich, dass bei kleinen Speiseströmen die größten thermischen Verluste auftreten. Zusätzlich wird ein

wesentlicher Teil der zur Verdampfung des Speisestroms notwendigen Wärme konduktiv zur Verdampferbaugruppe transportiert. Die aufgezeichneten Zustandsgrößen (Massenströme, Fluid- und Festkörpertemperaturen) ermöglichen im Nachgang die Bildung eines physikalischen Modells, welches in Verbindung mit einem Zellstapelmodell im Stande ist, das Zeitverhalten des vollständigen Brennstoffzellenmoduls hinsichtlich thermodynamischer Größen zu simulieren. Aus den Simulationsergebnissen wurden für den Schiffsbetrieb relevante Kenngrößen wie Abgastemperatur und -volumenstrom so wie Luft- und Brennstoffbedarf abgeleitet. Da Messwerte sowohl für einen vergleichsweise neuen wie auch für einen bereits degradierten Zellstapel vorliegen, wurden die Betriebsparameter für beide Zustände bestimmt.

Mit den Simulationsmodellen für Brennstoffzellenanlage, Energiespeicher, Laderegler und elektrische Verbraucher wurde eine Energiesimulation durchgeführt. Die elektrischen Verbraucher wurden darin durch Messwerte über die allgemeinen Verbraucher einer Megayacht abgebildet, die in ihrem Zeitverlauf signifikante Leistungsänderungen beinhalten. Als Energiespeicher wird ein modularer Lithium-Ionen-Batteriespeicher gewählt. Der Speicher wurde so dimensioniert, dass unter Einhaltung zulässiger C-Raten und unter Vorhaltung einer ausreichenden Gleichspannung zwischenkreisspannung die Brennstoffzellenanlage elektrische Leistung für das Netz bereitstellt und für einen Erhalt des Batterieladezustands sorgt. Darüber hinaus wurden kritische Lastzustände (Lastabschaltung, Aufschalten großer Verbraucher) untersucht, um eine Dimensionierung des Batteriespeichers hinsichtlich seines Energiegehalts zu ermöglichen.

Das Vorhalten des Wasser-Methanol Brennstoffes für die Brennstoffzellenanlage an Bord kann durch ein modifiziertes Brennstoffversorgungssystem hinsichtlich Tankvolumen und -gewicht optimiert werden. Dabei wird der Wasseranteil des Brennstoffgemisches lokal bereitgestellt, wobei Wasser in einem Vorratstank für das Erstellen des Brennstoffgemisches vorzuhalten ist. Die Wasserproduktion kann dann entweder über die Kondensation der Abgasfeuchte geschehen oder über eine Seewasserverdampfungsanlage, deren thermischer Leistungsbedarf über die Abwärme der Brennstoffzellenanlage bereitgestellt wird.

Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass HT-PEM-Brennstoffzellenanlagen in der Lage sind, elektrische Leistung für ein Inselnetz mit transienten Anteilen bereitzustellen, wenn zusätzliche Energiespeicher vorgehalten werden. Das thermisch gekoppelte System bestehend aus Methanolreformer und Zellstapel kann viel schneller arbeiten als heute übliche Brennstoffzellenmodule. Somit besteht Potenzial für eine wesentliche Verbesserung, denn der Batteriespeicher kann dann deutlich kleiner ausfallen. Die Auswirkungen eines derart dynamisch betriebenen Brennstoffzellenmoduls auf seine Alterung sind aber mangels Erfahrung unklar.

Das Brennstoffgemisch ist volumenintensiver als beispielsweise Dieselkraftstoff, weswegen größere Bunkertanks vorzuhalten sind. Der gegenüber Dieselgeneratoren höhere sowie der bei Teillast ansteigende Wirkungsgrad der Brennstoffzellenanlage führt dazu, dass im Vergleich weniger Kohlenstoffdioxidemissionen (21 % im Referenzszenario) entstehen. Vorteilhaft sind die Abwesenheit gesundheitschädlicher Emissionen wie Stickoxide oder Ruß und der leise und vibrationsarme Betrieb.

Anhang

A Messausrüstung Pilot-Brennstoffzellenanlage

Die elektrische Leistung der Kühlwasserpumpe und des Abgaslüfters wurden mit einem *GOSSEN METRAWATT A 2000* Multimeter gemessen. Die Messung der Gleichspannungsleistungen der Brennstoffzellenmodul erfolgte über die Messwerterfasser des Herstellers.

Um den Brennstoffverbrauch zu bestimmen, wird ein Durchflussmessgerät vom Typ *BIOTECH VZS-005-VA* zwischen Tank und Brennstoffzellenanlage installiert. Der Brennstoffvolumenstrom vom Tank zu den Brennstoffzellenmodul ist nicht kontinuierlich, da jedes Brennstoffzellenmodul einen internen Tank besitzt, der durch 2-Punkt-Regelung aufgefüllt wird. Der interne Tank gewährleistet unabhängig vom hydrostatischen Druck des externen Tanks einen sicheren Betrieb.

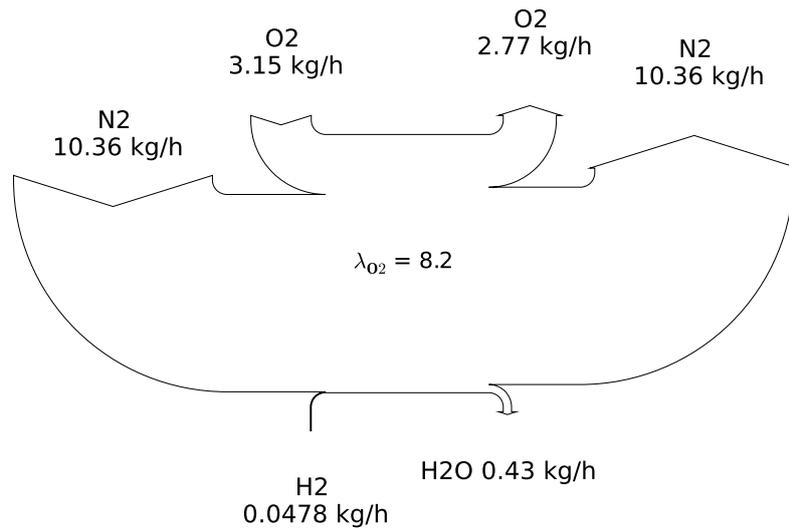
Die Strömungsgeschwindigkeit des Abgases wird außerhalb des Containers im Abgaskanal mit einem Flügelradanemometer vom Typ *Höntzsch Flowtherm* gemessen. Die Isolierung des Abgasrohres verhindert eine Wasserkondensation.

Der Volumenstrom des Kühlwassers wird mit einem *Flexim Fluxus ADM* Ultraschalldurchflussmesser gemessen. Die Kühlwassertemperatur wird mithilfe von Pt-100-Thermoelementen ermittelt.

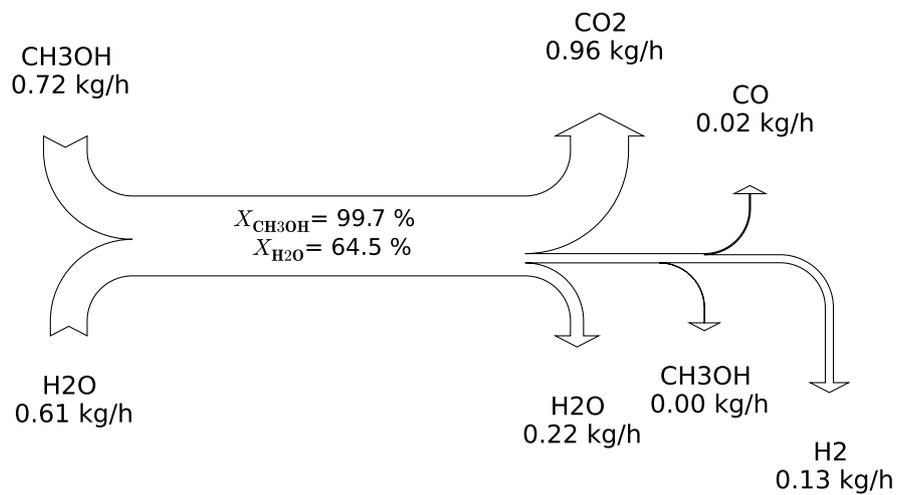
Die Abgaszusammensetzung wird über einen kontinuierlichen Probenstrom mit einem *Hori-ba PG-250* analysiert. Nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe werden von einem *Bernath Atomic FID 3006* detektiert. Der Probenstrom wird nach Verlassen des Schaltschranks gezogen.

Die oben beschriebenen Messgeräte stellen eine zusätzliche Ausrüstung dar. Die aufgezeichneten Daten haben eine Abtastrate von 10 Hz. Da die Brennstoffzellenanlage einen hohen Automatisierungsgrad aufweist, werden weitere Messwerte aufgezeichnet. Dabei handelt es sich z. B. um den werksseitig installierten Datenlogger des Brennstoffzellenmoduls, den Messwerten der Anlagenautomation und denen des Wechselrichters. Mit ihnen werden die Temperaturen der Brennstoffzellenmodule aufgezeichnet, die Umgebungsbedingungen überwacht, in dem die Atmosphäre des Schaltschranks auf Explosionsgefahr analysiert wird und die elektrischen Größen des Wechselrichters erfasst.

B Massen- und Energiebilanzen des Methanolreformers

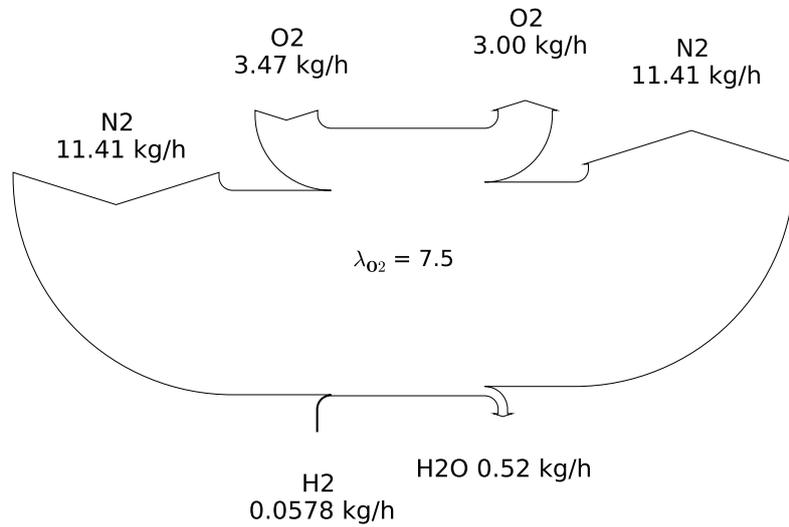


(a) Brennermassenströme

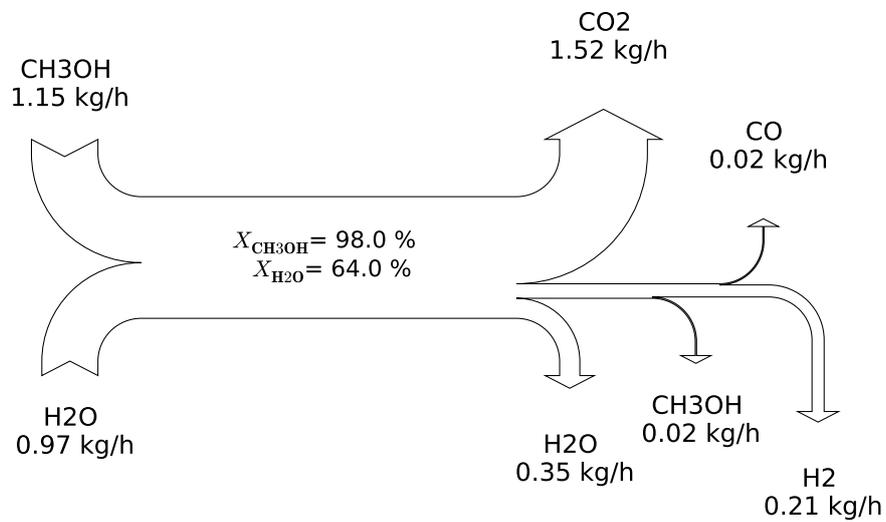


(b) Reaktormassenströme

Abb. B.1: Reformermassenströme für einen Speisestrom von 1,34 kg/h

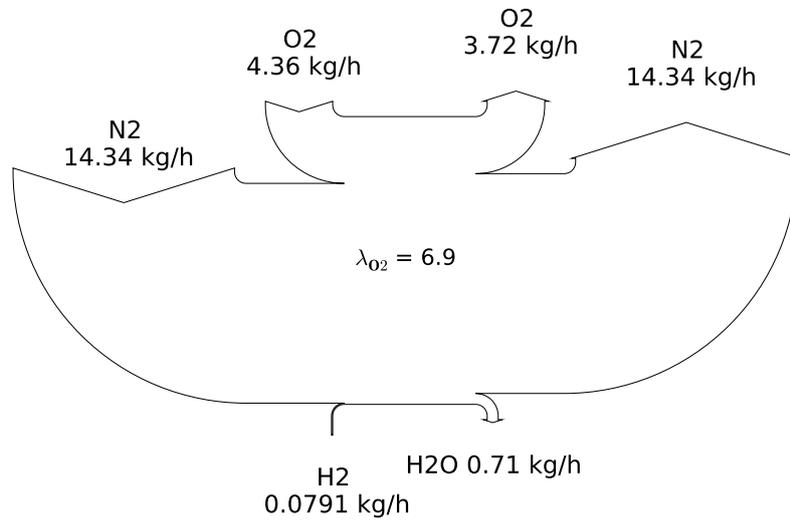


(a) Brennermassenströme

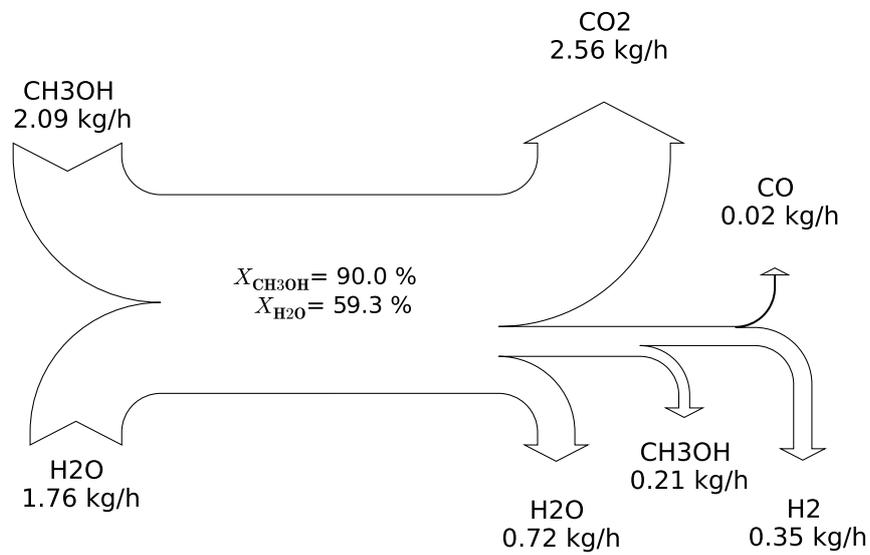


(b) Reaktormassenströme

Abb. B.2: Reformermassenströme für einen Speisestrom von 2,12 kg/h



(a) Brennermassenströme



(b) Reaktormassenströme

Abb. B.3: Reformermassenströme für einen Speisestrom von 3,85 kg/h

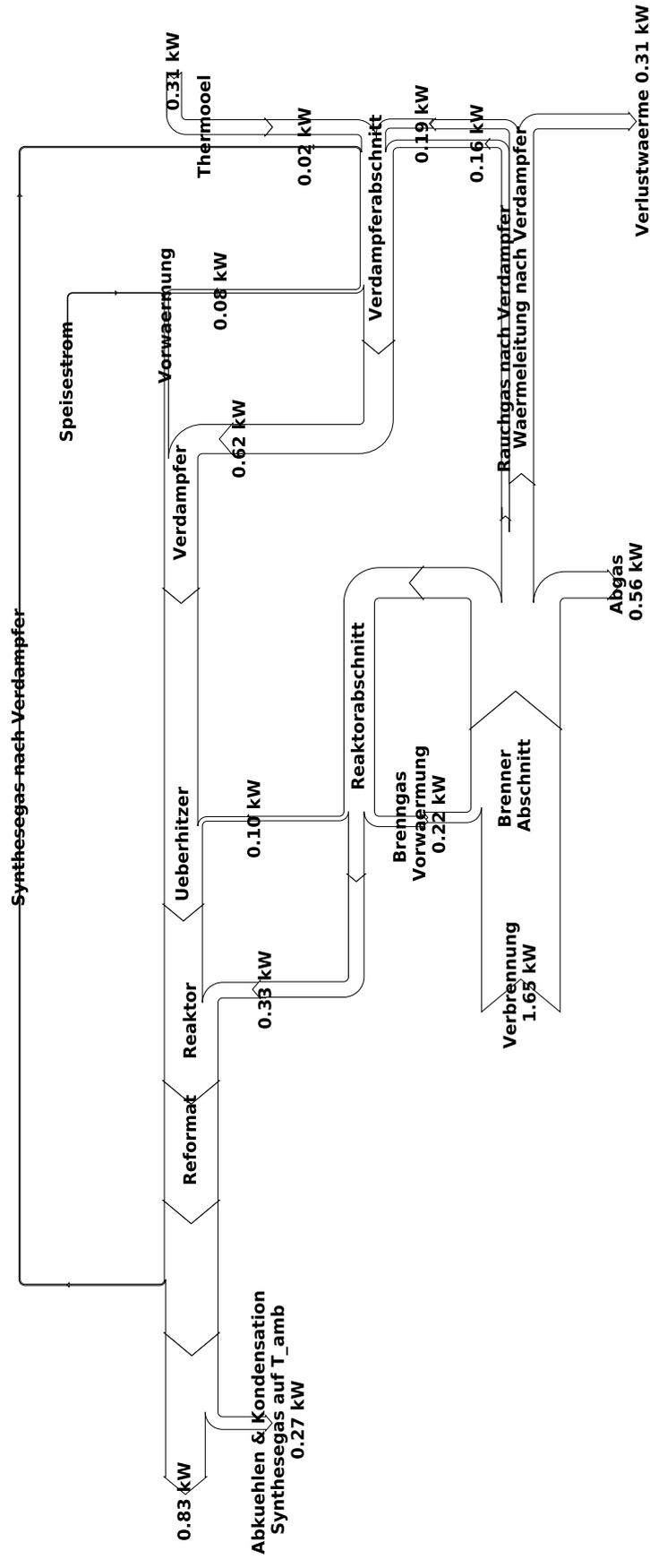


Abb. B.4: Enthalpieströme bei einem Speisestrom von 1,34 kg/h

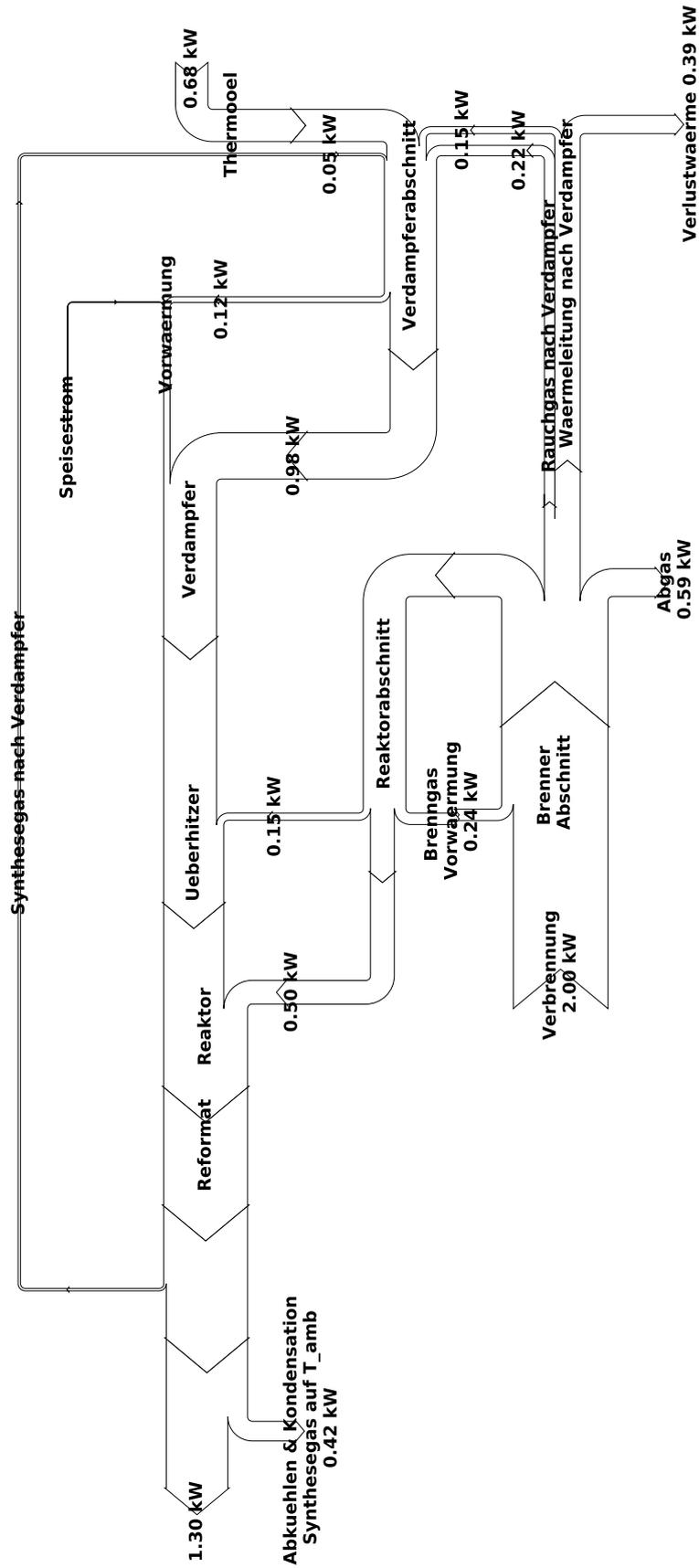


Abb. B.5: Enthalpieströme bei einem Speisestrom von 2,12 kg/h

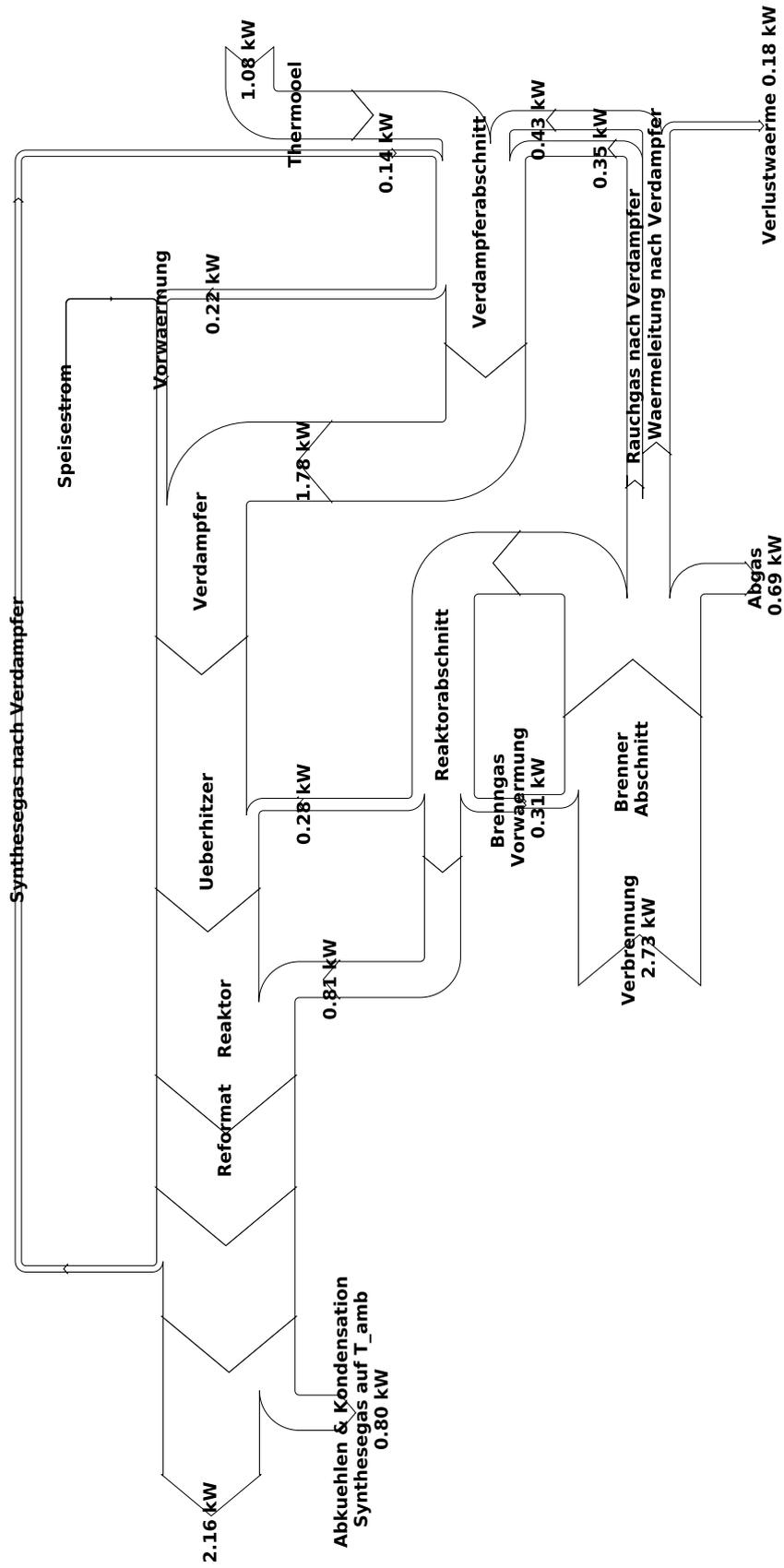


Abb. B.6: Enthalpieströme bei einem Speisestrom von 3,85 kg/h

C Kohlenstoffmonoxideinfluss auf die Polarisationskurve

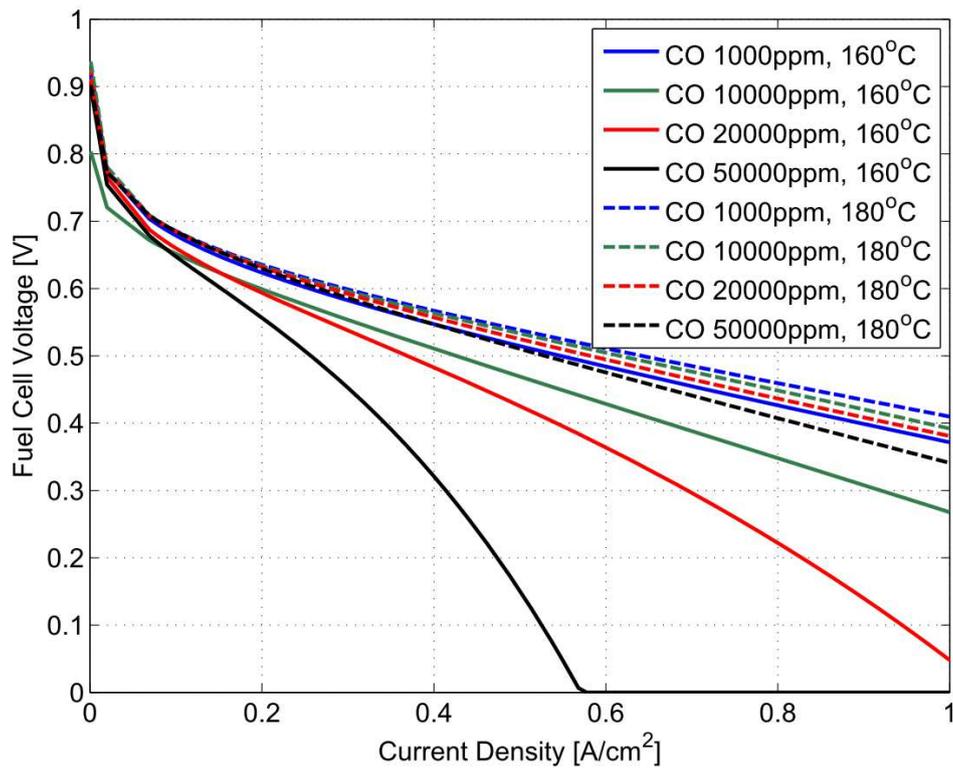


Abb. C.1: Messtechnische Untersuchungen zeigen, dass die Kohlenstoffmonoxid-Menge Einfluss auf das Spannungsverhalten der HT-PEM-Brennstoffzelle hat. Große Kohlenstoffmonoxid-Mengen senken die Klemmenspannung ab, da das CO-Molekül den Brennstoffzellen-Katalysator bedeckt. Das beobachtete Verhalten verstärkt sich mit fallender Betriebstemperatur. Auch tritt der Effekt bei hohen Stromdichten stärker in Erscheinung als bei niedrigen. Der Vorgang ist teils reversibel, wie [77] berichtet. Bild mit Erlaubnis von [58] übernommen.

D Thermische Fluid-Festkörper-Interaktion

Abbildung D.1 zeigt zwei hintereinandergestellte Festkörpervolumen (außen) und zwei Fluidvolumen. Das Fluid strömt in die Zeichenebene hinein. Im System wird Wärme durch den Fluidtransport konvektiv übertragen. Zusätzlich wird Wärme innerhalb der Festkörper konduktiv übertragen, wobei das Fluid über den Wärmeübergang mit dem Festkörper interagiert.

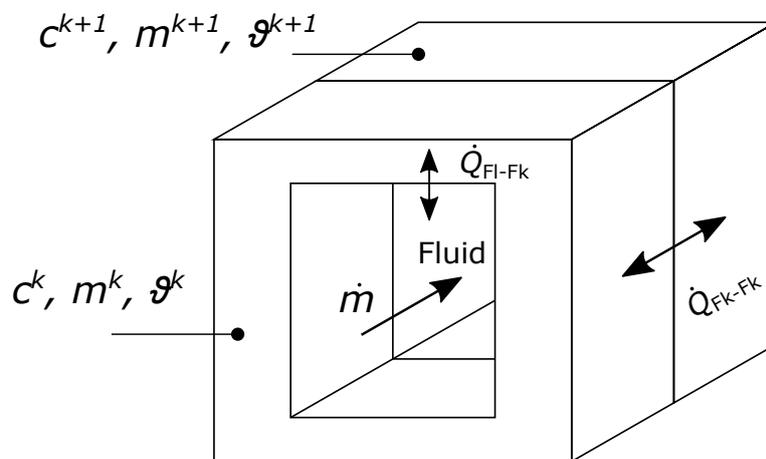


Abb. D.1: Zwei von einem Fluid durchströmte und thermisch gekoppelte Festkörper

Der Wärmeübergang zwischen Fluid und Festkörper ist

$$\dot{Q}_{\text{FI-Fk}} = k \cdot A \left(\vartheta_{\text{FI}}^k - \vartheta_{\text{Fk}}^k \right) \quad (\text{D.1})$$

$$= K^k \left(\vartheta_{\text{FI}}^k - \vartheta_{\text{Fk}}^k \right). \quad (\text{D.2})$$

Das Produkt aus Wärmeübergangskoeffizient k und wärmeübertragender Fläche A wird abschnittsweise definiert (K^k), da sich die Geometrie in Strömungsrichtung verändern kann.

Zwischen zwei Ebenen wird Wärme konduktiv übertragen. Auch hier werden die Geometriedaten abschnittsweise definiert:

$$\dot{Q}_{\text{Fk-Fk}} = \frac{\lambda \cdot A}{d} \left(\vartheta_{\text{Fk}}^k - \vartheta_{\text{Fk}}^{k+1} \right) \quad (\text{D.3})$$

$$= \Lambda^k \left(\vartheta_{\text{Fk}}^k - \vartheta_{\text{Fk}}^{k+1} \right). \quad (\text{D.4})$$

Der in ein Kontrollvolumen mit dem Fluid eintretende Enthalpiestrom ist

$$\dot{h}_{\text{Ein}}^k = \dot{m} \cdot c_p \cdot \vartheta_{\text{FI}}^{k-1} \quad (\text{D.5})$$

$$= \dot{c} \cdot \vartheta_{\text{FI}}^{k-1} \quad (\text{D.6})$$

durch die Temperatur des Fluides vorgegeben ist. Die Stoffwerte werden als unveränderlich angenommen, so dass das Produkt aus spezifischer Wärmekapazität und Massenstrom mit \dot{c} zusammengefasst wird. Der aus der Ebene k austretende Enthalpiestrom ist entsprechend:

$$\begin{aligned} \dot{h}_{\text{Aus}}^k &= \dot{m} \cdot c_p \cdot \vartheta_{\text{FI}}^k \\ &= \dot{c} \cdot \vartheta_{\text{FI}}^k \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Fluide:

Die Energiebilanz für das Fluid in Abschnitt k ist:

$$\dot{\vartheta}_{\text{FI}}^k = \frac{1}{m^k \cdot c^k} \left(\dot{Q}_{\text{FI-Fk}}^k + \dot{h}_{\text{Ein}}^k - \dot{h}_{\text{Aus}}^k \right) \quad (\text{D.8})$$

$$= C_{\text{FI}}^k \left(\dot{Q}_{\text{FI-Fk}}^k + \dot{h}_{\text{Ein}}^k - \dot{h}_{\text{Aus}}^k \right). \quad (\text{D.9})$$

In der anschließenden Ebene gilt entsprechend

$$\dot{\vartheta}_{\text{FI}}^{k+1} = C_{\text{FI}}^{k+1} \left(\dot{Q}_{\text{FI-Fk}}^{k+1} + \dot{h}_{\text{Ein}}^{k+1} - \dot{h}_{\text{Aus}}^{k+1} \right) \quad (\text{D.10})$$

wobei die Temperaturänderungen über

$$\dot{h}_{\text{Ein}}^{k+1} = \dot{h}_{\text{Aus}}^k \quad (\text{D.11})$$

gekoppelt sind.

Festkörper:

Die Energiebilanz für den Abschnitt k des Festkörpers ist:

$$\dot{\vartheta}_{\text{Fk}}^k = C_{\text{Fk}}^k \left(\dot{Q}_{\text{FI-Fk}}^k + \sum \dot{Q}_{\text{FK-Fk}}^k \right) \quad (\text{D.12})$$

$$= C_{\text{Fk}}^k \left(\dot{Q}_{\text{FI-Fk}}^k + \sum \dot{Q}_{\text{FK-Fk}}^k \right) \quad (\text{D.13})$$

In der anschließenden Ebene gilt

$$\dot{\vartheta}_{\text{Fk}}^{k+1} = C_{\text{Fk}}^{k+1} \left(-\dot{Q}_{\text{FI-Fk}}^{k+1} + \sum \dot{Q}_{\text{FK-Fk}}^{k+1} \right) \quad (\text{D.14})$$

wobei die thermische Kopplung der Festkörper über den Ausdruck $\sum \dot{Q}_{\text{FK-Fk}}$ festgelegt wird. Setzt man die Gleichungen (D.2),(D.4) und (D.6) in die Gleichungen (D.9), (D.10), (D.13) und (D.14) ein, erhält man das Differentialgleichungssystem D.15.

Dieses System ist nichtlinear, denn die Änderung der Fluidtemperatur hängt auch vom Kapazitätsstrom $\dot{c}(t)$ ab.

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \vartheta_{\text{FI}}^k \\ \vartheta_{\text{FI}}^{k+1} \\ \vartheta_{\text{FK}}^k \\ \vartheta_{\text{FK}}^{k+1} \end{bmatrix} &= \begin{pmatrix} C_{\text{FI}}^k (K^k - \dot{c}) & 0 \\ C_{\text{FI}}^{k+1} \dot{c} & C_{\text{FI}}^{k+1} (K^{k+1} - \dot{c}) \\ -C_{\text{FK}}^k K^k & 0 \\ 0 & -C_{\text{FK}}^{k+1} K^{k+1} \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vartheta_{\text{FI}}^k \\ \vartheta_{\text{FI}}^{k+1} \end{bmatrix} + \\
 &\begin{pmatrix} -C_{\text{FI}}^k K^k & 0 \\ 0 & -C_{\text{FI}}^{k+1} K^{k+1} \\ C_{\text{FK}}^k (K^k + \Lambda^k) & -C_{\text{FK}}^k \Lambda^k \\ -C_{\text{FK}}^{k+1} \Lambda^{k+1} & C_{\text{FK}}^{k+1} (K^{k+1} + \Lambda^{k+1}) \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vartheta_{\text{FK}}^k \\ \vartheta_{\text{FK}}^{k+1} \end{bmatrix} + \begin{pmatrix} C_{\text{FI}}^k \dot{c} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vartheta_{\text{FK}}^{k-1} \end{bmatrix} \quad (\text{D.15})
 \end{aligned}$$

Für das System Methanolreformer und Zellstapel wird der Massenstrom des Brennstoffgemisches, des Thermalöls, des Rauchgases und der Zellstapelluft von Reglern temperatur- und lastabhängig verändert. Zusätzlich erfolgt in den Modellen für die Baugruppen des Methanolreformers und des Zellstapels Wärmeübertragung durch parallel strömende Fluide.

Literatur

- [1] Verband für Schiffbau und Meerestechnik e. V. *Jahresbericht 2015/2016*. Techn. Ber. 2015.
- [2] Linde Gas. „Rechnen Sie mit Wasserstoff. Die Datentabelle.“ 2009.
- [3] R. Wurster u. a. *LNG als Alternativkraftstoff für den Antrieb von Schiffen und schweren Nutzfahrzeugen*. Techn. Ber. 2011, S. 95.
- [4] W. Kumm und H. L. J. Lisle. *Feasibility Study of Repowering the USCGC VINDICATOR (WMEC-3) With Modular Diesel Fueled Direct Fuel Cells*. Techn. Ber. Washington: U.S. Department of Transportation, 1997.
- [5] U.S. Congress und Office of Technology Assessment. *Marine Applications for Fuel Cell Technology A Technical Memorandum*. Techn. Ber. OTA-TM-O-37. U.S. Congress: Office of Technology Assessment, 1986.
- [6] S. Abens und W. Kumm. „Evaluation of reformation of diesel type fuel in an MCFC stack“. In: *IEEE 35th International Power Sources Symposium* (1992).
- [7] G. Untiedt. „New Energy Concepts for Passenger Ships“. 2014.
- [8] K. Leites. „SchIBZ Status und Projektergebnisse“. 2016.
- [9] International Maritime Organization. *Amendments to the IGF Code and development of guidelines for low-flashpoint fuels Report of the working group*. Techn. Ber. 2015.
- [10] M. Warshay und P. R. Prokopius. „The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow“. In: *Journal of Power Sources* 29.1-2 (Jan. 1990), S. 193–200.
- [11] C. O. Colpan u. a. „Reduction of methanol crossover in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2017), S. 1–16.
- [12] P. Kurzweil. *Brennstoffzellentechnik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013.
- [13] J. Larminie und A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd., Feb. 2003.
- [14] M. Staudacher, J. Huber und MTU. „HotStrøm“. In: *MTU Report 03/09* (2009), S. 22–27.
- [15] U. Leuschner. *Nicht profitabel genug: Tognum gibt die Brennstoffzelle auf*. 2011.
- [16] J. Pagni. „Fuel Cells - Green Power For The Future“. In: *Twentyfour7* (2008), S. 63–64.
- [17] FuelCellToday. *Wärtsilä's Fuel Cell Activities Continue in New Company*. 2013.
- [18] F. Vogler und G. Würsig. „New Developments for Maritime Fuel Cell Systems“. In: *18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010*. 2010.

-
- [19] S. Geitmann. *Das Brennstoffzellen-Schiff Alsterwasser liegt still*. 2014.
- [20] T. Tronstad u. a. *Study on the use of Fuel Cells in Shipping*. Techn. Ber. 2017.
- [21] C. Gentner. *Systembeschreibung Brennstoffzellenanlage Serenergy H3 350*. Techn. Ber. TUHH M-4, 2015.
- [22] J. L. Dixon, R. Beale und P. D. Nightingale. „Microbial methanol uptake in northeast Atlantic waters.“ In: *The ISME journal* 5.4 (2011), S. 704–716.
- [23] Bundesministerium für Bildung und Forschung. „Auf einen Blick: Carbon2Chem“. 2016.
- [24] M. Taljegård u. a. „Electrofuels - a possibility for shipping in a low carbon future?“ In: *SCC2015: Shipping in Changing Climates Conference 2015*. Bd. 2050. 2015, S. 1–15.
- [25] C. Ziems u. a. *Kraftwerksbetrieb bei Einspeisung von Windparks und Photovoltaikanalgen - Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben*. Techn. Ber. 2012.
- [26] GE Power. „LM2500 GAS TURBINE (50 Hz)“. 2015.
- [27] R. Banek und G. Ackermann. „Simulation dieselelektrischer Schiffsantriebe bei schnell veränderlichen Propellerbelastungen“. In: *6. Interdisziplinärer Workshop Maritime Systeme* (2015).
- [28] O. Leitermann. „Energy Storage for Frequency Regulation on the Electric Grid“. Diss. 2012.
- [29] R. Lin u. a. „Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.5 (2009), S. 2369–2376.
- [30] P. Pei u. a. „Analysis on the PEM fuel cells after accelerated life experiment“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.7 (2010), S. 3147–3151.
- [31] S. Zhang u. a. „A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34.1 (Jan. 2009), S. 388–404.
- [32] J. G. Ciezki und R. W. Ashton. „Selection and stability issues associated with a navy shipboard DC Zonal Electric Distribution System“. In: *IEEE Transactions on Power Delivery* 15.2 (2000), S. 665–669.
- [33] D. H. Clayton, S. D. Sudhoff und G. F. Grater. „Electric ship drive and power system“. In: *Conference Record of the 2000 Twentyfourth International Power Modulator Symposium* (2000), S. 85–88.
- [34] J. F. Hansen, J. O. Lindtjørn und K. Vanska. „Onboard DC Grid for enhanced DP operation in ships“. In: *Dynamic Positioning Conference* (2011).
- [35] G. F. Reed u. a. „Ship to grid: Medium-voltage dc concepts in theory and practice“. In: *IEEE Power and Energy Magazine* 10.6 (2012), S. 70–79.
- [36] O. C. Nebb u. a. „Increased fuel efficiency in ship LVDC power distribution systems“. In: *2012 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2012* (2012), S. 564–568.
- [37] B. Zahedi, L. E. Norum und K. B. Ludvigsen. „Optimization of fuel consumption in shipboard power systems“. In: *IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference)* (2013), S. 1124–1129.

-
- [38] B. Zahedi und L. E. Norum. „Modeling and simulation of all-electric ships with low-voltage DC hybrid power systems“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 28.10 (2013), S. 4525–4537.
- [39] B. Zahedi, L. E. Norum und K. B. Ludvigsen. „Optimized efficiency of all-electric ships by dc hybrid power systems“. In: *Journal of Power Sources* 255 (2014), S. 341–354.
- [40] Methanex. „Technische Informationen und Sicherheitsmerkblatt für den Umgang mit Methanol“. 2006.
- [41] C. Gentner, C. Thiem und G. Ackermann. „Dynamisches Verhalten von Brennstoffzellenanlagen in der elektrischen Energieversorgung von Schiffen“. In: *STG HV 2015*. 2015.
- [42] M. Schmied und W. Knörr. *Carbon Footprint – Teilgutachten Monitoring für den CO₂-Ausstoß in der Logistikkette*. Techn. Ber. 2012.
- [43] C. Spiegel. *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB*. 2011.
- [44] F. Barbir. *PEM fuel cells: theory and practice*. 2013.
- [45] H. D. Baehr. *Thermodynamik Grundlagen und technische Anwendungen*. 2005.
- [46] E. Müller-Erlwein. *Chemische Reaktionstechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2007.
- [47] G. Job und R. Rüffler. *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. Springer DE, 2011, S. 557.
- [48] A. Löwe. *Chemische Reaktionstechnik mit MATLAB und SIMULINK*. 2001.
- [49] S. W. Metz, W. Aretz und H. Wilhelmi. „An efficient method for the calculation of chemical equilibrium composition in multicomponent gas mixtures“. In: *Chemical Engineering & Technology* 18.4 (Aug. 1995), S. 292–294.
- [50] B. J. McBride, M. J. Zehe und S. Gordon. „NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species“. In: September (2002).
- [51] D. Shrivastava und T. A. Ameel. „Three-fluid heat exchangers with three thermal communications. Part A: General mathematical model“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47.17-18 (2004), S. 3855–3865.
- [52] D. Shrivastava und T. A. Ameel. „Three-fluid heat exchangers with three thermal communications. Part B: Effectiveness evaluation“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47.17-18 (2004), S. 3867–3875.
- [53] S. Bracco, I. Faccioli und M. Troilo. „Dynamic Simulation Model of a Two-Fluids Heat Exchanger Based on a Numerical Discretization Method“. In: *6th WSEAS International Conference on SYSTEM SCIENCE and SIMULATION in ENGINEERING*. 2007, S. 285–293.
- [54] A. Chandan u. a. „High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review“. In: *Journal of Power Sources* 231 (Juni 2013), S. 264–278.
- [55] S. J. Andreasen und S. K. Kær. „Modelling and evaluation of heating strategies for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell stacks“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33.17 (Sep. 2008), S. 4655–4664.
-

-
- [56] S. J. Andreasen und S. K. Kær. „Dynamic Model of the High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Temperature“. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 6.4 (2009), S. 41006.
- [57] Paratherm. *Paratherm NF Thermal Properties*. 2017.
- [58] S. J. Andreasen. „Design and control of high temperature PEM fuel cell system“. Diss. 2009.
- [59] B. A. Peppley u. a. „Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network“. In: *Applied Catalysis A: General* 179 (1999), S. 21–29.
- [60] B. A. Peppley u. a. „Methanol - steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts . Part 2 . A comprehensive kinetic model“. In: *Applied Catalysis A: General* 179 (1999), S. 31–49.
- [61] Y. Choi und H. Stenger. „Kinetics of methanol decomposition and water gas shift reaction on a commercial Cu-ZnO / Al₂O₃ catalyst“. In: *Fuel Chemistry Division Preprints* 47.2 (2002).
- [62] D. Chrenko u. a. „Methanol fuel processor and PEM fuel cell modeling for mobile application“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (Juli 2010), S. 6863–6871.
- [63] F. Weng, C.-K. Cheng und K.-C. Chen. „Hydrogen production of two-stage temperature steam reformer integrated with PBI membrane fuel cells to optimize thermal management“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (Mai 2013), S. 6059–6064.
- [64] K. K. Justesen u. a. „Gas composition modeling in a reformed Methanol Fuel Cell system using adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (Aug. 2013), S. 10577–10584.
- [65] L. Guzzella und A. Sciarretta. *Vehicle Propulsion Systems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [66] J. Gmehling, U. Onken und W. Arlt. *Aqueous-organic systems*. Hrsg. von W. Arlt. Vapor-liquid equilibrium data collection. Frankfurt am Main: Dechema, 1977.
- [67] VSM - Verband für Schiffbau und Meerestechnik e.V. und hySolutions GmbH. „e4ships Brennstoffzellen im maritimen Einsatz 2009-2016“. 2016.
- [68] E. Ovrum und T. F. Bergh. „Modelling lithium-ion battery hybrid ship crane operation“. In: *Applied Energy* 152 (2015), S. 162–172.
- [69] Corvus. „CORVUS Energy Storage System - ESS“. 2016.
- [70] XALT Energy. „XALT 75 Ah High Power (HP) Superior Lithium Ion Cell“. 2015.
- [71] MTU. „Technical Sales Document 20V4000M53B“. 2016.
- [72] Deutsches Institut für Normung. „DIN EN 16258“. 2013.
- [73] C. Thiem. *Life Cycle Inventory for Components of Marine Energy Systems*. Techn. Ber. JOULES, 2017.
- [74] Methanex. *Methanex Monthly Average Regional Posted Contract Price History*. 2017.
- [75] S&P Global Platts. *Bunkerworld*. 2017.

- [76] KSB. *Kreiselpumpenlexikon*. 2017.
- [77] A. R. Korsgaard. „Design and Control of Household CHP Fuel Cell System“. Diss. 2007, S. 128.