

Lehrstuhl Thermische Kraftanlagen mit Heizkraftwerk
der Technischen Universität München

**Systemanalyse und Simulation eines Brennstoffzellen-Hybrid-
Fahrzeugs mit autothermer Methanolreformierung**

Christoph Maume

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Ulrich Stimming
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dietmar Hein

Die Dissertation wurde am 28.05.2001 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 09.01.2002 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Alternative Antriebskonzepte	5
2.1	Bewertungskriterien	5
2.2	Verwendung alternativer Kraftstoffe in Verbrennungsmaschinen	7
2.3	Elektrofahrzeuge	10
2.4	Hybridfahrzeuge	11
2.4.1	Serien-Hybrid	11
2.4.2	Parallel-Hybrid	12
2.5	Brennstoffzellenfahrzeuge	14
2.5.1	Arten von Brennstoffzellen	15
2.5.2	Reinheitsanforderungen	17
2.5.3	Arten von Kraftstoffen	19
2.5.4	Konzepte heutiger Brennstoffzellenfahrzeuge	22
2.5.5	Aktivitäten der Automobilhersteller	24
2.5.6	Verbesserungspotentiale zukünftiger Brennstoffzellensysteme	27
3	Brennstoffzellen-Hybridfahrzeug mit Methanolreformierung (CAPRI)	29
3.1	Methanolreformierung	30
3.2	Gasaufbereitung durch Selektive CO-Oxidation	32
3.3	Brennstoffzelle	35
3.3.1	Aufbau einer Polymermembran-Brennstoffzelle	35
3.3.2	Thermodynamik und Elektrochemie der PEM-Brennstoffzelle	37
3.3.3	Definition von Wirkungsgraden	40
3.4	Katalytischer Brenner	42
3.5	Luftversorgung	43
3.6	Leistungselektronik, Spannungswandler und Nebenaggregate	44
3.7	Traktionsbatterie	46
3.8	Antrieb	49

4 Modellbildung und Kennfelder der Systemkomponenten	51
4.1 Methanolreformer	51
4.1.1 Mathematische Modellbildung	51
4.1.2 Simulation stationäres Betriebsverhalten	57
4.1.3 Vergleich zwischen Simulation und Experiment	64
4.1.4 Kennfeld	65
4.1.5 Lastwechselverhalten	67
4.2 Gasaufbereitung durch Selektive Oxidation	70
4.2.1 Experimentelle Daten und Leistungszahlen der Selektiven Oxidation	70
4.2.2 Kennfeld der Selektiven Oxidation	72
4.3 PEM-Brennstoffzelle	75
4.3.1 Mathematische Modellbildung	75
4.3.2 Simulation stationäres Betriebsverhalten	83
4.3.3 Vergleich zwischen Simulation und Experiment	86
4.4 Katalytischer Brenner	87
4.5 Luftversorgung	91
4.5.1 Modellbildung	91
4.5.2 Erstellung des Kennfeldes	95
4.5.3 Lastwechselverhalten des Kompressors	98
5 Simulation des Brennstoffzellensystems	99
5.1 Modellbeschreibung	99
5.2 Variation der elektrischen Last	101
5.3 Variation der Systemkonfiguration	105
5.4 Variation des Betriebsdrucks	109
6 Fahrzeugsimulation	113
6.1 Grundlagen der Fahrzeugsimulation	114
6.1.1 Fahrzyklen	114
6.1.2 Leistungsbedarf des Fahrzeugs	116
6.2 Fahrzeugkonfiguration und Aufbau des Simulationsprogramms	118

6.3	Analyse von Lastprofilen	121
6.4	Betriebsstrategie des Brennstoffzellensystems im Zyklus	125
6.4.1	Begrenzung der Minimalleistung des Brennstoffzellensystems	125
6.4.2	Variation des Betriebsdruckes des Brennstoffzellensystems	127
6.5	Konfiguration des Brennstoffzellensystems	128
6.5.1	Verhältnis Batterie-/Brennstoffzellenleistung	128
6.5.2	Verbesserung der Systemkomponenten	131
6.6	Variation der Fahrzeugparameter	132
6.6.1	Fahrzeuggewicht	132
6.6.2	Regeneratives Bremsen	134
6.7	Bewertung des Antriebskonzepts	135
7	Zusammenfassung und Ausblick	137
	Literaturverzeichnis	142
	Verwendete Formelzeichen	148
	Danksagung	153

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Wunsch der Menschheit nach Mobilität und Komfort führt ohne eine effizientere Nutzung der vorhandenen Primärenergie in den kommenden Jahren zwangsläufig zum weltweiten Anstieg des Energieverbrauchs in Industrie, Haushalten und Verkehr, verbunden mit einer Verknappung natürlicher Ressourcen sowie einer zunehmenden Umweltbelastung. Eine wesentliche Schadstoffquelle stellte Anfang der 90er Jahre vor allem der Straßenverkehr dar, der in Deutschland für über die Hälfte der Emissionen an Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden (NO_x) sowie fast 20% der Emissionen von Kohlendioxid (CO₂) verantwortlich war [1].

Dieser Belastung der Umwelt wurde in Europa und vor allem in den USA durch eine verschärfte Emissionsgesetzgebung entgegengetreten. Im Zuge der Auflagen durch den Gesetzgeber wurden konventionelle Antriebskonzepte sowie Technologien zur Abgasnachbehandlung so weit vorangetrieben, daß die durch die Neuwagen verursachten Emissionen an CO, NO_x und Kohlenwasserstoffen (HC) bereits deutlich entschärft worden sind und voraussichtlich in Zukunft nur noch eine untergeordnete Rolle spielen werden [2]. Parallel zur Optimierung bestehender Fahrzeugkonzepte sind die Aktivitäten im Bereich alternativer Kraftstoffe und Antriebskonzepte deutlich verstärkt worden, um sowohl Kraftstoffverbrauch und Emissionen zu reduzieren, als auch eine Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen, wie z.B. Rohöl, herbeizuführen und gleichzeitig die Grundlage für einen schadstoffarmen bzw. -freien Fahrzeugbetrieb in emissionssensiblen Zonen zu schaffen.

Besondere Bedeutung kommt derzeit dem Staat Kalifornien durch die Einführung des **Low-Emission-Vehicle-(LEV)-Programms** zu, das einen in Stufen gesteigerten Anteil von **Zero Emission Vehicles (ZEV)**, bezogen auf die verkauften Neuwagen, vorsieht. Da dieses Programm einen prägenden Charakter für den gesamten US-Markt besitzt, wird nicht nur dort in absehbarer Zeit ein realer Markt für alternative Antriebe entstehen, sondern gleichzeitig werden neue Maßstäbe für zukünftige Richtlinien in Europa gesetzt. Vor diesem Hintergrund ist es zwingend erforderlich, nicht nur bereits bestehende Energiewandlungsprozesse weiter zu optimieren, sondern gleichzeitig neue Konzepte der Energiewandlung in Hinblick auf geringe Emissionen und hohe Wirkungsgrade voranzutreiben.

Seit Anfang der 90er Jahre haben alle namhaften Automobilhersteller ihre Aktivitäten im Bereich alternativer Antriebskonzepte deutlich erhöht. Neben der Umrüstung konventioneller Verbrennungsmotoren auf alternative Kraftstoffe, deren Reiz im wesentlichen auf der Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen beruht, wurde außerdem die Entwicklung batteriebetriebener elektrischer Antriebskonzepte bzw. deren Kombination mit dem Verbrennungsmotor vorangetrieben. Im alltäglichen Betrieb weisen diese Konzepte jedoch

zum Teil erhebliche Schwächen, wie z.B. eine eingeschränkte Reichweite auf, so daß sich keines von ihnen bislang am Markt etablieren konnte und diese dementsprechend nur in Nischenmärkten zu finden sind.

Weitaus höheres Potential wird dagegen Brennstoffzellenantrieben bescheinigt, da sie chemische Energie auf direktem Wege in elektrische Energie umsetzen. Im Gegensatz zur Batterie fungiert die Brennstoffzelle aber nicht als Energiespeicher, sondern als Energiewandler, weil die chemische Energie von außen zuzuführen ist. Somit wird die Reichweite eines Brennstoffzellenfahrzeugs wie auch beim verbrennungsmotorischen Antrieb ausschließlich durch die Größe des Kraftstofftanks bestimmt. Gegenüber dem Verbrennungsmotor besitzt die Brennstoffzelle jedoch den Vorteil, daß sich ihr maximaler Wirkungsgrad im unteren Leistungsbereich befindet, Bild 1.1, und somit in den Bereich fällt, der für die Fortbewegung eines Fahrzeugs im Stadtverkehr üblich ist. Gleichzeitig liegt im europäischen Fahrzyklus der zeitliche Anteil, in dem ein Fahrzeug im unteren Lastbereich betrieben wird, deutlich über dem Anteil hoher Fahrleistungen. Da auf der Grundlage von standardisierten Fahrzyklen, die in Anlehnung an das reale Fahrverhalten konzipiert werden, sowohl Kraftstoffverbrauch als auch Emissionen von Kraftfahrzeugen zu bestimmen sind, ergibt sich hieraus ein deutlicher Vorteil von Brennstoffzellen gegenüber Verbrennungsmotoren.

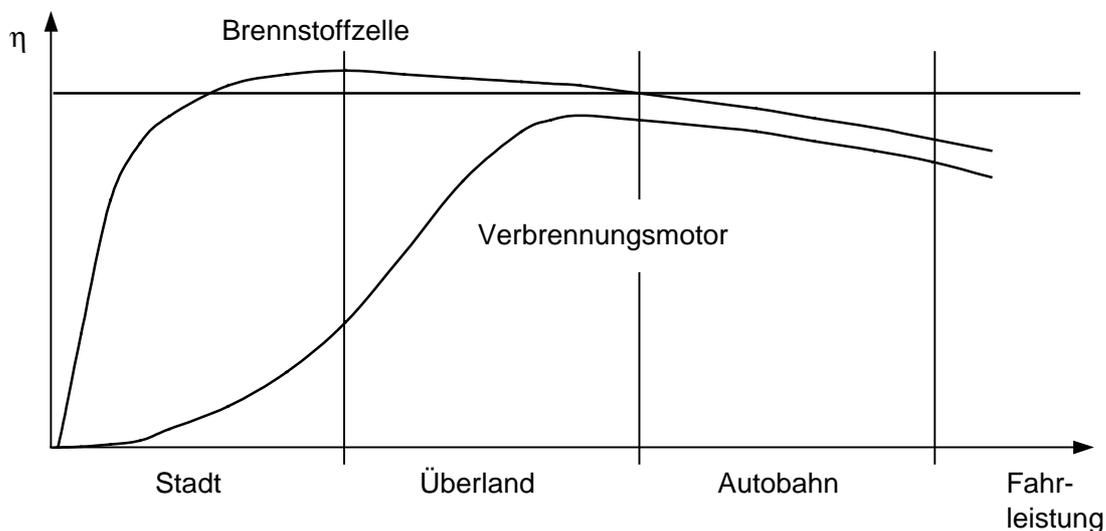


Bild 1.1: Qualitativer Wirkungsgradverlauf von Brennstoffzelle und Verbrennungsmotor in Abhängigkeit der Fahrleistung [3]

Der hohe Wirkungsgrad von Brennstoffzellen wird dadurch erzielt, daß bei der chemischen Reaktion von Wasserstoff und dem Sauerstoff der Luft die im Wasserstoff gebundene chemische Energie direkt, ohne den Zwischenschritt der thermischen Energie, in elektrische Energie umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei lediglich Wasser, so daß im

Abgas keinerlei Schadstoffe enthalten sind. Diesen Vorteilen stehen jedoch als gravierende Nachteile die aus technischer Sicht relativ schwierige Betankung und Speicherung von Wasserstoff im Fahrzeug sowie die derzeit nicht existierende Wasserstoffinfrastruktur gegenüber.

Da deren Aufbau in absehbarer Zeit eher unwahrscheinlich ist, stellt die Verwendung von wasserstoffhaltigen, flüssigen Kraftstoffen wie z.B. Methanol für die nächsten Jahre eine Alternative dar. Diese Kraftstoffe dienen als Wasserstoffträger und können durch chemische Prozesse innerhalb des Fahrzeugs zu einem wasserstoffreichen Gasgemisch reformiert werden, was allerdings mit einem erheblichen apparativen Zusatzaufwand verbunden ist. Bedingt durch relativ niedrige Reaktionstemperaturen wird beim Einsatz von Methanol zwar die Bildung von NO_x unterbunden, jedoch ist im Abgas neben Stickstoff und Wasserdampf zwangsläufig CO_2 enthalten. Dennoch fallen die lokalen CO_2 -Emissionen gegenüber Verbrennungsmotoren aufgrund des Wirkungsgradvorteils sowie des geringeren Kohlenstoffgehalts des Methanols geringer aus.

In einem EU-geförderten Projekt wurde bei Volkswagen in Zusammenarbeit mit den Firmen Johnson Matthey und Volvo sowie dem niederländischen Forschungsinstitut ECN ein Brennstoffzellenfahrzeug mit Methanolreformer aufgebaut. Durch den Aufbau dieses Konzeptfahrzeugs sollte nicht nur die technische Machbarkeit demonstriert werden, sondern sollen außerdem im Anschluß daran Konzeptuntersuchungen an diesem System durchgeführt werden. Parallel zu den vorgesehenen Hardwareuntersuchungen wird im Rahmen dieser Arbeit eine Simulationsumgebung mit Matlab/Simulink [4,5] erstellt, mit dessen Hilfe das Brennstoffzellen-Hybridfahrzeug mit Methanolreformer simuliert und analysiert werden kann. Im Vordergrund der Untersuchungen sollen weniger absolute Verbrauchswerte und Wirkungsgrade stehen. Es sollen vielmehr Tendenzen, Zusammenhänge und gegenseitige Abhängigkeiten aufgezeigt werden, die zur Verbesserung von Betriebsstrategien beitragen und die Auslegung zukünftiger Brennstoffzellensysteme erleichtern können.

Zu Beginn dieser Arbeit wird zunächst ein Überblick über die derzeitigen Aktivitäten der Automobilhersteller im Bereich alternativer Antriebskonzepte gegeben. Auf der Grundlage von technischen Bewertungskriterien, die im wesentlichen dem hohen Entwicklungsstand des verbrennungsmotorischen Antriebs zugrunde liegen, soll aufgezeigt werden, warum die unterschiedlichen alternativen Konzepte bislang nur in Nischenmärkten Anwendung finden, während dem Brennstoffzellenantrieb für die Zukunft ein großes Potential attestiert wird. Der Nachweis dieses Potentials kann am besten durch die Präsentation von Demonstrationsfahrzeugen erbracht werden, die in diesem frühen Entwicklungsstadium auf unterschiedlichen Konzepten basieren. Im diesem Fall handelt es sich um ein

Brennstoffzellensystem mit autothermer Methanolreformierung, dessen Komponenten sowie deren Zusammenwirken im System zunächst eingehend beschrieben werden.

Im Anschluß an die theoretischen Grundlagen werden mathematische Modelle von Methanolreformer, Gasaufbereitung, Brennstoffzelle und Kompressor als den Hauptkomponenten des Brennstoffzellensystems erstellt. Die Simulation dieser Komponenten soll grundsätzlich darüber Aufschluß geben, durch welche Parameter deren Betriebsverhalten generell und in welchem Ausmaß beeinflusst wird. Die Simulationsergebnisse der einzelnen Komponenten sollen schließlich in entsprechenden Kennfeldern abgelegt werden.

Auf Grundlage der Modelle bzw. Kennfelder der einzelnen Systemkomponenten wird durch deren Kombination das Modell eines Brennstoffzellensystems erstellt, das in Abhängigkeit des Methanolverbrauchs als Ausgangsgröße die elektrische Leistung der Brennstoffzelle liefert. Durch die Simulation des Systems soll das Zusammenwirken der einzelnen Komponenten verdeutlicht und gleichzeitig deren Einfluß auf den Wirkungsgrad des Systems im gesamten Lastbereich untersucht werden. Im Anschluß daran soll aufgezeigt werden, inwieweit sowohl durch Modifikation der Betriebsstrategie als auch durch Veränderungen der Systemkonfiguration, z.B. durch den Austausch von Hardwarekomponenten, der Wirkungsgrad des existierenden Systems erhöht werden kann.

Abschließend wird das Modell des Brennstoffzellensystems in ein Fahrzeugmodell integriert und dessen Verhalten in einem standardisierten Fahrzyklus untersucht, auf dessen Grundlage grundsätzlich Kraftstoffverbrauch und Emissionen von Kraftfahrzeugen bestimmt werden. Diese Simulation im Testzyklus soll den Vergleich mit konventionellen Fahrzeugen ermöglichen, wichtige Informationen über die Leistungsanforderung an das Brennstoffzellensystem in bezug auf Maximalleistung und Systemdynamik liefern und zeigen, in welchen Bereichen durch Veränderung von Betriebsstrategie, Systemkomponenten und Systemkonfiguration Verbesserungspotential für die Zukunft besteht. Gleichzeitig soll diese Simulation aber auch Erkenntnisse darüber liefern, wie Brennstoffzellensysteme auszulegen sind, um im realen Fahrbetrieb nicht nur einen hohen maximalen, sondern auch einen hohen mittleren Wirkungsgrad zu erzielen.

2 Alternative Antriebskonzepte

Vor dem Hintergrund einer Verknappung natürlicher Ressourcen sowie einer zunehmenden Umweltbelastung sind seit Anfang der 90er Jahre parallel zur Weiterentwicklung konventioneller Antriebskonzepte die Aktivitäten im Bereich alternativer Kraftstoffe und Antriebskonzepte deutlich erhöht worden. Triebfeder für diese Entwicklungen sind neben der Reduzierung von Kraftstoffverbrauch und Emissionen die Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen, wie z.B. Rohöl, sowie der Wunsch nach einem schadstoffarmen bzw. -freien Fahrzeugbetrieb in emissionssensiblen Zonen.

2.1 Bewertungskriterien

Alternative Kraftstoffe und Antriebskonzepte werden in bezug auf ihre Eigenschaften automatisch an den konventionellen Kraftstoffen wie Benzin und Diesel bzw. am Verbrennungsmotor gemessen. Denn nur wenn neue Konzepte dem Kunden wesentliche Vorteile bringen oder dieser zumindest in seinen Gewohnheiten nicht eingeschränkt wird, können diese Konzepte in Zukunft eine Alternative zum Verbrennungsmotor darstellen. Im folgenden sind die zentralen technischen Kriterien zur Bewertung von Antriebskonzepten unter kostenneutralen Gesichtspunkten aufgeführt, an denen neuartige Konzepte zu messen sind.

Reichweite und Infrastruktur

Im allgemeinen versteht man unter der technischen Reichweite eines Fahrzeugs die mit einer Tankfüllung zurückgelegte Distanz. Sie liegt bei konventionellen Verbrennungsmotoren zwischen 500 und 800 km. Unter Berücksichtigung der kurzen Tankzeiten sowie des dichten Tankstellennetzes ist die praktische Reichweite sogar als unbeschränkt anzusehen.

Kraftstoffverbrauch

Auf Grundlage des neuen europäischen Fahrzyklus (NEDC) erfolgt in Europa die Bestimmung der Emissionen und des Kraftstoffverbrauchs von PKW's. Aus dem Kraftstoffverbrauch läßt sich wiederum der Wirkungsgrad ableiten, indem man die Antriebsenergie am Rad ins Verhältnis zur Energie des eingesetzten Kraftstoffs setzt. Im Zyklus beträgt der Kraftstoffverbrauch von Mittelklassewagen mit Diesel- und Ottomotoren durchschnittlich 5-6 bzw. 6,5-7,5 l/100km, woraus sich Wirkungsgrade von etwa 21% (Diesel) bzw. 17% (Benzin) ergeben [6]. Im Bestpunkt werden zwar Wirkungsgrade von über 30% erzielt, wohingegen jedoch Verbrennungsmotoren gerade im Teillastbereich weniger effizient betrieben werden. Da der Wirkungsgrad in engem Zusammenhang mit dem

Kraftstoffverbrauch steht und somit Auswirkungen auf Reichweite, Emissionen und Betriebskosten hat, ist dieser bei der Bewertung von Antriebskonzepten von hoher Bedeutung. Streng genommen muß bei einer Wirkungsgradbetrachtung nicht nur der Wirkungsgrad des Energiewandlers, sondern auch die Energiekette berücksichtigt werden, da Herstellung, Transport und Bereitstellung eines Kraftstoffes stets mit einem zusätzlichen Energieaufwand bzw. Verlusten behaftet ist.

Fahrkomfort

Bei ausreichender Leistung des Motors wird der Fahrkomfort wesentlich durch dessen Drehmoment beeinflusst. Üblicherweise lassen sich bei Verbrennungsmotoren Maximalwerte von 150-300 Nm erzielen, die in der Regel aber erst bei Drehzahlen von 2500-3000 U/min erreicht werden. Um über den gesamten Drehzahlbereich ein ausreichend großes Moment zur Verfügung zu haben, muß ein mehrstufiges Getriebe verwendet werden.

Emissionen

Die Abgabe verschiedenster Schadstoffe an die Luft wird unter dem Begriff Emissionen zusammengefaßt, wobei grundsätzlich auch die bei der Herstellung anfallenden Schadstoffe zu berücksichtigen sind. Um deren Auswirkungen auf Mensch und Natur zu minimieren, wurden die Fahrzeug-Abgasemissionen von CO, NO_x, HC und - bei Dieselmotoren - von Partikeln in Europa durch gesetzliche Richtlinien begrenzt, die etappenweise bis 2005 verschärft werden, Tabelle 2.1.

		CO [g/km]	HC [g/km]	NO _x [g/km]	Partikel [g/km]
EU III (ab 2000)	Otto	2,3	0,2	0,15	-
	Diesel	0,64	0,56		0,05
EU IV (ab 2005)	Otto	1	0,1	0,08	-
	Diesel	0,5	0,3		0,025

Tabelle 2.1: Europäische Abgasgrenzwerte [7]

Die Einhaltung dieser Grenzwerte ist bei Benzinmotoren mit der derzeitigen Technologie zur Abgasnachbehandlung durchaus möglich. Dagegen bereiten gerade die Stickoxid- und Partikelemissionen bei Dieselmotoren erhebliche Probleme, was in diesem Bereich eine Entwicklung neuer Technologien zwingend erforderlich macht. Selbst bei optimaler Abgasnachbehandlung entsteht durch die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen aber

zwangsläufig Kohlendioxid (CO_2), was zwar für den Menschen unschädlich ist, jedoch ebenso wie Methan zum Treibhauseffekt beiträgt. Da eine CO_2 -Entfernung aus dem Abgas nicht ohne weiteres möglich ist, lassen sich CO_2 -Emissionen prinzipiell nur durch Verringerung des Kraftstoffverbrauchs oder durch Verwendung nicht kohlenstoffhaltiger Kraftstoffe reduzieren.

Nutzraum

Heutige Mittelklassewagen bieten zumeist 4-5 Passagieren ausreichend Platz und verfügen parallel dazu über ein Kofferraumvolumen von 250-400 Litern. Hieraus ergibt sich die Forderung nach einem möglichst kleinen und kompakten Antrieb. Derzeit werden von Diesel- und Ottomotoren Leistungsgewichte von 0,5 bzw. 1 kW/kg sowie Leistungsvolumina von etwa 0,5 kW/l erzielt. Gleichzeitig haben auch Gewicht und Größe des Energiespeichers erheblichen Einfluß auf den verfügbaren Nutzraum. Bedingt durch die hohe Energiedichte, die bei Normalbenzin ca. 12 kWh/kg bzw. 8,8 kWh/l beträgt [8], ergeben sich deshalb klare Vorteile von flüssigen gegenüber gasförmigen Kraftstoffen.

2.2 Verwendung alternativer Kraftstoffe in Verbrennungsmaschinen

Der ideale alternative Kraftstoff zeichnet sich grundsätzlich durch eine hohe Energiedichte sowie durch geringe Emissionen aus. Gleichzeitig sollte er auch langfristig in nahezu unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen oder zumindest mit geringem Aufwand uneingeschränkt herzustellen sein. Aus diesem Grund erlangen gerade Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen hohe Bedeutung. Sie verursachen in der Gesamtkette ihrer Erzeugung bis zur Verbrennung im Motor aufgrund ihres teilweise geschlossenen Kohlenstoffkreislaufs wesentlich geringere Emissionen des als Treibhausgas bekannten Kohlendioxids (CO_2) gegenüber konventionellen, fossilen Kraftstoffen.

Unter der Bezeichnung Biodiesel wird in Deutschland bereits seit Jahren ein Alternativkraftstoff vermarktet. Technisch gesehen handelt es sich dabei um Rapsöl, das in einem chemischen Prozeß (Veresterung) zu Rapsölmethylester (RME) umgewandelt wird. RME hat dieselähnliche Eigenschaften und kann in Dieselmotoren der meisten Hersteller eingesetzt werden. Bei der Verbrennung entstehen im Vergleich zum konventionellen Dieselmotorkraftstoff in etwa 10-20% weniger HC- und CO-Emissionen, die Partikel-Emissionen werden um 50% reduziert, jedoch erhöhen sich die Stickoxid- und Aldehydemissionen geringfügig [9]. Die Fahrleistungen des Fahrzeugs sind aufgrund der Eigenschaften des Biodiesels unmerklich geringer, während der Kraftstoffverbrauch etwas höher ausfällt.

Derzeit ist Biodiesel der erfolgreichste Alternativkraftstoff auf dem deutschen Kraftstoffmarkt und ist an etwa 900 Tankstellen in Deutschland erhältlich [10]. Gemessen am gesamten Dieselmotorkraftstoff-Verbrauch in Deutschland ist der Anteil von Biodiesel mit weniger als 1% jedoch nach wie vor verschwindend gering und wird aufgrund der eingeschränkt verfügbaren Rapsanbauflächen und der höheren Produktionskosten gegenüber Dieselmotorkraftstoff auch zukünftig ein Nischenkraftstoff bleiben [11].

Wasserstoff steht in praktisch unbegrenzter Menge zur Verfügung und wird im allgemeinen als sauberster aller Kraftstoffe angesehen, da bei seiner Verbrennung im Idealfall lediglich Wasser entsteht. Allerdings stellt Wasserstoff keinen Primärenergieträger dar, sondern liegt fast ausschließlich in chemisch gebundener Form vor. Seine Herstellung erfolgt industriell hauptsächlich aus Erdgas, Naphta, Flüssiggas und Schwerölen sowie durch Sonnenenergie, Wasserkraft Biomasse oder und ist mit erheblichem Energieaufwand verbunden. Somit entstehen die Emissionen nicht bei der Verbrennung, sondern werden in der Regel auf die Erzeugung verlagert. Von Nachteil ist ebenfalls, daß zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine H₂-Infrastruktur vorhanden und auch in absehbarer Zeit deren Aufbau eher unwahrscheinlich ist.

Dennoch werden von BMW auf diesem Sektor verstärkt Anstrengungen unternommen. Im Mai 2000 wurde in Berlin erstmalig ein serienreifes Wasserstofffahrzeug mit Verbrennungsmotor vorgestellt. Dabei handelt es sich um einen BMW 750hL, der bivalent, also sowohl mit Wasserstoff als auch mit Benzin, betrieben werden kann. Gleichzeitig erfolgt die Stromversorgung des Bordnetzes über eine Brennstoffzelle, die prinzipiell als Generatorersatz dient und ebenfalls mit Wasserstoff betrieben wird. Mit einem Tankinhalt von 140 Litern kryogenen Wasserstoffs liegt die Reichweite bei reinem H₂-Betrieb bei etwa 350 km [12], was in etwa einem energieäquivalenten Benzinverbrauch von 10 l/100km entspricht. Mit Rücksicht auf die lückenhafte H₂-Infrastruktur bleibt zur Erhöhung der Reichweite die konventionelle Benzin-Kraftstoffversorgung unverändert im Fahrzeug. Als großer Vorteil gegenüber der Verbrennung von Benzin bzw. Diesel ist die drastische Reduzierung der Rohemissionen anzusehen. Bei geeigneter Verbrennungsführung treten nur sehr geringe Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen auf, die, wenn überhaupt, nur in Spuren durch die Verbrennung von Motorenöl entstehen können. Gleichzeitig kann durch Begrenzung der Verbrennungstemperatur (z.B. durch hohen Luftüberschuß) eine deutliche Minderung der NO_x-Emissionen erzielt werden. Aufgrund der verringerten Leistungsdichte sind dann jedoch großvolumigere Motoren mit entsprechend schlechtem Wirkungsgrad im Teillastbereich erforderlich. Die Vor- und Nachteile bzw. das Potential dieses Kraftstoffs wird von der Mehrzahl der Automobilhersteller ähnlich beurteilt. Allerdings wird anstelle des Verbrennungsmotors fast ausschließlich die Brennstoffzelle als ideale Anwendung für Wasserstoff angesehen, da man sich durch die elektrochemische Umsetzung deutlich bessere Wirkungsgrade bzw. eine effizientere Ausnutzung des Kraftstoffs verspricht.

Erdgas und Flüssiggas sind als Kraftstoffe vor allem aufgrund ihrer positiven ökologischen Eigenschaften und ihrer fast weltweiten Verfügbarkeit attraktiv. Gegenüber der Verbrennung konventioneller Kraftstoffe entstehen deutlich weniger Aldehyde, Aromaten und Kohlenwasserstoffe und somit weniger Rohemissionen. Darüber hinaus wird bei fast identischem energieäquivalenten Benzinverbrauch auch der Ausstoß des Treibhausgases CO₂ um etwa 20% gemindert. Nachteilig sind dagegen die hohen Methan-Emissionen, die im Hinblick auf ihr hohes Treibhauspotential nicht unkritisch sind und durch geeignete Maßnahmen wie spezielle Katalysatoren reduziert werden müssen.

Erdgas kann sowohl gasförmig als CNG (**C**ompressed **N**atural **G**as) als auch in flüssiger Form als LNG (**L**iquified **N**atural **G**as) im Fahrzeug mitgeführt werden. Derzeit sind in Deutschland ca. 6000 Erdgas-Pkw und Kleintransporter im Einsatz. Ihre Anzahl wird in naher Zukunft ebenso ansteigen wie die der in Deutschland frei zugänglichen ca. 90 CNG- bzw. 110 LNG-Tankstellen. Während einige Hersteller, wie z.B. VW, Opel und Renault, verschiedene Modelle mit Erdgasantrieb über lizenzierte Werkstätten anbieten, vertreiben andere bereits Erdgasfahrzeuge ab Werk, Tabelle 2.2. Bei den Fahrzeugen handelt es sich größtenteils um Benzinfahrzeuge, die für etwa 3000-7000 DM auf Erdgasbetrieb umgerüstet wurden und bivalent betrieben werden können. Ein Vorteil dabei ist, daß jederzeit von Gas- auf Benzinbetrieb umgeschaltet werden kann und sich somit die Reichweite des Fahrzeugs beträchtlich erhöht.

	Ford Focus	Fiat Multipla Bipower	BMW 320g touring	Volvo S80 Bi-Fuel
Betriebsart	Bivalent	Bivalent	Bivalent	Bivalent
Tankinhalt CNG bei ca. 200 bar [l]	80	164	85	100
Reichweite [km]				
Gasbetrieb	260	480	180	300
Gesamt	k.A.	900	k.A.	630

Tabelle 2.2: Serienmäßig lieferbare Erdgasfahrzeuge [13]

Da die umgebauten Motoren die spezifischen Vorteile (hohe Klopfestigkeit, schadstoffarme Verbrennung) des Erdgases jedoch nicht voll ausnutzen, geht die Tendenz dahin, Motoren für den Erdgasbetrieb zu konzipieren, die ausschließlich monovalent zu betreiben sind. Daß sich Gasfahrzeuge außer z.B. in Rußland oder Italien bislang nur in einigen Nischenmärkten durchgesetzt haben, liegt hauptsächlich an den hohen Umrüstungskosten für den Gasbetrieb, dem eingeschränkten Nutzraum durch große Tanks, der verringerten Reichweite und der mangelhaften Infrastruktur.

2.3 Elektrofahrzeuge

Elektrofahrzeuge werden ebenso wie Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren seit über 100 Jahren gebaut. Da sie jedoch zu keiner Zeit eine echte Alternative zum Otto- und Dieselmotor darstellten, werden sie auch heute noch dem Bereich der alternativen Antriebe zugeordnet. Der Vorteil des rein elektrischen Antriebs ergibt sich vor allem durch das Fehlen der lokalen Schadstoffemissionen bei gleichzeitig geringen Geräuschemissionen, was diesen Fahrzeugtyp gerade für emissionsensible Zonen, wie z.B. Innenstadtbereiche, sehr attraktiv macht. Weitere Bedeutung gewinnen Elektrofahrzeuge durch die strenge Abgasgesetzgebung in Kalifornien, wonach ab 2003 ein bestimmter Prozentsatz der verkauften Fahrzeuge ZEV-Fahrzeuge sein müssen. Diese Gesetzgebung ist nicht nur für den gesamten amerikanischen Markt von großer Bedeutung, sondern wird möglicherweise auch zukünftige europäische Standards beeinflussen.

Moderne Elektrofahrzeuge werden heute ausschließlich mit Drehstrommotoren ausgerüstet. Der Vorteil dieser Antriebe liegt in ihrem geringen Volumen und Gewicht, ihrer Wartungsfreiheit sowie dem guten Wirkungsgrad von über 90%. Gleichzeitig verfügen sie nicht nur bei geringen Drehzahlen, sondern im gesamten Drehzahlbereich über ein sehr hohes Drehmoment, so daß bei entsprechender Auslegung ein einstufiges Getriebe ausreicht, um einen hohen Fahrkomfort zu gewährleisten. Ein weiterer wesentlicher Vorteil von Elektroantrieben ist die Möglichkeit der Bremsenergieerückgewinnung, indem der E-Motor als Generator fungiert. Im Stadtverkehr können so bis zu 20% der Antriebsenergie in die Traktionsbatterie zurückgespeist werden. Unter Berücksichtigung des Energieaufwandes zur Erzeugung der elektrischen Energie liegt der Wirkungsgrad der Energiekette deutlich unterhalb dem des konventionellen Antriebs. Gleichzeitig entstehen bei der Erzeugung elektrischer Energie, abhängig vom Energie-Mix zur Stromerzeugung, auch Emissionen, so daß diese nicht verhindert, sondern lediglich verlagert werden.

	VW Golf Citystromer	GM EV1	Honda EV Plus	Nissan R'nessa EV
Markteinführung	1994	1996	1997	1998
Batterietyp	Blei-Gel	Blei-Gel	NiMH	NiMH
Reichweite [km]	50-80	120	220	230
Geschwindigkeit [km/h]	100	130	130	120
Leistung [kW]	17,5	102	49	62

Tabelle 2.3: Zusammenstellung serienmäßig lieferbarer Elektrofahrzeuge

Das Leistungsgewicht des elektrischen Antriebs fällt mit etwa 1 kW/kg zwar sehr hoch aus, was aber durch die geringe Energiedichte des Speichers relativiert wird. Diese liegt bei heutigen Traktionsbatterien in der Regel im Bereich von 10-100 Wh/kg [14], was zu einer stark eingeschränkten Reichweite bei Elektrofahrzeugen führt, Tabelle 2.3.

Durch Verwendung leistungsfähigerer Traktionsbatterien wurden zwar sowohl Fahrleistungen als auch Reichweite deutlich verbessert, dennoch ergeben sich im Vergleich zu konventionellen Fahrzeugen gravierende Unterschiede. Negativ wirken sich außerdem die langen Ladezeiten aus, verbunden mit der geringen Anzahl frei zugänglicher Hochleistungsladestationen auf eine mögliche Positionierung von E-Fahrzeugen auf dem Markt. So sind in den letzten drei Jahren in den gesamten USA weniger als 2400 Elektrofahrzeuge, meist von Behörden, gekauft oder geleast worden. Aus diesem Grund haben sowohl General Motors als auch Honda [15] unter den derzeitigen Randbedingungen die Produktion von reinen Batteriefahrzeugen eingestellt und werden ihre Entwicklungsanstrengungen auf andere Antriebskonzepte richten.

2.4 Hybridfahrzeuge

Unter einem Hybridfahrzeug versteht man ein Fahrzeug, das mindestens zwei unterschiedliche Energiewandler kombiniert. Der Grundgedanke dieser Kombination ist, daß bei geeigneter Auslegung die Vorteile des konventionellen Antriebs (großer Aktionsradius, gute Fahrleistungen) mit denen des rein elektrischen Antriebs (niedrige Geräusch- und Abgasemissionen) verknüpft werden. Konzepte zur Kombination eines Verbrennungsmotors mit einer elektrischen Maschine wurden in den 90er Jahren unter anderem durch Toyota und Audi bis zur Serienentwicklung vorangetrieben. Durch Flottentests unterschiedlichster alternativer Antriebstechnologien und die Konzeptentwicklung für die Automobilindustrie kann außerdem das ifka in Aachen eine mehrjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Hybridfahrzeuge vorweisen. Wichtigstes Unterscheidungsmerkmal der Hybridkonzepte ist, ob die beiden Antriebssysteme gleichzeitig (Parallel-Hybrid) oder verkettet (Serien-Hybrid) auf die Antriebsachse wirken.

2.4.1 Serien-Hybrid

Bei diesem Antriebskonzept sind die Aggregate Tank (T), Verbrennungsmotor, Generator und Elektromotor in Serie angeordnet. Während die Kraftübertragung auf die Antriebsachse ausschließlich durch den Elektromotor (E) erfolgt, Bild 2.1, wird über den Verbrennungsmotor (V) ein Generator (G) angetrieben, der je nach Bedarf entweder die

Batterie (B) nachladen oder den Antrieb mit Strom versorgen kann. Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß der Verbrennungsmotor in einem festen Betriebspunkt innerhalb seines Drehzahl-Drehmoment-Kennfeldes betrieben werden kann. Der Punkt wird in der Regel so ausgewählt, daß der Motor entweder bei möglichst hohem Wirkungsgrad arbeitet oder geringe Emissionen abgibt. Da aber sowohl die Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie im Generator als auch der entgegengesetzte Prozeß im Elektromotor mit Verlusten behaftet ist, ergibt sich für den gesamten Antriebsstrang ein deutlich schlechterer Wirkungsgrad.

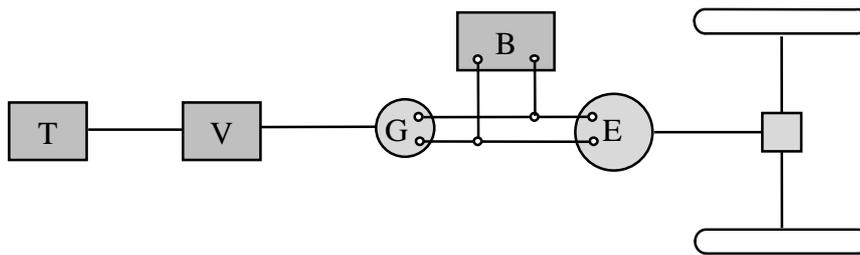


Bild 2.1: Serien-Hybrid [16]

Der Elektromotor wird, wie auch bei konventionellen Fahrzeugen, auf die maximale Antriebsleistung ausgelegt, mit der eine entsprechende Höchstgeschwindigkeit zu erzielen ist. Soll diese Geschwindigkeit auch über eine größere Distanz bzw. einen längeren Zeitraum gehalten werden, muß die Antriebsleistung aufgrund der begrenzten Kapazität der Batterie vom Generator bzw. Verbrennungsmotor erzeugt werden, so daß diese Aggregate ebenfalls auf Maximalleistung auszulegen sind. Zur Kompensation der Umwandlungsverluste im Elektromotor und im Generator muß der Verbrennungsmotor jedoch deutlich höher ausgelegt werden, so daß im Fahrzeug insgesamt mehr als die doppelte Antriebsleistung installiert ist. Das macht dieses Konzept für ein universell einsetzbares Fahrzeug nicht nur schwer, sondern auch teuer, wodurch anderen Antriebskonzepten bessere Chancen eingeräumt werden, sich am Markt zu etablieren.

2.4.2 Parallel-Hybrid

Als Parallel-Hybrid wird ein System bezeichnet, bei dem beide Systeme gleichzeitig Kraft auf die Antriebsachse abgeben. Durch diese Anordnung von Verbrennungs- und Elektromotor wird die maximale Antriebsleistung dadurch abgedeckt, daß sich die Anteile der beiden Aggregate addieren. Bei den meisten Konzepten ist der elektrische Antrieb jedoch sehr viel kleiner ausgelegt und dient prinzipiell als Hilfsantrieb. Eine Möglichkeit besteht darin, beide Antriebe vollständig zu entkoppeln, indem der Verbrennungsmotor die Vorderachse und der

E-Motor die Hinterachse antreibt. Eine Anwendung dieses Prinzips ist im 1989 entwickelten Audi Duo zu finden [17]. Weitaus geläufiger ist aber die in Bild 2.2 dargestellte Anordnung, wo Verbrennungs- und Elektromotor an die gleiche Antriebswelle gekoppelt sind.

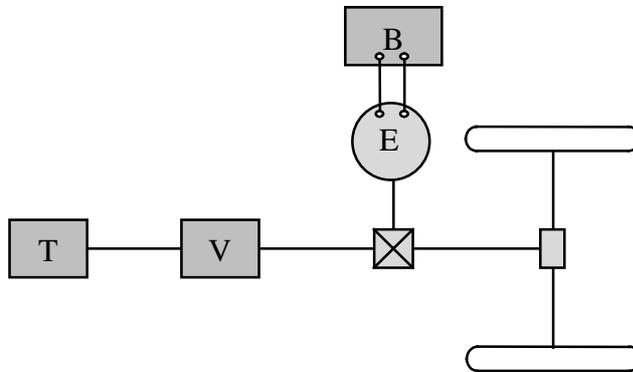


Bild 2.2: Parallel-Hybrid mit einer Antriebswelle

Dieses Prinzip wurde unter anderem im VW Golf Hybrid EVW1 umgesetzt, der wahlweise einen Hybrid-Betrieb oder eine rein elektrische Fahrweise ermöglicht. Im Hybrid-Betrieb wird der 1,6 l-Dieselmotor im wesentlichen für Beschleunigungsvorgänge und höhere Geschwindigkeiten benötigt, während bei geringen Fahrleistungen der Elektroantrieb den schlechten Wirkungsgrad des Verbrennungsmotors kompensiert. Mit einer Maximalleistung von 7 kW ist der E-Motor so dimensioniert, daß bei rein elektrischem Betrieb in der Ebene bei eingeschränkter Elastizität Konstantfahrten mit bis zu 60 km/h möglich sind. Dieses Konzept führt im Vergleich zum Serienfahrzeug zu einer deutlichen Reduzierung der Emissionen und des Kraftstoffverbrauchs [16], wobei jedoch die der Traktionsbatterie entnommene Energie nicht berücksichtigt ist.

Ein ähnliches deutlich verbessertes Konzept wurde mit der dritten Generation des Audi Duo realisiert, der 1997 als erstes serienmäßiges Hybrid-Fahrzeug auf den Markt kam [18]. Zusätzlich zu einem 1,9 l-TDI-Dieselmotor, durch den ähnliche Fahrleistungen wie mit dem Basisfahrzeug erreicht werden, verfügt dieses Fahrzeug über einen 21 kW starken Elektroantrieb, der einen rein elektrischen Fahrbetrieb in emissionssensiblen Zonen ermöglicht. In diesem Modus beträgt die elektrische Reichweite 50 km. Gleichzeitig wird die Höchstgeschwindigkeit elektronisch auf 80 km/h begrenzt, um ungewolltes Entladen der Batterie bei Überlandfahrten zu vermeiden [19]. Die eigentliche Hauptbetriebsart ist jedoch der Hybrid-Betrieb. Je nach Anforderung des Fahrbetriebs wird vollautomatisch über die Stellung des Gaspedals zwischen Elektro- und Dieselantrieb gewechselt. Ist ein bestimmter Lastpunkt überschritten, wird der Dieselmotor aktiviert, läuft in den entsprechenden Betriebspunkt und wird dann eingekuppelt, während der E-Motor die Batterie nachlädt.

Im Vergleich zum Serienfahrzeug lassen sich sowohl Kraftstoffverbrauch als auch Emissionen geringfügig reduzieren. Gleichzeitig erfüllt dieses Fahrzeug alle technischen Forderungen, die hinsichtlich der Kundenakzeptanz von Bedeutung sind. Dennoch konnte sich der Audi Duo bislang nicht im Markt etablieren, was im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß die Reduzierung von Kraftstoffverbrauch und Emissionen in keinem Verhältnis zu den hohen Anschaffungskosten steht. Da diese nur durch eine erhebliche Verbrauchsreduzierung zu rechtfertigen sind, ist es fraglich, ob Verbrennungsmotor und elektrischer Antrieb, bedingt durch ihre unterschiedlichen Energieformen, die ideale Kombination darstellen. Viel aussichtsreicher scheint deshalb eine Kombination aus Batterie und Brennstoffzelle zu sein, da in beiden Aggregaten eine direkte Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie erfolgt.

2.5 Brennstoffzellenfahrzeuge

Von allen alternativen Antriebskonzepten werden der Brennstoffzelle generell die größten Chancen eingeräumt, mit konventionellen Antrieben in Konkurrenz zu treten und sich in Zukunft im Markt zu etablieren. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß Brennstoffzellen wesentliche Vorteile alternativer Antriebskonzepte aufweisen, ohne jedoch gleichzeitig deren Einschränkungen zu unterliegen:

- hoher elektrischer Wirkungsgrad (keine Begrenzung durch den Carnot-Wirkungsgrad)
- langfristig unabhängig von fossilen Rohstoffen
- Reichweite wird durch Größe des Tanks bestimmt
- keine Emissionen beim Betrieb mit reinem Wasserstoff
- geräuscharmer und vibrationsfreier Betrieb
- geringer Wartungsaufwand und ölfreier Betrieb
- keine rotierenden Teile
- Flexibilität durch modularen Aufbau

Aufgrund ihrer positiven Eigenschaften werden Brennstoffzellen zunehmend als Alternative zum Verbrennungsmotor in Betracht gezogen. Allerdings sind längst nicht alle Brennstoffzellen für die mobile Anwendung geeignet und selbst diejenigen mit hohem Entwicklungspotential weisen zum gegenwärtigen Zeitpunkt zum Teil erhebliche Schwachpunkte auf.

2.5.1 Arten von Brennstoffzellen

Die Einteilung von Brennstoffzellen erfolgt üblicherweise nach der Art des Elektrolyten und der Betriebstemperatur. Unterschieden wird im allgemeinen zwischen Niedertemperaturzellen (60-200°C) und Hochtemperaturzellen (600-1000°C). Bedingt durch unterschiedliche Betriebsbedingungen und Reinheitsanforderungen finden die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen auf diversen Gebieten Verwendung. Einen Überblick existierender Brennstoffzellen-Typen gibt Tabelle 2.4.

Typ	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Betriebs- temperatur	60-120 °C	ca. 80°C	160-220°C	600-650°C	800-1000°C
Elektrolyt	wäßrige Kalilauge	Polymer- membran	Phosphor- säure	Karbonat- schmelze	Oxidkeramik
Ladungs- träger	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Brenngas	H ₂	H ₂ / H ₂ - Gemisch	H ₂ / H ₂ - Gemisch	H ₂ / H ₂ - Gemisch	H ₂ / H ₂ - Gemisch
Oxidant	O ₂	O ₂ /Luft	O ₂ /Luft	O ₂ /Luft	O ₂ /Luft
Besonder- heiten	CO ₂ -emp- findlich	CO-empfindlich (<10ppm bei Pt)	Korrosion	CO ₂ -Kreislauf erforderlich Korrosion	direkte Verstromung von Erdgas

Tabelle 2.4: Übersicht der Brennstoffzellen für mobile und stationäre Anwendungen [20]

Die alkalische Brennstoffzelle (**Alkaline Fuel Cell, AFC**) gehört zu den Niedertemperaturzellen und erreichte als erster Typ bereits 1952 technische Reife [21]. Sie findet vor allem im Bereich der Raumfahrt und der Unterseeboote Verwendung und zeichnet sich durch einen hohen Wirkungsgrad (60-70%), geringes Gewicht und hohe Leistungsdichte aus. Ursache hierfür ist vor allem die gute Kinetik der Sauerstoffreduktion und die damit verbundenen niedrigen Spannungsverluste an der Kathode. Durch die Verwendung von platinfreien Katalysatoren werden zudem die Materialkosten relativ gering gehalten. Allerdings benötigt die AFC reinen Sauerstoff als Oxidant, da die flüssige Kalilauge mit Kohlendioxid, einem Spurenelement der Luft, schwer lösliche Karbonate bildet. Der erhebliche verfahrenstechnische

Aufwand einer CO₂-Reinigungsstufe ist ebenso wie die Mitführung eines Sauerstofftanks im Fahrzeug als kritisch anzusehen, weshalb die Eignung der AFC in der mobilen Anwendung beim gegenwärtigen Stand der Technik zu bezweifeln ist.

Mit einer Betriebstemperatur von etwa 80°C gehört die Polymermembran-Brennstoffzelle (**Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC**) ebenfalls zu den Niedertemperaturzellen. Ihr Elektrolyt besteht aus einer ca. 0,1 mm dünnen, protonenleitenden Kunststoffolie. Da die Leitfähigkeit an die Anwesenheit von Wasser geknüpft ist, beschränkt sich der Temperaturbereich auf ein Maximum von ca. 100°C bei Umgebungsdruck. Sie zeichnet sich durch relativ hohe Wirkungsgrade (50-70%) und hohe Leistungsdichten sowie gutes Lastwechselverhalten und kurze Anfahrzeiten von wenigen Minuten aus. Zudem ist die PEMFC unempfindlich gegenüber CO₂, wodurch ihr ein großes Spektrum an möglichen Brennstoffen zur Verfügung steht. Bedingt durch die geringe Arbeitstemperatur müssen jedoch vergleichsweise hohe Platinbeladungen der Elektroden in Kauf genommen werden. Die Art des Katalysators und die Arbeitstemperatur haben außerdem eine CO-Empfindlichkeit im Bereich von 20ppm zur Folge. Aufgrund dieser Einschränkung ist eine sich an Reformierung anschließende CO-Reinigungsstufe unbedingt erforderlich. Trotz dieser Einschränkungen ist die PEMFC z.Zt. anscheinend ideal für die mobile Anwendung geeignet.

Die Phosphorsaure Brennstoffzelle (**Phosphoric Acid FC, PAFC**) wird bei Temperaturen um etwa 200°C betrieben. Verwendung findet diese Art von Brennstoffzelle vor allem im Bereich der dezentralen Stromversorgung und der Kraft-Wärme-Kopplung. Sie ist ebenso wie die PEMFC unempfindlich gegenüber CO₂, zeichnet sich aber zusätzlich aufgrund der höheren Betriebstemperatur durch höhere CO-Toleranzen aus. Diese liegen im Bereich von 2% und können ohne größeren Aufwand durch eine sich an die Reformierung anschließende Shift-Stufe erreicht werden. Bedingt durch die höhere Betriebstemperatur verlängert sich jedoch die Anfahrzeit auf bis zu vier Stunden. Ein weiterer Schwachpunkt der PAFC sind der relativ geringe Wirkungsgrad (40-50%) und die durch Phosphorsäure hervorgerufenen Korrosionsprobleme. Wenn in Zukunft eine Verbesserung des Wirkungsgrades erfolgt und sich gleichzeitig die Startzeit verkürzen läßt, wäre der Einsatz von PAFC in mobilen Anwendungen möglich.

Zu den Hochtemperaturzellen gehören sowohl die Karbonatbrennstoffzelle (**Molten Carbonate FC, MCFC**), deren Arbeitstemperatur bei etwa 650°C liegt, und die Oxidkeramische Brennstoffzelle (**Solid Oxide FC, SOFC**), die bei Temperaturen bis zu 1000°C betrieben wird. Aufgrund dieser Temperaturen kann auf teure Edelmetall-Katalysatoren für die elektrochemischen Umsetzungsprozesse an den Elektroden verzichtet werden. Durch Nutzung der thermischen Energie der Abgase in nachgeschalteten Turbinen lassen sich Wirkungsgrade bis zu 70% erzielen. Aus diesem Grund finden die

Hochtemperaturzellen vorwiegend in der dezentralen Stromerzeugung und der Kraft-Wärme-Kopplung Verwendung. In der mobilen Anwendung sind diese Zellen weitaus weniger geeignet, wenn man berücksichtigt, daß für die Anfahrphase unter Umständen bis zu 10 Stunden benötigt werden.

Eine echte Alternative könnten in Zukunft die Direkt-Methanol Brennstoffzellen (**D**irect **M**ethanol **F**uel **C**ell, DMFC) darstellen. In ihnen kann Methanol ohne vorherige Reformierung verwendet werden, was zu einer deutlichen Systemvereinfachung führt. Der Betrieb der DMFC kann sowohl mit flüssigen als auch mit dampfförmigen Methanol/Wasser-Mischungen in einem Temperaturbereich von 60-150°C erfolgen. Da an der DMFC momentan noch Grundlagenforschung betrieben wird, ist mit einer Markteinführung dieser zweifellos äußerst attraktiven Konzepts erst in einigen Jahren bzw. Jahrzehnten zu rechnen.

Stellt man Vor- und Nachteile aller Typen von Brennstoffzellen gegenüber, so läßt sich zusammenfassend feststellen, daß Hochtemperaturzellen eher für stationäre Anwendungen, wie die zentrale oder dezentrale Energieversorgung, geeignet sind. Für den Fahrzeugbetrieb hingegen scheint die PEM-Brennstoffzelle mit ihrer geringen Betriebstemperatur und relativ hohen Leistungsdichte am besten geeignet zu sein, obwohl sie gerade hinsichtlich Gaszusammensetzung bzw. Gasqualität gewissen Einschränkungen unterliegt.

2.5.2 Reinheitsanforderungen

Die Leistung von PEM-Brennstoffzellen ist in hohem Maße von der Gaszusammensetzung abhängig. Während einige Gasbestandteile als Inertgase anzusehen sind und über den Partialdruck nur indirekt Einfluß nehmen, können in geringen Mengen enthaltene Verunreinigungen zum Teil beträchtliche Leistungseinbußen hervorrufen. An dieser Stelle muß zusätzlich unterschieden werden, inwieweit eine irreversible Schädigung der Zelle erfolgt oder ob es sich um temporäre bzw. umkehrbare Vorgänge handelt.

Grundsätzlich erzielt man die höchsten Zellspannungen, gleichbedeutend mit den höchsten Leistungen, bei der Verwendung von reinem Wasserstoff als Brenngas sowie reinem Sauerstoff als Oxidant, was sowohl kinetische als auch thermodynamische Ursachen hat. Durch den Einsatz von Luft verringert sich die Leistung geringfügig, da der darin enthaltene Stickstoff (N₂) als Inertgas fungiert und den Sauerstoffpartialdruck absenkt. Vergleichbare Auswirkungen hat der Betrieb mit Reformatgas an der Anode durch das zwangsläufig enthaltene CO₂, das den H₂-Partialdruck verringert.

Eine wesentliche Bedeutung kommt dem Wasserdampf in den Gasströmen von Anode und Kathode zu, da dieser für die Befeuchtung der Membran und somit für den Protonentransport zur Kathode verantwortlich ist. Um ein Austrocknen des festen Elektrolyten, verbunden mit einer Zunahme des Zellenwiderstandes oder im Extremfall einer irreversiblen Schädigung der Membran, vorzubeugen, müssen die Reaktionsgase befeuchtet werden. Reversible Leistungseinbußen können durch Methanol bei Konzentrationen oberhalb 0,5 Vol-% [22] verursacht werden. Unter allen Umständen muß Ameisensäure (CHOOH), die ebenso wie Formaldehyd eine Oxidationsstufe von Methanol hin zum Kohlendioxid darstellt, im Brenngas vermieden werden, da diese durch Korrosion eine irreversible Schädigung [23] der Zelle hervorruft. Dagegen kann Methan (CH_4) als mögliches Nebenprodukt einer Reformierung ebenso wie CO_2 als weitgehend inert angesehen werden.

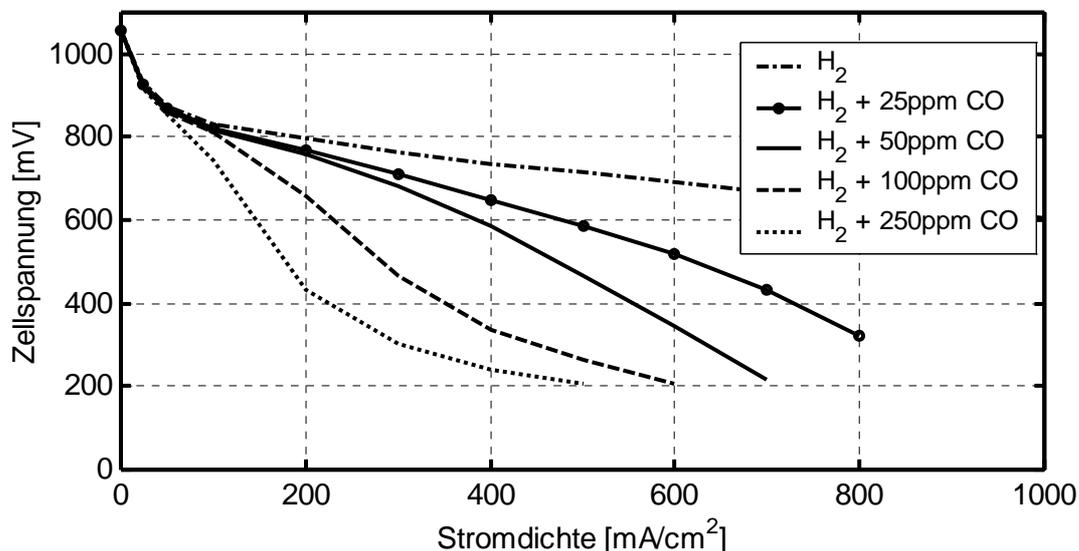


Bild 2.3: Stationäre Strom/Spannungskurven einer PEM-Brennstoffzelle mit variablen CO-Anteilen im Brenngas ($T=80^\circ\text{C}$; $p=2,3$ bar) [24]

Während sich die Bildung der verschiedenen Oxidationsstufen des Methanols durch Verwendung geeigneter Katalysatoren und Optimierung der Betriebsparameter nahezu vollständig unterdrücken läßt, sind unabhängig vom eingesetzten Kraftstoff im Brenngas stets CO-Konzentrationen im Bereich von 1-3 Vol-% enthalten. Bild 2.3 zeigt, daß im stationären Betrieb schon bei wesentlich geringeren CO-Anteilen im Brenngas erhebliche Leistungsverluste zu beobachten sind. Dieser Effekt wird dadurch hervorgerufen, daß an der katalytisch aktiven Katalysatoroberfläche CO adsorbiert wird und somit die für die H_2 -Adsorption erforderlichen Adsorptionsplätze blockiert werden. Bedingt durch die geringen Mengen von Kohlenmonoxid, die im Reformatgas enthalten sind, machen sich die Auswirkungen dieser Vergiftung erst mit zeitlicher Verzögerung bemerkbar.

Es hat sich gezeigt, daß PtRu-Katalysatoren im Vergleich zu reinem Platin generell eine höhere Toleranz gegenüber CO aufweisen [24]. Zumindest bei geringen Stromdichten bis zu $0,4 \text{ A/cm}^2$ und einem CO-Anteil im Brenngas von 100ppm lassen sich gegenüber reinem Wasserstoff nur geringfügige Leistungsverluste feststellen. Aus diesem Grund wird die Anode beim Betrieb mit Reformatgas in der Regel mit einer PtRu-Legierung beschichtet. Parallel zur Optimierung der Elektrodeneigenschaften kommt der Erzeugung von möglichst reinen Brenngasen und damit sowohl der Art des verwendeten Kraftstoffs als auch des Reformierungsverfahrens eine hohe Bedeutung zu.

2.5.3 Arten von Kraftstoffen

Wasserstoff stellt, wie bereits näher erläutert, den eigentlichen Brennstoff für Brennstoffzellen dar. Er steht in praktisch unbegrenzter Menge zur Verfügung und die Umsetzung der in ihm gebundenen chemischen Energie erfolgt nahezu schadstoffarm. Allerdings ist Wasserstoff kein Primärenergieträger und liegt fast ausschließlich in chemisch gebundener Form vor. Seine Erzeugung erfolgt unter Aufwendung von Energie aus Rohstoffen wie z.B. Erdgas, Naphta, Flüssiggas und Schwerölen [21], unter entsprechenden Wirkungsgraden von ca. 80%.

Ein weiteres Problem wird durch die geringe Energiedichte des Wasserstoffs verursacht, die gerade im mobilen Bereich eine entscheidende Rolle spielt. So erfordert die Speicherung von gasförmigem Wasserstoff das nahezu 12-fache Volumen (Tabelle 2.5) und die Metallhydrid-Speicherung das 25-fache Gewicht eines konventionellen Benzintanks.

	Druck- Wasserstoffspeicher	Flüssig- Wasserstoffspeicher	Metallhydrid- Wasserstoffspeicher
Temperatur [°C]	20	-253	k.A.
Druck [bar]	250	1..5	1...50
Masse [kg]	200	120	1300
Volumen [l]	740	360	170
Eigenschaften des Tanks	Verbundwerkstoffe	doppelwandiger Tank mit Vakuum- Superisolation	Absorption von H ₂ an Metallpulver ⇒Metallhydride

Tabelle 2.5: Gegenüberstellung von Verfahren zur Wasserstoffspeicherung in Relation zu einem Benzinäquivalent von 50 Litern zuzüglich Masse und Volumen des Kraftstofftanks [8], [21]

Eine Verbesserung verspricht die Speicherung von verflüssigtem Wasserstoff bei niedrigen Drücken. Da diese Tanks jedoch nicht aktiv gekühlt werden, müssen, um einer Temperatur- und Druckerhöhung vorzubeugen, Abdampfverluste in Kauf genommen werden. Neben den nicht ausgereiften Speichertechniken und dem zur Kompression bzw. Verflüssigung von Wasserstoff erforderlichen Energiebedarf ist außerdem die zum jetzigen Zeitpunkt nicht existierende Wasserstoffinfrastruktur zu berücksichtigen. Aus diesen Gründen werden sowohl im stationären als auch im mobilen Bereich neben reinem Wasserstoff flüssige und gasförmige Kraftstoffe eingesetzt, die durch entsprechende chemische Prozesse in wasserstoffreiche Gasgemische überführt werden. Die an diese Energieträger gestellten Anforderungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- hohe Energiedichte
- ausreichende Verfügbarkeit
- einfache und sichere Handhabung (Lagerung, Transport, Toxizität)
- einfache und effektive Wasserstoffgewinnung
- geringes Emissionspotential

Aus diesen Anforderungen heraus lassen sich die Eigenschaften eines annähernd idealen Kraftstoffs ableiten. Gemäß den Forderungen nach hoher Energiedichte und einfacher Handhabung eignen sich flüssige Kraftstoffe generell besser als gasförmige. Weiterhin sollte der Kraftstoff in reiner Form vorliegen und ein hohes H/C-Verhältnis aufweisen, damit die Umsetzung so einfach wie möglich bei hoher Effektivität erfolgt und parallel dazu die Schadstoffemissionen (NO_x, Ruß usw.) minimal sind.

Methanol (CH₃OH) wird heutzutage großtechnisch hauptsächlich aus Erdgas sowie durch Kohlevergasung gewonnen und ist nicht an die Primärenergie gebunden. Es besteht in Zukunft sogar die Möglichkeit, Methanol im technischen Maßstab aus nachwachsenden Rohstoffen bzw. Biomasse herzustellen. Dieser einfache Alkohol dient als Rohstoff für viele Produkte in der chemischen Industrie und findet auch als Lösungsmittel Verwendung. Aufgrund seiner relativ einfachen chemischen Struktur läßt sich Methanol zusammen mit Wasser bereits bei Temperaturen von 200-300°C in Gasgemische zerlegen, die zu mehr als 50% aus Wasserstoff bestehen. Bei dieser Reformierung entstehen, abgesehen von Kohlenmonoxid, das in der Größenordnung einiger Prozent im Produktgas enthalten ist, keine für Brennstoffzellen kritischen Nebenprodukte. Die höchsten Wasserstoffausbeuten bei gleichzeitig hoher Gasqualität werden bei einem molaren Wasser/Methanol-Verhältnis von 1,3:1 erzielt.

Technisches **Ethanol** (C_2H_5OH) wird heutzutage industriell überwiegend durch Hydratisierung von Ethylen [25] gewonnen. In zunehmendem Maße erfolgt auch für industrielle Zwecke die Herstellung von Ethanol durch Fermentationsprozesse mit Hilfe von Mikroorganismen. Eine Synthese von Wasserstoff aus Ethanol kann durch Dampfreformierung erfolgen. Dabei werden ausreichende Wasserstoffausbeuten oberhalb von $400^\circ C$ erzielt. Parallel dazu entsteht jedoch in größeren Mengen Methan. Als weitere mögliche Nebenprodukte können in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators Acetaldehyd (C_2H_4O), Dimethylether (CH_3COCH_3), Ethen (C_2H_4) oder höhere Alkohole [22] gebildet werden.

Erdgas ist ein Primärenergieträger und besteht im wesentlichen aus Methan. Je nach Herkunft kann Erdgas neben Methan (75-90%) ferner höhermolekulare Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Butan und Hexan [26] sowie Stickstoff und Schwefelverbindungen enthalten. Letztere stellen Katalysatorgifte dar und müssen dem Erdgas dementsprechend vor katalytischen Prozessen entzogen werden. Verwendung findet Erdgas hauptsächlich als Brenngas und zur Herstellung von Synthesegas. Dieser Prozeß findet bei Temperaturen $> 800^\circ C$ [22] sowie hohen Wasserdampfüberschüssen ($H_2O/C \approx 2,5-3$) statt und liefert ein wasserstoffreiches und gleichzeitig kohlenmonoxidarmes Gasmisch. Nachteilig wirkt sich dagegen ähnlich wie beim Wasserstoff die niedrige Energiedichte von Erdgas sowie der zusätzliche Energieaufwand zur Verdichtung bzw. Verflüssigung des Erdgases aus.

Benzin wird hauptsächlich durch Destillation und Cracken von Erdöl hergestellt und stellt eine Sammelbezeichnung für ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit 5-12 C-Atomen (Alkane, Alkene, Olefine, Aromaten...) dar. Zusätzlich sind im herkömmlichen Benzin aber auch niedere Alkohole und verschiedene Additive, die der Verbesserung der Kraftstoffeigenschaften im Verbrennungsmotor dienen, sowie Schwefelverbindungen enthalten. Da sich einige dieser Substanzen negativ auf die Leistung von Brennstoffzellensystemen auswirken, sollte im Idealfall ein Benzin speziell für diese Anwendung formuliert werden.

Die Benzinreformierung erfolgt bei Temperaturen von $800-1000^\circ C$. Abhängig von den Reaktionsbedingungen liefert sie durch das relativ geringe H/C-Verhältnis von etwa zwei lediglich H_2 -Konzentrationen von 30-40 Mol-%. Aufgrund der Zusammensetzung des Gemisches sowie der Struktur seiner einzelnen Bestandteile ist die Benzinreformierung mit großem Aufwand verbunden. So ist zum Schutz der Brennstoffzelle eine Vorrichtung zur Entschwefelung vorzusehen. Weiterhin muß durch entsprechende Wahl der Betriebsparameter die Rußbildung ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund ist eine Luftzahl λ größer als 0,25 und ein Steam-to-Carbon-Verhältnis (S/C) größer als 1,5 einzustellen [27]. Bedingt durch die hohen CO-Konzentrationen, die bei der Zerlegung des Benzins in der ersten Prozeßstufe (CPOX, ATR) auftreten, ist eine leistungsfähige CO-Reinigung unerlässlich, die zu

zusätzlichem Bauraum und Gewicht führt. Vorteilhaft wirkt sich dagegen die momentane Verfügbarkeit dieses Kraftstoffs sowie dessen bereits bestehende Infrastruktur aus. Da gleichzeitig seine Energiedichte fast doppelt so hoch ist wie beispielsweise die des Methanols, ist Benzin gerade für mobile Anwendungen sehr interessant.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird Wasserstoff der Energieträger der Zukunft sein. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch weder Produktionskapazität bzw. Infrastruktur vorhanden ist noch ausgereifte Speichertechniken zur Verfügung stehen, muß in den nächsten Jahren auf andere Energieträger zurückgegriffen werden. Momentan wird die Kraftstofffrage, ob Benzin oder Methanol besser geeignet ist, kontrovers diskutiert, ohne daß sich bislang eine eindeutige Tendenz erkennen läßt. Aus diesem Grund verfahren die meisten Automobilhersteller zumindest momentan noch zweigleisig, was zwangsläufig zu zwei unterschiedlichen Systemkonzepten führt.

2.5.4 Konzepte heutiger Brennstoffzellenfahrzeuge

Beim Betrieb mit reinem Wasserstoff wird dieser entweder gasförmig unter Druck oder verflüssigt bei extrem tiefen Temperaturen im Fahrzeug gespeichert. Dieses Konzept führt nicht nur zu einer vergleichsweise einfachen Systemkonfiguration, sondern bei optimaler Ansteuerung auch zu einer hohen Systemdynamik, die mit der von Verbrennungsmotoren oder Elektrofahrzeugen vergleichbar ist. Gleichzeitig zählt ein solcher Fahrzeugtyp zu den ZEV-Fahrzeugen, weil als Reaktionsprodukt ausschließlich Wasser entsteht. Gegenüber einem Fahrzeug, in dem der Wasserstoff in einem Motor verbrannt wird, weist dieses Konzept zwar einen deutlich höheren Wirkungsgrad auf, dennoch ergibt sich eine vergleichsweise geringe Reichweite.

Eine Erhöhung der Reichweite kann durch die Verwendung flüssiger Kohlenwasserstoffe herbeigeführt werden. Derzeit werden Methanol und Benzin favorisiert, durch die sowohl die Speicher- als auch die Infrastrukturprobleme, die durch Verwendung von Wasserstoff entstehen, entschärft werden. Für die Verwendung von Benzin spricht, daß die bestehende Infrastruktur zu nutzen wäre, während dessen chemische Umwandlung aber mit einem erheblichen verfahrenstechnischen und apparativen Zusatzaufwand verbunden ist. Durch den Einsatz von Methanol ließe sich dagegen zwar eine deutliche Systemvereinfachung herbeiführen, allerdings müßte die bestehende Infrastruktur modifiziert bzw. erweitert werden. Zwangsläufig entstehen beim Einsatz kohlenstoffhaltiger Verbindungen, also sowohl durch Benzin als auch durch Methanol, CO₂-Emissionen, die aber aufgrund des höheren Wirkungsgrades von Brennstoffzellen gegenüber Verbrennungsmotoren geringer ausfallen.

Beim derzeitigen Stand der Technik erfüllt dieses Konzept, bedingt durch den chemischen Prozeß der H_2 -Erzeugung, noch nicht die Forderung nach einer hohen Systemdynamik sowie einer kurzen Startzeit, was für einen Einsatz im Pkw aber zwingend erforderlich ist. Um diese Defizite auszugleichen, werden heutige Systeme zum Ausgleich von Lastspitzen und zur Überbrückung der Startphase durch entsprechende Energiespeicher ergänzt. In der Regel wird hierfür eine Traktionsbatterie verwendet, wodurch sich automatisch entweder ein serielles oder paralleles Hybrid-Konzept ergibt. Bei der seriellen Anordnung (vgl. Bild 2.1) stammt die gesamte Dynamik aus der Batterie. Die Brennstoffzelle hat dagegen nur die Aufgabe, die Batterie nachzuladen und eine Erhöhung der Reichweite (Range Extender) herbeizuführen. Da die ständigen Ladungs- und Entladungsvorgänge der Batterie mit Verlusten behaftet sind und im Extremfall beide Aggregate auf Maximalleistung auszulegen sind, vgl. Kap. 2.4.1, wird generell deren Parallelschaltung favorisiert, Bild 2.4, wodurch die Antriebsleistung gleichzeitig von Batterie und Brennstoffzelle abgedeckt wird.

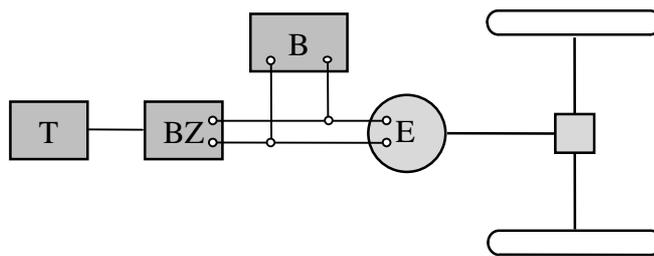


Bild 2.4: Elektrofahrzeug mit Brennstoffzelle und Batterie

Das Ziel dieser Anordnung ist, das Brennstoffzellensystem so dynamisch wie möglich zu betreiben und die Batterie nur bei hohen Beschleunigungsvorgängen und in der Startphase zu nutzen, bis das Brennstoffzellensystem die entsprechende Betriebstemperatur erreicht hat. Im Vergleich zur Reihenschaltung hat dieses Konzept den Vorteil, daß die Batterie nicht mehr auf Maximalleistung auszulegen ist, sondern nur so leistungsfähig sein muß, daß die fehlende Dynamik des Brennstoffzellensystems gerade kompensiert wird. Das Ziel zukünftiger Entwicklungen muß demnach sein, den Anteil der Batterieleistung an der Gesamtleistung soweit wie möglich zu reduzieren und die Batterie im Extremfall nur zur Nutzung der Bremsenergie (Regeneratives Bremsen) zu verwenden.

2.5.5 Aktivitäten der Automobilhersteller

Vorangetrieben wurde die Entwicklung von Brennstoffzellenfahrzeugen im wesentlichen durch die Aktivitäten von **Daimler-Benz** Anfang der 90er Jahre. 1994 wurde mit dem Nekar1 (New Electric Car) ein fahrtüchtiges Fahrzeug präsentiert, das, wie alle seine Nachfolger auch, als reines Brennstoffzellenfahrzeug konzipiert und mit Brennstoffzellen der kanadischen Firma Ballard ausgerüstet wurde. Dieses Fahrzeug, ein MB 100, diente im wesentlichen dazu, die generelle Tauglichkeit von Brennstoffzellen in der mobilen Anwendung zu demonstrieren. Mittelmäßige Fahrleistungen, wie z.B. eine eingeschränkte Reichweite von 150 km oder die begrenzte Höchstgeschwindigkeit von 90 km/h kennzeichnen diesen Demonstrator. Gleichzeitig wird das Raumangebot erheblich eingeschränkt, da das Brennstoffzellensystem inklusive Wasserstofftank den gesamten Laderaum in Anspruch nimmt.

Im Gegensatz zu diesem ersten Demonstrationsfahrzeug stand bei den Nachfolgern Nekar2, Nekar3 und Nekar4 bereits die Verbesserung der Fahrleistungen sowie die Reduzierung von Volumen und Gewicht im Vordergrund. Im Frühjahr '96 wurde mit dem Nekar2 auf Basis der V-Klasse ein Fahrzeug vorgestellt, in dem sich das Brennstoffzellensystem unter der hinteren Sitzbank und der Wasserstofftank unter einer Abdeckung auf dem Fahrzeugdach befinden, so daß im Innenraum sechs Personen Platz finden. Zwei Brennstoffzellenstacks stellen eine Maximalleistung von 50 kW bereit und ermöglichen eine Maximalgeschwindigkeit von 110 km/h bei einer Reichweite von 250 km. Im Neuen Europäischen Fahrzyklus wurde ein Wirkungsgrad von 29% erreicht.

Auf Basis der A-Klasse von Mercedes Benz wurde im Jahre 1997 mit dem Nekar3 erstmalig ein Brennstoffzellenfahrzeug präsentiert, bei dem Wasserstoff nicht die primäre Energiequelle darstellt. Als Treibstoff fungiert hier flüssiges Methanol, das in einem chemischen Reaktor (Reformer) innerhalb des Fahrzeugs in ein wasserstoffreiches Gasgemisch umgewandelt und anschließend der Brennstoffzelle zugeführt wird. Dadurch wird das Tankvolumen (40 l) zwar erheblich reduziert, gleichzeitig erhöht sich jedoch der Platzbedarf für die Wasserstoffherzeugung. Während das Brennstoffzellensystem im Boden des Fahrzeugs untergebracht ist, nimmt der Reformer auch die hintere Sitzbank in Anspruch, so daß es sich beim Nekar3 um einen Zweisitzer handelt. In puncto Fahrleistung kommt dieser Demonstrator konventionellen Fahrzeugen bereits sehr nahe. Das Brennstoffzellensystem liefert eine elektrische Maximalleistung von 50 kW wodurch sich Spitzengeschwindigkeiten von 120 km/h bei einer Reichweite von etwa 400 km erzielen lassen.

Im Frühjahr 1998 erfolgte, wiederum auf Basis der A-Klasse, die Präsentation vom Nekar4. Dieses Fahrzeug wird im Gegensatz zu seinem Vorgänger mit flüssigem Wasserstoff

betrieben. Da das Brennstoffzellensystem ebenfalls in der Bodengruppe untergebracht ist und der Wasserstofftank im Bereich der Hinterachse plaziert wird, kann der Innenraum uneingeschränkt genutzt werden und steht bis zu fünf Personen zur Verfügung. Dieses Fahrzeug erreicht mit einer BZ-Leistung von 75 kW eine Höchstgeschwindigkeit von 145 km/h und unter optimalen Bedingungen eine Reichweite von 450 km. Angaben von Daimler-Benz zufolge beträgt der energieäquivalente Benzinverbrauch ca. 4 l/100km [28] und liegt somit deutlich unterhalb dem von vergleichbaren Serienfahrzeugen (7 l/100km). Im vierten Quartal 2000 wurde schließlich Necar5 präsentiert. Dieses Fahrzeug ebenfalls auf Basis der A-Klasse wird wiederum mit Methanol betrieben.

Aufgrund der Allianz zwischen DaimlerChrysler, Ballard und Ford sind auch die von **Ford** präsentierten Fahrzeuge mit vergleichbaren Brennstoffzellensystemen ausgerüstet. So kommen in dem mit Wasserstoff betriebenen Ford P2000 HFC [29] die gleichen Brennstoffzellen und der gleiche elektrische Antrieb wie im Necar4 zum Einsatz. Sein energieäquivalenter Benzinverbrauch ist mit 4,3 l/100km angegeben und ermöglicht dadurch eine Reichweite von 160 km.

Während es sich bei allen Necar-Fahrzeugen um reine Brennstoffzellenfahrzeuge handelt, die ohne zusätzliche Energiequelle auskommen, wird von **Toyota** ein anderer Weg beschritten. Auf Basis der Elektroversion des RAV-4 wurde 1996 ein Hybrid-Fahrzeug vorgestellt, das über ein Brennstoffzellensystem und eine Traktionsbatterie verfügt. Die der Eigenproduktion entstammenden Brennstoffzellen liefern eine elektrische Spitzenleistung von 25 kW und werden mit Wasserstoff aus Metall-Hydridspeichern betrieben. Etwaige Leistungsspitzen werden bei dieser Anordnung durch eine NiMH-Batterie gepuffert, so daß eine Höchstgeschwindigkeit von 100 km/h und eine Reichweite von 250 km ermöglicht wird. Ein nahezu identisches Fahrzeug wurde 1997 wiederum als RAV 4 gezeigt, mit dem Unterschied, daß anstelle des Wasserstoffspeichers ein Methanoltank mit Reformier Verwendung findet. Durch diese Weiterentwicklung kann die Reichweite auf etwa 500 km ausgedehnt werden.

Vergleichbare Strategien werden von **General Motors** bzw. Opel verfolgt, die ebenfalls auf Brennstoffzellen aus der Eigenentwicklung setzen und diese in bereits existierende Elektrofahrzeuge integrieren. Auf der Plattform des EV1 wurde im Januar 1998 auf der Detroit Motor Show ein Konzeptfahrzeug vorgestellt, das zusätzlich zu einem Brennstoffzellensystem mit Methanolreformer eine Traktionsbatterie besitzt. Für dieses Fahrzeug wird eine Reichweite von 300 km angegeben. Zwei Jahre später präsentierte GM auf der gleichen Veranstaltung sein neues mit Wasserstoff betriebenes Brennstoffzellenfahrzeug „Precept“, das voraussichtlich Ende 2000 fahrtüchtig sein soll [30]. Dieses Fahrzeug ist in allen Aspekten auf geringen Verbrauch optimiert und soll bei einem energieäquivalenten Benzinverbrauch von 2,2 l/100km eine Reichweite von 800 km ermöglichen.

Parallel zu den Aktivitäten bei GM werden bei **Opel** Konzeptfahrzeuge zumeist auf der Basis des Zafira aufgebaut. Im Oktober 1998 wurde auf dem Pariser Autosalon ein fahrfähiges Fahrzeug mit Methanolreformer und Metallhydrid-Batterie präsentiert [31], das primär der Technologieentwicklung diene. Seine maximale Antriebsleistung von 50 kW ermöglicht eine Höchstgeschwindigkeit von 140 km/h. Auf dem Genfer Automobilsalon im März 2000 zeigte Opel dann einen mit flüssigem Wasserstoff betriebenen Versuchsträger. Der crashsichere Edelstahlbehälter findet im Kofferraumboden seinen Platz, so daß im Gegensatz zum bisherigen Serienmodell nur fünf statt sieben Passagiere Platz finden. Mit einer Tankfüllung von 75 Litern kann eine Reichweite von rund 400 km erzielt werden. Ein 55 kW/75 PS starker Drehstrom-Elektromotor beschleunigt das 1575 kg schwere Fahrzeug in 16 Sekunden aus dem Stand auf 100 km/h und ermöglicht eine Höchstgeschwindigkeit von 140 km/h.

Weitere Automobilhersteller, wie z.B. **Mazda**, haben bereits eigene Fahrzeuge zu Demonstrationszwecken aufgebaut. Im Dezember 1998 wurde der Mazda Demio vorgestellt [32], dessen Fahrleistungen, wie z.B. die maximale Höchstgeschwindigkeit von 90 km/h, noch erhebliches Verbesserungspotential bieten. Die 25-kW-Brennstoffzelle wird aus einem Metallhydridspeicher mit reinem Wasserstoff versorgt, der Reichweiten von 170 km ermöglicht. Weiterhin verfügt dieses Fahrzeug über Superkondensatoren als Zwischenspeicher elektrischer Energie, so daß diese Hybrid-Konfiguration kurzfristig maximale elektrische Leistungen von 40 kW bereitstellen kann.

Im Rahmen des von der EU geförderten FEVER-Projektes wurde von **Renault** in Zusammenarbeit mit **Volvo** und dem italienischen Brennstoffzellenhersteller DeNora 1997 auf der Basis des Renault Laguna ein weiteres Brennstoffzellenfahrzeug präsentiert. Das mit flüssigem Wasserstoff eine Reichweite von 500 km ermöglicht. Neben der Brennstoffzelle von 30 kW kommt eine NiMH-Batterie zum Einsatz, wodurch sich eine Höchstgeschwindigkeit von 120 km/h realisieren läßt.

Von anderen Automobilherstellern, wie z.B. **Nissan** und **Honda**, ist bekannt, daß sie von der Firma Ballard Brennstoffzellen erworben haben und momentan Anstrengungen unternehmen, um diese alternative Antriebstechnik voranzutreiben. Allerdings sind bislang keine Ergebnisse veröffentlicht worden.

Die hier aufgeführten Aktivitäten aller namhaften Automobilhersteller verdeutlichen, mit welcher Intensität diese alternative Antriebstechnik derzeit vorangetrieben wird. Bereits jetzt ist bei DaimlerChrysler, General Motors und auch Toyota ein Status erreicht, der diese Unternehmen zu der Aussage veranlaßt, bereits 2004 Fahrzeuge für den Flottenbetrieb herzustellen.

2.5.6 Verbesserungspotentiale zukünftiger Brennstoffzellensysteme

Die hohe Zahl der präsentierten Konzeptfahrzeuge macht deutlich, daß diese Technik von nahezu allen großen Automobilherstellern mit hohem Entwicklungsaufwand vorangetrieben wird. Als Folge dieses Engagements wurden in einem relativ kurzen Zeitraum deutliche Fortschritte erzielt, was sich am besten am Beispiel der mit Wasserstoff betriebenen Konzeptfahrzeuge von DaimlerChrysler verdeutlichen läßt, Tabelle 2.6.

	Necar 1	Necar 2	Necar 4
Baujahr	1994	1996	1998
Basisfahrzeug	MB100	V-Klasse	A-Klasse
Sitzplätze	2	6	5
Höchstgeschwindigkeit [km/h]	90	110	145
Reichweite [km]	150	250	450
Anzahl der Stacks	12	2	2
Leistung [kW]	50	50	70
Leistungsgewicht Fahrzeug [kg/kW]	117	59	35

Tabelle 2.6: Vergleich der Konzeptfahrzeuge von DaimlerChrysler [3], [28], [33], [34]

Ausgehend vom Necar1 ist in den folgenden Versionen eine deutliche Verbesserung der Fahrleistungen zu verzeichnen, was z.B. in der höheren Endgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt. Zurückzuführen ist dies weniger auf die installierte Brennstoffzellenleistung als vielmehr auf die drastische Gewichtsreduzierung und die damit verbundene Verringerung des Leistungsgewichts. Gegenüber dem Necar1 konnte das Leistungsgewicht, definiert als das Verhältnis von Fahrzeuggewicht zur elektrischen Leistung der Brennstoffzelle, zwar um ca. 70% auf 35 kg/kW reduziert werden, jedoch liegt es immer noch deutlich über den 20 kg/kW eines herkömmlich angetriebenen Serienfahrzeugs [33]. Ein weiterer Schwerpunkt zukünftiger Entwicklungen liegt in der Verringerung des Systemvolumens, so daß im Idealfall der gleiche Nutzraum wie in entsprechenden Serienfahrzeugen zur Verfügung steht. Beim Necar4 wird diese Forderung zumindest annähernd erfüllt, jedoch treten bei Systemen, die mit flüssigen Kraftstoffen betrieben werden, aufgrund der komplexen Systemkonfiguration derzeit noch erhebliche Probleme auf. Um in Zukunft in Konkurrenz zum Verbrennungsmotor treten zu können, wird für das Leistungsvolumen eines solchen Systems für 2004 ein Zielwert von 300 W/l angegeben [35].

Für ein neuartiges Antriebskonzept ist ferner von Bedeutung, daß sich dessen Bedienbarkeit nur unwesentlich von derzeitigen Fahrzeugen unterscheidet. Aus diesem Grund müssen zumindest in der Zukunft gerade bei mit Methanol oder Benzin betriebenen Systemen Strategien entwickelt werden, um das System schneller auf Betriebstemperatur zu bringen und so die Startphase zu verkürzen. Gleichzeitig muß sowohl bei Temperaturen unterhalb dem Gefrierpunkt als auch bei extremer Hitze der einwandfreie Betrieb dieser Systeme gewährleistet sein.

Selbst wenn dieses Antriebskonzept alle technischen Anforderungen in bezug auf Wirkungsgrad, Leistung, Dynamik und Reichweite erfüllt, steht und fällt die Akzeptanz am Markt mit den Anschaffungskosten, die sich letztendlich für den Kunden ergeben. Bei entsprechenden Stückzahlen und der damit verbundenen Automatisierung in der Fertigung von Brennstoffzellen lassen sich die derzeit extrem hohen Kosten zweifellos erheblich senken. Ein weitaus größeres Problem stellen jedoch die hohen Materialkosten dar, die sich durch die Verwendung edelmetallhaltiger Katalysatoren sowohl in den einzelnen Stufen der Wasserstofferzeugung als auch in der Brennstoffzelle ergeben. Aus diesem Grund liegt ein Schwerpunkt zukünftiger Entwicklungen nicht nur in einer möglichst hohen Ausnutzung heutiger Katalysatoren, sondern gleichzeitig in der Suche nach kostengünstigen Materialien, mit denen vergleichbare Resultate zu erzielen sind.

3 Brennstoffzellen-Hybridfahrzeug mit Methanolreformierung (CAPRI)

Im Rahmen eines EU-geförderten Projektes wird bei der Volkswagen AG in Zusammenarbeit mit internationalen Projektpartnern auf der Basis eines Golf IV Variants zur Zeit ein Brennstoffzellen-Hybridfahrzeug mit autothermer Methanolreformierung aufgebaut: Car Autothermal Process Reactor Initiative (CAPRI). Bild 3.1 zeigt den grob vereinfachten Aufbau dieses Systems, dessen elektrische Maximalleistung 20 kW beträgt.

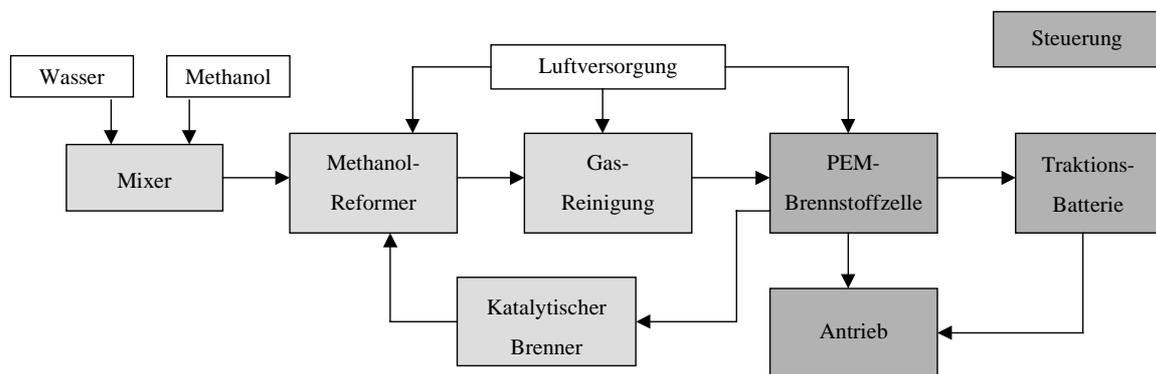


Bild 3.1: Schematische Darstellung eines Brennstoffzellen-Hybridfahrzeugs mit autothermer Methanolreformierung

Im Mixer/Verdampfer erfolgt zunächst unter Zufuhr von Energie die Vermischung und Verdampfung der flüssigen Kraftstoffkomponenten Wasser und Methanol. Nach Beimischung von Luft wird das Dampfgemisch im Methanolreformer katalytisch zerlegt und in ein Gasmisch überführt, was in ca. 50% Wasserstoff, jeweils 15-20% Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserdampf sowie in etwa 2% Kohlenmonoxid enthält. Da bereits diese geringen Mengen an Kohlenmonoxid erhebliche Leistungseinbußen der Brennstoffzelle hervorrufen, muß dessen Konzentration in einer entsprechenden Gasreinigungsstufe auf unter 20ppm gesenkt werden.

In der Brennstoffzelle wird durch die elektrochemische Umsetzung von Wasserstoff und dem Sauerstoff der Umgebungsluft unter Entstehung von Wasser elektrische Energie erzeugt. Ungefähr 20% des im Reformer erzeugten Wasserstoffs verläßt die Brennstoffzelle ungenutzt und wird im Katalytischen Brenner unter Anwesenheit von Luft zu Wasser umgesetzt. Dabei wird thermische Energie erzeugt, die dazu verwendet wird, das Kraftstoffgemisch im Mixer/Verdampfer zu erhitzen und zu verdampfen. Die in der Brennstoffzelle produzierte elektrische Energie dient entsprechend der aktuellen Leistungsanforderung entweder der Fortbewegung des Fahrzeugs oder dem Aufladen der Traktionsbatterie.

3.1 Methanolreformierung

Der Methanolreformer hat die Aufgabe, den zur Stromerzeugung in der Brennstoffzelle benötigten Wasserstoff direkt im Fahrzeug zu erzeugen. Methanol fungiert dabei als Wasserstoffträger und wird in einem Reaktor durch heterogen katalysierte Reaktionen in ein wasserstoffreiches Gasgemisch zerlegt.

Durch die Wasserstoffmenge und die spezifische Wasserstoffausbeute (Verhältnis aus produziertem Wasserstoff zum umgesetzten Methanol) können Aussagen über die Leistung eines Methanolreformers gemacht werden. Da Brennstoffzellen gewisse Toleranzen gegenüber Kohlenmonoxid und Methanol besitzen, ist die Qualität der Methanolreformierung zusätzlich sowohl von einer möglichst geringen Konzentration an Kohlenmonoxid als auch von einer annähernd vollständigen Methanolumsetzung abhängig. Ein gängiges Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff ist die Methanol-Dampf-Reformierung [36], die sich durch folgende stöchiometrische Beziehung beschreiben läßt:



Im Produktgas (Reformat) sind jedoch in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen mehr oder weniger große Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, so daß sich die endotherme Reformierungsreaktion als Abfolge der endothermen Methanolsplaltung



und der exothermen Wassergas-Shiftreaktion



auffassen läßt [23]. Kennzeichen dieses Verfahrens sind hohe H_2 -Ausbeuten (60-70%) und geringe CO-Konzentrationen (1-2%), bedingt durch ein relativ niedriges Temperaturniveau (250-300°C) innerhalb des Reaktors [37]. Durch die Endothermie der Reaktionen muß dem System jedoch von außen Energie zugeführt werden, was sich sowohl in der Startphase als auch bei Lastwechseln nachteilig hinsichtlich der Dynamik auswirkt.

Eine Alternative zur Dampfreformierung bietet die Partielle Oxidation von Methanol, beschrieben durch folgende stöchiometrische Beziehung:



Bedingt durch die Exothermie dieser Reaktion muß die Energie nicht von außen zugeführt werden, wodurch sich die Reaktorkonstruktion einfacher gestaltet und die Dynamik erheblich verbessert werden kann. Die stöchiometrische Beziehung der Partiellen Oxidation zeigt aber auch, daß die H_2 -Ausbeute geringer ausfällt als bei der Dampfreformierung. Durch die hohe Betriebstemperatur wird nicht nur der Katalysator erheblich belastet, sondern auch die Methanolsplaltung begünstigt, so daß zur Reduzierung der CO-Konzentration unter Umständen eine zusätzliche Shift-Stufe erforderlich ist [38].

Bei der autothermen Methanolreformierung werden Dampfreformierung und Partielle Oxidation so aufeinander abgestimmt, daß die bei der Partiellen Oxidation entstehende Wärme den Energiebedarf der endothermen Reaktionen deckt und von außen keine weitere Energie zugeführt werden muß. Dieses Verfahren zeichnet sich durch schnelles Start- und Lastwechselverhalten bei hinreichender Qualität des Produktgases aus (50-60% H_2 ; 1-3% CO). Im HotSpotTM-Reaktor von Johnson Matthey [39] werden somit die Vorteile der Dampfreformierung (hoher Wirkungsgrad) mit den Vorteilen der Partiellen Oxidation (hohe Dynamik) kombiniert. Bild 3.2 zeigt einen Block, bestehend aus acht einzelnen Reformern und einer Mischkammer, in der neben der Vermischung der Stoffströme auch deren Verdampfung erfolgt.

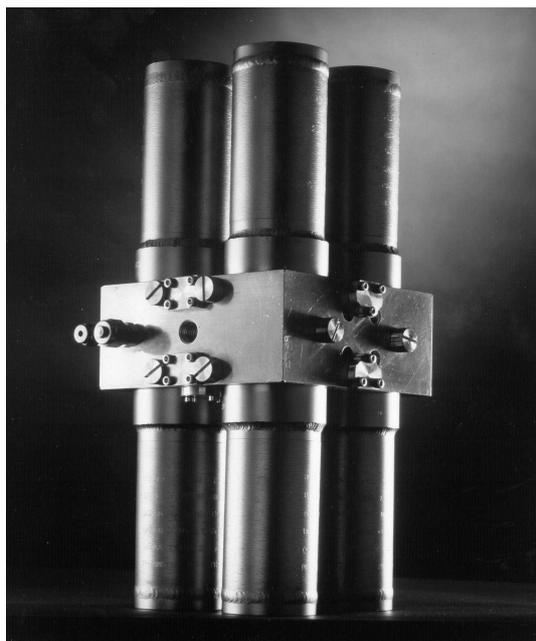


Bild 3.2: HotSpotTM-Reaktor von Johnson Matthey

Ein einzelner Reaktor ist in der Lage, 1100 l_N/h Wasserstoff zu produzieren, was in etwa einer H₂-Konzentration von 55% bei ca. 3% CO und einer 99%igen Umsetzung von Methanol entspricht [38]. Eine wesentliche Größe zur Beurteilung der Qualität der Reformierung stellt die Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit der eingesetzten Methanolmenge dar. Hieraus läßt sich der Wirkungsgrad der Reformierung ableiten:

$$\eta_{\text{Reformer}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{P,H}_2}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{\text{P,CH}_3\text{OH}}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Er stellt das Verhältnis zwischen dem Energiestrom des produzierten Wasserstoffs als Produkt aus Molenstrom \dot{n}_{H_2} und Heizwert $H_{\text{P,H}_2}$ zu dem des eingesetzten Methanols dar. Abhängig von der Last und der Kraftstoffzusammensetzung liegen die Wirkungsgrade dieses Reformers im Bereich von 92-96%.

Der modulare Aufbau bietet den Vorteil, daß ein Scale-up des Reaktors relativ einfach ist. So werden für eine elektrische Brennstoffzellenleistung von 20 kW drei Blöcke bzw. 24 Reformer benötigt, die in den unterschiedlichen Lastpunkten gleichmäßig betrieben werden. Deshalb soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit ein einzelner Reaktor modelliert und sein Verhalten anschließend bei der Systemsimulation entsprechend der Anzahl von Reaktoren hochgerechnet werden.

3.2 Gasaufbereitung durch Selektive CO-Oxidation

Bei der Produktion von wasserstoffreichen Gasen durch Reformierung von Methanol, Benzin und ähnlichen wasserstoffhaltigen Kraftstoffen entsteht in der Regel auch Kohlenmonoxid im Bereich von 1-3 Vol-%. Da aber die CO-Toleranz von Brennstoffzellen nur im unteren ppm-Bereich liegt, muß die CO-Konzentration im Reformatgas durch ein entsprechendes Gasreinigungsverfahren verringert werden, ohne daß nennenswerte H₂-Verluste auftreten.

Gängige Verfahren zur Verringerung der CO-Konzentration in wasserstoffreichen Gasgemischen sind Methanisierung, Membrantrennverfahren und Selektive CO-Oxidation [40]. Bei der Methanisierung wird durch die Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff Methan gebildet. Da aber gleichzeitig Wasserstoff verbraucht wird, ist dieses Verfahren für den Einsatz im Brennstoffzellensystem ungeeignet. Eine weitere Möglichkeit zur Gasnachbehandlung besteht darin, dem Reformatgas mit Hilfe einer wasserstoffdurchlässigen Membran den Wasserstoff zu entziehen und diesen anschließend der Brennstoffzelle zuzuführen. Voraussetzung hierfür ist jedoch ein Druckniveau von mindestens 10 bar [40], das sich bei der Dampfreformierung ohne weiteres erzeugen ließe. Bei der autothermen

Reformierung ist dagegen der Energieaufwand zur Verdichtung der Luft so hoch, daß die Kombination von autothermer Reformierung und Membrantrennverfahren aus energetischer Sicht nicht in Betracht kommt. In der mobilen Anwendung hat sich die selektive Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid als am geeignetsten erwiesen. Die exotherme Reaktion kann durch folgende stöchiometrische Beziehung beschrieben werden:



Parallel zu dieser angestrebten Umsetzung erfolgt in der Regel aber auch die Oxidation von Wasserstoff gemäß der stöchiometrischen Beziehung



die in Konkurrenz zur CO-Oxidation steht und deshalb zu unterdrücken ist. Zusätzlich kann es bei geringen CO-Konzentrationen durch die Reversed-Shift-Reaktion



zur Rückbildung von Kohlenmonoxid kommen. Aus diesen Gründen muß der Katalysator folgende Eigenschaften aufweisen:

- hohe Aktivität
- hohe Selektivität
- Unterdrückung der Reversed-Shift-Reaktion.

Es hat sich gezeigt, daß Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren in einem relativ breiten Temperaturfenster von 150-250°C ausreichende Aktivität und Selektivität ($\approx 40\%$) besitzen [41], wodurch sich CO-Konzentrationen von 100...200 ppm erzielen lassen. Oberhalb des genannten Temperaturfensters verlieren Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren jedoch an Selektivität und unterhalb 150°C an Aktivität, so daß eine weitere Verringerung der CO-Konzentration nicht möglich ist. Limitiert wird die Umsetzung in diesem Fall durch das Gleichgewicht der Reversed-Shift-Reaktion. Eine weitere Verringerung der CO-Konzentration kann aus diesem Grund nur an Katalysatoren erfolgen, die auch bei Temperaturen von 80-120°C sowohl ausreichende Aktivität als auch Selektivität aufweisen. So wird von KAHLICH [42] in einer zweiten Reaktorstufe ein Au/ α -Fe₂O₃-Katalysator verwendet, mit dem sich unter optimalen Betriebsbedingungen bei 80°C annähernd eine Totaloxidation erreichen läßt. Neben der Verwendung eines bezüglich Zusammensetzung und Beladung optimierten Katalysators kommt zusätzlich den Luftzahlen jeder einzelnen Stufe große Bedeutung zu. Diese sind deshalb so exakt einzuhalten, weil ein Defizit von Luft einen unvollständigen CO-Umsatz zur Folge hätte. Eine übermäßige Zugabe

von Luft würde dagegen zu einer verstärkten Wasserstoffoxidation, verbunden mit dem Anstieg der Reaktortemperatur und einer Verschlechterung der Selektivität, führen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von Aktivität und Selektivität kommt zusätzlich der exakten Temperaturführung eine große Bedeutung zu, da die Reaktortemperatur trotz der Exothermie von (3.6) und (3.7) auf annähernd konstantem Niveau gehalten werden muß. Im Idealfall erfolgt dies durch internen Wärmeaustausch in jeder einzelnen Stufe. Dieses Prinzip liegt z.B. der dreistufigen Gasreinigung zugrunde, die am Los Alamos National Laboratory [43] präsentiert wurde. Im Gegensatz zu dem von KÄHLICH präsentierten Laborreaktor weist dieser Reaktor bereits annähernd technische Reife auf. Es lassen sich CO-Konzentrationen unterhalb 20ppm für 50 kWe erzielen, wobei jedoch keine Aussagen über die verwendeten Katalysatoren gemacht werden.

Ein großes Problem im Hinblick auf die Auslegung des Reaktors stellt der Lastbereich des Gesamtsystems und die damit verbundene Bandbreite der Verweilzeit [42] innerhalb der einzelnen Reaktorstufen dar. Bei der Auslegung des Reaktors hinsichtlich der maximalen Last erfolgt die chemische Umsetzung nach (3.6) im gesamten Reaktor, d.h. erst am Ende ist der Sauerstoff vollständig abreagiert. Im unteren Lastbereich erhöht sich durch die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit die Verweilzeit, was zur Folge hat, daß der Sauerstoff bereits frühzeitig umgesetzt wird und es im hinteren Bereich des Reaktors zur Rückbildung von CO durch die Reversed-Shift-Reaktion kommen kann. Dieser Effekt ist durch Verwendung eines bezüglich Zusammensetzung und Beladung optimierten Katalysators möglichst auszuschließen.

Im System des CAPRI-Fahrzeugs wird die von Johnson Matthey konzipierte Selektive Oxidation vierstufig ausgeführt. Vor jeder einzelnen Stufe wird Wasser in definierten Mengen zudosiert, um den Gasstrom zu kühlen und so das optimale Temperaturfenster zu erzeugen. Direkt vor dem Reaktor erfolgt anschließend die Zugabe von Luft. Während die Effektivität der gesamten Gasreinigung hauptsächlich durch die ersten zwei Stufen bestimmt wird, hängt die Gasqualität im wesentlichen von der vierten Stufe ab. Geht man von einem reibungslosen Betrieb der Selektiven Oxidation und der vorgeschalteten Systemkomponenten aus, ist die Versorgung der Brennstoffzelle mit einem Gasgemisch ausreichender Qualität in allen Betriebspunkten gewährleistet. Um eventuellen Betriebsstörungen entgegenzuwirken, ist im System zwischen der Gasreinigung und der Brennstoffzelle zusätzlich ein airbleed vorgesehen. Untersuchungen [43] haben ergeben, daß sich die Leistungsdegradation von Brennstoffzellen bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid durch die Zugabe von Luft in das Anodengas (1-2 Vol-%) verringern läßt, weil am Katalysator der Anode die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Sauerstoff zu Kohlendioxid erfolgt. Da parallel zu dieser erwünschten Umsetzung aber auch Wasserstoff oxidiert wird, sollte der airbleed entweder ganz wegfallen oder so gering wie möglich gehalten werden.

3.3 Brennstoffzelle

3.3.1 Aufbau einer Polymermembran-Brennstoffzelle

Innerhalb der Brennstoffzelle sind die Reaktionspartner Wasserstoff und Sauerstoff im Gegensatz zur thermischen Verbrennung mittels einer gasdichten, ionenleitenden Membran räumlich voneinander getrennt. Diese bildet in Kombination mit den Elektroden die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (**M**embrane **E**lectrode **A**ssembly, MEA) und ist das Herzstück einer Brennstoffzelle. Den sandwichartigen, schematischen Aufbau einer Einzelzelle, in der Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel fungieren, zeigt Bild 3.3.

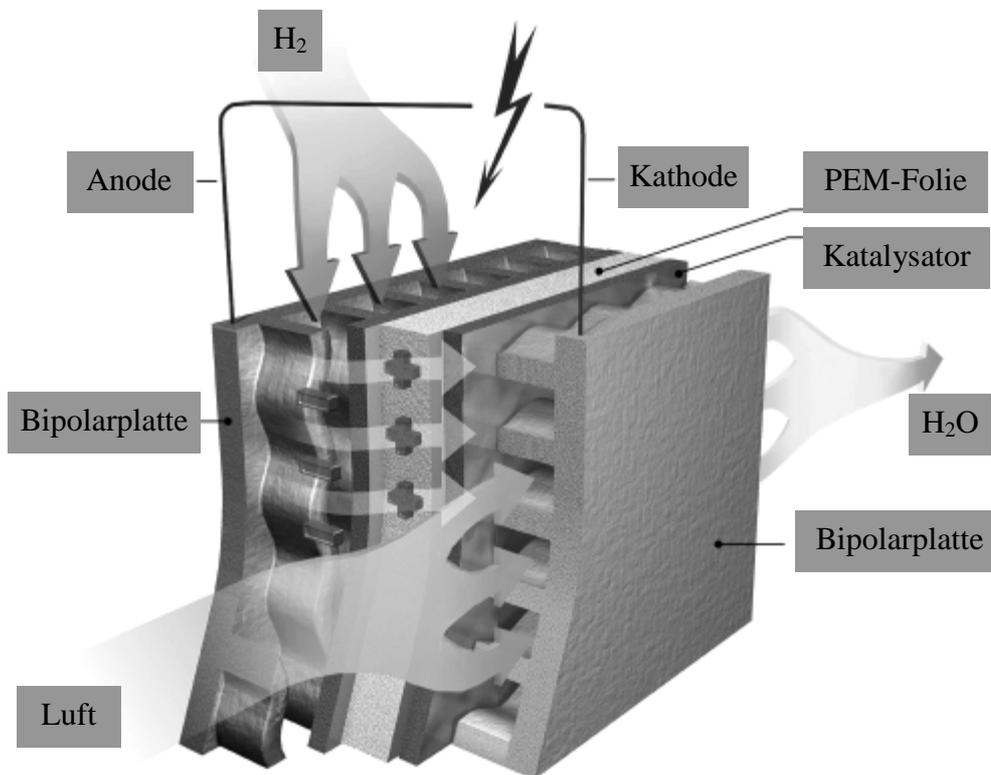


Bild 3.3: Schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle

Auf Seite der Anode wird der Zelle kontinuierlich Wasserstoff zugeführt, der zunächst mit Hilfe eines geeigneten Gasdifusionsmediums fein verteilt wird. An der porösen Anode erfolgt dann die katalytische Aufspaltung des Wasserstoffs gemäß folgender Reaktion:



Die Protonen wandern durch die Membran hindurch zur Kathode. Dieser Vorgang ist direkt mit dem Transport von Wasser verknüpft. Nach [44] werden mit jedem Proton zwei bis drei Moleküle Wasser transportiert. Aus diesem Grund müssen die Gasströme vor dem Eintritt in die Zelle befeuchtet werden. Die Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis bzw. einen externen elektrischen Verbraucher zur Kathode. An der Kathode läuft die Reduktion des Sauerstoffs mit den durch den Elektrolyten transportierten Protonen nach folgender Bruttoreaktionsformel ab:



Das an der Kathode gebildete Wasser wird mit den austretenden Gasströmen durch entsprechende Kanäle aus der Zelle abgeführt. Diese Kanäle sind in sogenannte Bipolarplatten eingearbeitet, die auf der einer Seite direkt an das jeweilige Gasdiffusionsmedium angrenzen und aus gasundurchlässigen, ionenleitenden Materialien, wie z.B. Graphit oder Metallen, hergestellt werden. Auf der anderen Seite der Platte sind ebenfalls Kanäle eingearbeitet, die vom Kühlmedium durchströmt werden und so den Wärmehaushalt einer Zelle sicherstellen. Neben der Zu- und Abfuhr der Reaktionspartner sowie der Kühlung der Zelle besteht eine weitere Aufgabe der Bipolarplatte darin, den Transport der Elektronen von der Anode zum äußeren Stromkreis zu gewährleisten. Mehrere dieser Einzelzellen lassen sich durch eine Reihenschaltung zu Zellstapeln, auch Brennstoffzellenstacks genannt, verbinden. Durch diese modulare Bauweise lassen sich höhere Ausgangsspannungen erzielen und die Leistungsanforderungen an unterschiedliche Anwendungen anpassen.

Im CAPRI-System werden zwei PEM-Brennstoffzellenstacks des Typs MK 500 der kanadischen Firma Ballard eingesetzt, Tabelle 3.1, die jeweils eine elektrische Maximalleistung von 10 kW aufweisen.

elektrische Maximalleistung	10 kW
Anzahl der aktiven Zellen	63
Masse	44,5 kg
maximale Betriebstemperatur	90°C

Tabelle 3.1: Technische Daten eines Brennstoffzellenstacks der Fa. Ballard vom Typ Mk 500

Dieser Typ von Brennstoffzelle wurde in der ersten Hälfte der 90er Jahre ursprünglich für den Betrieb mit reinem Wasserstoff entwickelt. Grundsätzlich kann der Stack aber auch mit Reformatgas betrieben werden, was mit geringfügigen Leistungseinbußen verbunden ist.

Gleichzeitig wird im Vergleich zum Wasserstoffbetrieb bei gleichem H_2 -Durchsatz der Volumenstrom bzw. die Strömungsgeschwindigkeit v_G nahezu verdoppelt, was aufgrund der Beziehung

$$\Delta p \propto \frac{\rho_G}{2} \cdot v_G^2 \quad (3.11)$$

in etwa einer Vervierfachung des Druckverlusts Δp entspricht. Somit wird der maximale Gasdurchsatz durch den Druckverlust des Stacks begrenzt, was im Extremfall dazu führt, daß bei zu hoher Strömungsgeschwindigkeit die elektrische Maximalleistung von 10 kW nicht erreicht werden kann. Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen dem Gasdruck p , dem Volumenstrom \dot{V}_G und der Strömungsgeschwindigkeit

$$p \propto \dot{V}_G \propto v_G \quad (3.12)$$

kann über eine Druckerhöhung die Strömungsgeschwindigkeit und gemäß (3.11) auch der Druckverlust so weit reduziert werden, daß die elektrische Maximalleistung von 10 kW verfügbar ist. Aus diesem Grund wird die Brennstoffzelle im CAPRI-System bei Betriebsdrücken von etwa 3 bar betrieben. Diese Einschränkung sowie das relativ hohe Leistungsgewicht und -volumen machen deutlich, daß dieser Stack nicht mehr den derzeitigen Stand der Technik widerspiegelt.

3.3.2 Thermodynamik und Elektrochemie der PEM-Brennstoffzelle

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG ist ein Maß der bei isobarer und isothermer Prozeßführung maximal zu erzielenden elektrischen Energie einer chemischen Reaktion [45] und ist wie folgt definiert:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.13)$$

Gegenüber der Reaktionsenthalpie ΔH ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG somit um den irreversiblen Anteil $T\Delta S$ reduziert. Zwischen der Änderung der freien Enthalpie ΔG und der Potentialdifferenz ΔU_0 zwischen den Elektroden bzw. der reversiblen Zellspannung gilt im stromlosen Zustand die Beziehung [20]

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta U_0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U_0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (3.14)$$

in der n die Anzahl der pro Reaktion übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante als das Produkt aus der Elementarladung eines Elektrons ($e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) und der Avogadrozahl ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) sind. Bezogen auf den Standardzustand ($p = 1,013 \text{ bar}$, $T = 0^\circ\text{C}$) gilt gleichermaßen für das Standard-Potential:

$$\Delta U^0 = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} = 1,23 \text{ V} \quad (3.15)$$

$$\text{mit } \Delta G^0 = -237,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$F = 96484 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$$

$$n = 2$$

Gemäß der Grundgleichungen der Thermodynamik [46] gilt für die Änderung der freien Enthalpie mit der Temperatur folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p,n} = -\Delta S \quad (3.16)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \Delta U_0}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{\Delta S}{n \cdot F} \quad (3.17)$$

Durch Integration von (3.17) ergibt sich folgende Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von der Temperatur:

$$\Delta U_0(T) = \Delta U_0(T_0) + \frac{1}{n \cdot F} \int_{T_0}^T \Delta S dT \quad (3.18)$$

Verringert sich durch eine chemische Reaktion die im gasförmigen Zustand befindliche Stoffmenge, so kommt es zur Erhöhung des Ordnungszustandes ($\Delta S < 0$). Dies ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der reversiblen Zellspannung mit steigender Temperatur. In Zahlenwerten bedeutet dies gemäß (3.10) für die Bruttoreaktion der PEM-Brennstoffzelle:

$$\left(\frac{\partial \Delta U_0}{\partial T} \right)_{p,n} = -0,85 \text{ mV K}^{-1} \quad (3.19)$$

Analog zur Temperaturabhängigkeit läßt sich die Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Druck [47] beschreiben:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_{T,n_j} = \Delta V = \sum_i \nu_i \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{p_i} \quad (3.20)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \Delta U_0}{\partial p}\right)_{T,n_j} = - \sum_i \nu_i \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{n \cdot F \cdot p_i} \quad (3.21)$$

Durch Integration von (3.21) ergibt sich die Druckabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials:

$$\Delta U_0(p) = \Delta U_0(p_0) + 2,3 \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{n \cdot F} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (3.22)$$

Die Verwendung von Luft anstelle reinen Sauerstoffs führt zu einer Verringerung des O₂-Partialdrucks, wodurch die reversible Zellspannung um 10 mV abnimmt. Eine Verknüpfung der Druck- und Temperaturterme mit (3.15) liefert die *Nernst'sche Gleichung* [20]:

$$\Delta U_0 = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} + \frac{1}{n \cdot F} \int_{T_0}^T \Delta S dT + 2,3 \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{n \cdot F} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (3.23)$$

Aus thermodynamischer Sicht lassen sich nach (3.23) die höchsten Zellspannungen bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken erzielen. Gerade in bezug auf die Temperatur widerspricht dies der Kinetik der Elektrodenreaktionen, die durch hohe Temperaturen gefördert wird. In der Praxis liegt die Klemmenspannung ΔU_{KL} selbst im stromlosen Zustand aufgrund von Verlusten innerhalb der Zelle deutlich unterhalb der reversiblen Zellspannung:

$$\Delta U_{\text{KL}} = \Delta U_0 - \sum \eta_i \quad (3.24)$$

Eine Ursache hierfür ist ein Mischpotential (η_0), das durch an den Elektroden ablaufende Konkurrenzreaktionen verursacht wird. Zusätzlich auftretende Irreversibilitäten vermindern bei Stromfluß die tatsächliche Klemmenspannung in weitaus höherem Maße. Bild 3.4 zeigt qualitativ eine Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle mit den überlagerten Verlusten. Ohmsche Verluste (η_Ω) verringern die Zellspannung durch den Widerstand der Zellkomponenten, z.B. durch die Membran, der nach dem Ohmschen Gesetz proportional dem

Strom ist. Ein zusätzlicher Spannungsabfall kommt durch die Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Stromfluß in Form einer sogenannten Durchtrittspolarisation (η_D) zustande, die durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektroden/Ionenleiter gegeben ist.

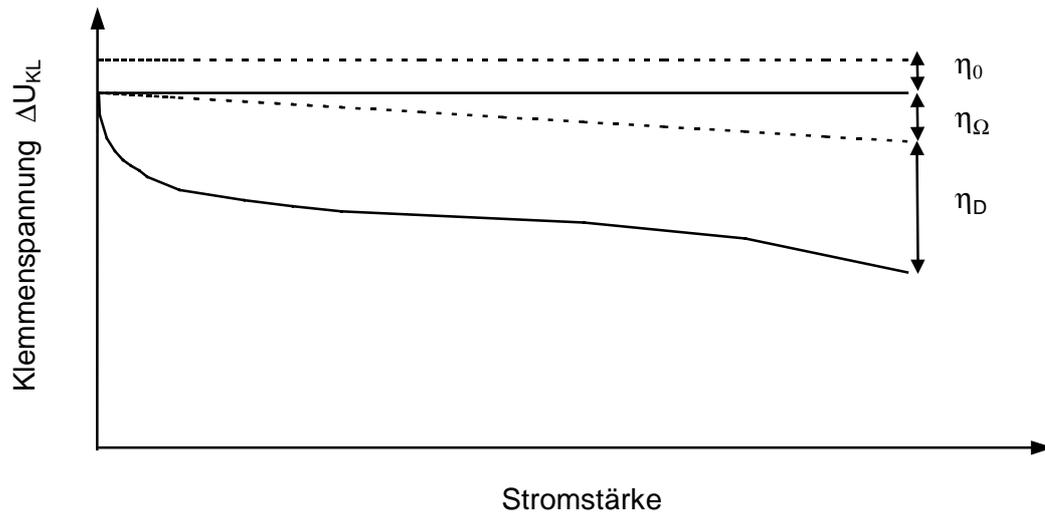


Bild 3.4: Qualitativer Verlauf einer Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle [20]

Diese Verluste sind nicht nur von Temperatur, Betriebsdruck und Stromstärke, sondern zusätzlich von den Partialdrücken der Reaktionskomponenten, also der Gaszusammensetzung abhängig. Aus diesem Grund soll der Einfluß dieser Parameter auf die Leistung von PEM-Brennstoffzellen durch eine Simulation näher beleuchtet werden.

3.3.3 Definition von Wirkungsgraden

Zur Bewertung der Effizienz von Brennstoffzellen können je nach Verwendungszweck unterschiedliche Wirkungsgrade angegeben werden. Der maximal mögliche Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle, in der Regel als thermodynamischer Wirkungsgrad η_{th} bezeichnet, ist als Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion definiert:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100 \quad (3.25)$$

In Analogie zur Änderung der freien Enthalpie (3.14) läßt sich auch für die Reaktionsenthalpie eine entsprechende thermoneutrale Spannung ΔU_{th} einführen,

$$\Delta U_{th} = -\frac{\Delta H}{n \cdot F} \quad (3.26)$$

so daß der thermodynamische Wirkungsgrad zugleich dem Verhältnis der reversiblen Spannung zur thermoneutralen Spannung entspricht:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta U_0}{\Delta U_{th}} \cdot 100 \quad (3.27)$$

In der Praxis wird im allgemeinen der elektrochemische Wirkungsgrad η_{el} verwendet, da in diesem die in der Brennstoffzelle auftretenden Verluste berücksichtigt werden. Er entspricht sowohl dem Verhältnis von erzeugter zu maximal erhältlicher elektrischer Energie, als auch dem Verhältnis der Klemmenspannung zur reversiblen Spannung [20]:

$$\eta_{el} = -\frac{n \cdot F \cdot \Delta U_{KL}}{\Delta G} \cdot 100 = \frac{\Delta U_{KL}}{\Delta U_0} \cdot 100 \quad (3.28)$$

Um den gesamten Prozeß der Energiewandlung in Brennstoffzellen zu bewerten und einen Vergleich zu anderen Energiewandlern zu ermöglichen, müssen zusätzlich die Irreversibilitäten der chemischen Reaktion sowie der Wasserstoffausnutzungsgrad berücksichtigt werden:

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2, \text{ein}} - \dot{n}_{H_2, \text{aus}}}{\dot{n}_{H_2, \text{ein}}} \quad (3.29)$$

Somit ergibt sich in Abhängigkeit der Klemmenspannung und des Wasserstoffausnutzungsgrades der tatsächliche Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle:

$$\eta_{BZ} = -\eta_{H_2} \cdot \frac{n \cdot F \cdot \Delta U_{KL}}{\Delta H} \cdot 100 = \eta_{H_2} \cdot \frac{\Delta U_{KL}}{\Delta U_{th}} \cdot 100 \quad (3.30)$$

3.4 Katalytischer Brenner

Im Katalytischen Brenner, der mit dem Oxidationskatalysator im konventionellen PKW vergleichbar ist, erfolgt die chemische Umsetzung der zu oxidierenden Komponenten. Generell eignen sich hierfür Edelmetalle wie Pt oder Pd, aber auch einige Mischkatalysatoren [48], die in der Lage sind, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Methanol unter Entstehung von Wärme umzusetzen. Innerhalb des Brennstoffzellensystems erfüllt der Katalytbrenner eine Doppelfunktion. Zum einen wird, bedingt durch die Exothermie der katalytischen Umsetzung von Wasserstoff und Methanol, dem Methanolreformer ein Teil der zur Verdampfung des Methanol/Wasser-Gemisches erforderlichen Prozeßwärme bereitgestellt. Zum anderen verlaufen sämtliche Oxidationsprozesse nahezu vollständig, so daß sich Schadstoffemissionen minimieren lassen.

Während des Kaltstarts wird dem Katalytischen Brenner ausschließlich Methanol zugeführt. Aus diesem Grund muß der Katalysator auch bei niedrigen Temperaturen eine ausreichende Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Methanol aufweisen. Das warme Abgas des Brenners heizt durch direkten Wärmeaustausch den Reformerblick kontinuierlich auf, bis dieser selbst in der Lage ist, ein wasserstoffreiches Gasgemisch zu erzeugen. In der Übergangsphase, in der das Gasgemisch noch nicht die erforderliche Gasqualität aufweist, wird es über einen Bypass dem Katalytischen Brenner zugeführt, und gleichzeitig wird die Zufuhr von Methanol gesenkt.

Wenn alle Komponenten der Gaserzeugungseinheit ihre Betriebstemperatur erreicht haben und ein Gasgemisch ausreichender Qualität erzeugen, wird die Brennstoffzelle zugeschaltet und der Katalytbrenner mit dem wasserstoffhaltigen Anodenabgas der Brennstoffzelle betrieben. Dieses Abgas besteht abhängig vom Lastpunkt und vom Wasserstoffausnutzungsgrad in der Zelle zu 10-20 Mol-% aus Wasserstoff. Da die zur Oxidation erforderliche Luft unabhängig vom Lastpunkt stets überstöchiometrisch ($\lambda_{\text{Luft}} = 1,2..1,5$) zudosiert wird, kann der nahezu vollständige Umsatz von Wasserstoff sichergestellt werden.

Bedingt durch die Exothermie dieser Reaktion, steigt die Temperatur des Gases auf ca. 600-700°C an. Im Verdampfer/Reformer gibt das Gas, das nur noch aus CO₂, N₂ und H₂O besteht, einen Großteil seiner thermischen Energie an das zu verdampfende Kraftstoffgemisch ab und verläßt dieses Modul anschließend mit einer Temperatur von 250-300°C.

3.5 Luftversorgung

Brennstoffzellensysteme können grundsätzlich sowohl unter Druck als auch drucklos, also knapp oberhalb des Umgebungsdruckes, betrieben werden. Bei drucklosen Systemen wird die Luft durch ein Gebläse bereitgestellt, dessen Energiebedarf infolge des geringen Verdichtungsverhältnisses relativ gering ist. Ein erheblich höherer Kompressionsaufwand ist dagegen bei unter Druck betriebenen Systemen zu leisten. Gleichzeitig führt eine Erhöhung des Betriebsdruckes aber auch zu einer Verringerung des Systemvolumens und zur Verbesserung des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle. Grundsätzlich werden all diese Aspekte bei der Festlegung des Druckniveaus berücksichtigt, was dazu führt, daß Brennstoffzellensysteme im allgemeinen bei Betriebsdrücken von 1,5-3,5 bar betrieben werden.

Im CAPRI-System wurde aufgrund des eingeschränkten Betriebsbereiches der Brennstoffzelle, vgl. Kap. 3.3.2, deren Betriebsdruck auf 3 bar festgelegt. Dieser Druck wird von einem zweistufigen Schraubenverdichter erzeugt, der im Zuständigkeitsbereich der Fa. Volvo liegt. In der ersten Stufe erfolgt die Verdichtung des gesamten Luftstroms auf etwa 3,2 bar. Anschließend wird die für die Wasserstofferzeugung (Methanolreformer und Selektive Oxidation) benötigte Luftmenge abgezweigt und in einer zweiten Stufe weiter auf 3,7 bar verdichtet. Diese Auftrennung der Stoffströme erfolgt aufgrund des maximal zulässigen Druckverlustes der Wasserstofferzeugung von 0,5 bar, woraus sich unterschiedliche Druckniveaus zwischen Methanolreformer und Brennstoffzelle ergeben. Da aber nur etwa 15% der Luftmenge bei höherem Druck im Reformer bzw. in der Selektiven Oxidation benötigt werden, macht es aus energetischer Sicht keinen Sinn, den gesamten Luftstrom auf das höhere Druckniveau zu verdichten, um anschließend einen Teil der Energie durch Entspannung auf das Druckniveau der Brennstoffzelle ungenutzt zu lassen. Auf der Welle des Kompressors befindet sich zusätzlich ein Expander, durch den ein Teil der im Kathodenabgas enthaltenen Energie wiedergewonnen wird.

Über einen Riemen wird der Kompressor von einem Elektromotor angetrieben, der mit 200-350 V aus dem Traktionsnetz versorgt wird. Da es sich hierbei um Gleichstrom handelt, der Motor jedoch Wechselstrom benötigt, muß der Strom der Batterie mittels einer entsprechenden Leistungselektronik (Umrichter) in Wechselstrom überführt werden.

3.6 Leistungselektronik, Spannungswandler und Nebenaggregate

Zu den Aufgaben der Leistungselektronik gehört das Schalten, Steuern und Umformen elektrischer Energie mit Hilfe elektronischer Bauelemente. Mehrere dieser Elemente werden im Fahrzeug benötigt, um die vorhandene elektrische Energie an die entsprechenden Verbraucher anzupassen. Da sowohl Batterie als auch Brennstoffzelle Gleichstrom produzieren, der Elektromotor genauso wie der Motor des Verdichters aber mit Wechselstrom betrieben wird, Bild 3.5, kommen im Fahrzeug Umrichter zum Einsatz, deren Wirkungsgrad im Modell auf 95% gesetzt wird.

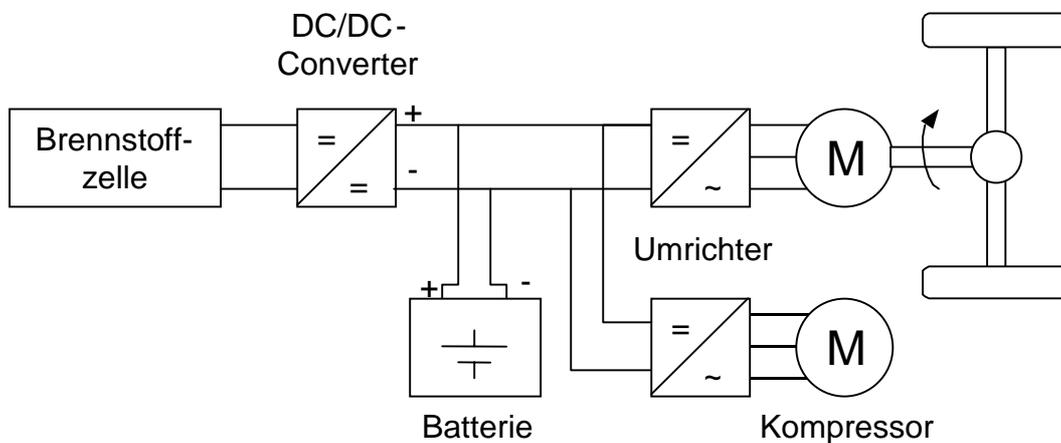


Bild 3.5: Konfiguration des Antriebs

Bedingt durch die geringe Zellenzahl der Brennstoffzelle liegt deren Spannungsniveau in Abhängigkeit der angelegten elektrischen Last im Bereich von 80-120V und damit deutlich unterhalb dem der Traktionsbatterie, Tabelle 3.2. Deshalb muß eine Spannungsanpassung durch einen Hochsetzsteller (DC/DC-Converter) vorgenommen werden, der sich im Zuständigkeitsbereich der Fa. Volvo befindet. Auf Basis von Tests wurde das in Bild 3.6 dargestellte Kennfeld des Spannungswandlers erstellt, dessen Wirkungsgrad abhängig vom Spannungsniveau der Brennstoffzelle im Bereich von 93-97% liegt. Dadurch, daß bei hohem Spannungsniveau der Brennstoffzelle die Differenz zur Batteriespannung am geringsten ist, fallen hier auch die Transformationsverluste am kleinsten aus, was automatisch einen höheren Wirkungsgrad des Hochsetzstellers zur Folge hat. Dieser Zusammenhang macht deutlich, daß durch eine Leistungserhöhung von Brennstoffzellen verbunden mit einer Erhöhung der Zellzahl Transformationsverluste verringert werden können oder im Extremfall bei ausreichender Zellzahl sogar auf den Hochsetzsteller verzichtet werden kann.

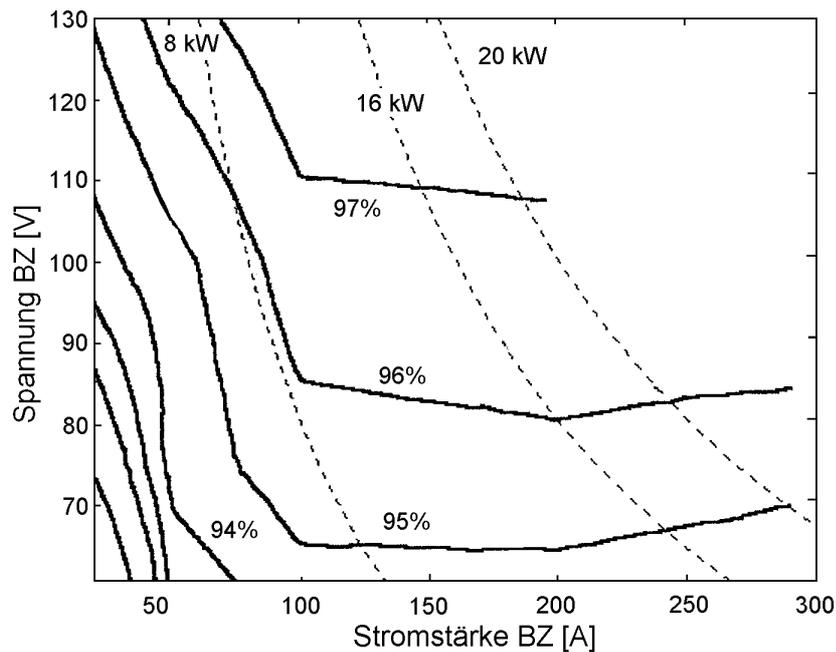


Bild 3.6: Kennfeld des Spannungswandlers

Neben dem Antrieb und dem Verdichter sind sowohl fahrzeugeitig als auch innerhalb des Brennstoffzellensystems weitere Energieverbraucher vorhanden. Zu den elektrischen Bauteilen auf der Fahrzeugseite, die im wesentlichen dem Fahrkomfort sowie der Sicherheit des Fahrzeugs dienen, gehören Beleuchtung, Servolenkung, ABS-System, Gebläse usw. Alle diese Bauteile werden vom 12V-Bordnetz gespeist und weisen im Mittel einen elektrischen Verbrauch von 0,5 kW auf. Zusätzlich müssen die Auxiliaries des Brennstoffzellensystems, wie z.B. Pumpen und Ventile, mit Strom versorgt werden. Hierfür ist sowohl ein 12V- als auch ein 24V-Netz vorgesehen, aus denen im Mittel, also auch beim Stillstand des Fahrzeugs, in etwa 1,4 kW benötigt werden. Diese niedrigen Spannungsniveaus werden mit Hilfe von zwei Tiefsetzstellern erzeugt, deren Wirkungsgrade bei etwa 85% liegen.

3.7 Traktionsbatterie

Im CAPRI-Fahrzeug wird eine Nickel-Metallhydrid-Batterie (NiMH) mit einer Kapazität von 22 Ah eingesetzt, die sich gegenüber herkömmlichen NiCd-Batterien durch eine höhere Energiedichte und verbesserte Umweltverträglichkeit auszeichnet. Von Nachteil ist dagegen ihre Neigung zur Selbstentladung sowie ihr enges Temperaturfenster, Tabelle 3.2, weshalb eine Kühlung bei einem relativ niedrigen Temperaturniveau erfolgen muß.

Kapazität	22 Ah
Energie	5.9...6.5 kWh
Maximalleistung	60 kW
Betriebsbereich SOC	0.5...0.9
Betriebstemperatur	-25...50°C Ladung -25...65°C Entladung
Maximaler Ladestrom	330 A
Masse	170 kg

Tabelle 3.2: Technische Daten der Nickel-Metallhydrid Batterie [49]

Im allgemeinen wird die NiMH-Batterie bei Ladezuständen (State of Charge, SOC) im Bereich von 0,5-0,9 betrieben und besitzt im stromlosen Zustand eine Ruhespannung von bis zu 280V. Die tatsächlich an den Klemmen abzugreifende Spannung fällt jedoch abhängig vom entnommenen Strom deutlich geringer aus. Unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses kann die Klemmenspannung U_{KL} als Funktion der Ruhespannung U_0 , des Innenwiderstandes der Batterie R_i sowie der Stromstärke angegeben werden [50]:

$$U_{KL} = U_0(\text{SOC}) - R_i(\text{SOC}) \cdot I \quad (3.31)$$

Sowohl die Ruhespannung als auch der Innenwiderstand sind wiederum vom Ladezustand der Batterie abhängig und lassen sich über experimentell ermittelte Entladungskennlinien bestimmen. Ausgehend von einer vollständig aufgeladenen Batterie, wird dieser über einen bestimmten Zeitraum ein konstanter Strom entnommen bis ein minimaler Ladezustand erreicht ist. Dieses Experiment führt man in der Regel nacheinander bei unterschiedlichen Stromstärken durch und nimmt kontinuierlich die sich einstellende Klemmenspannung auf, Bild 3.7.

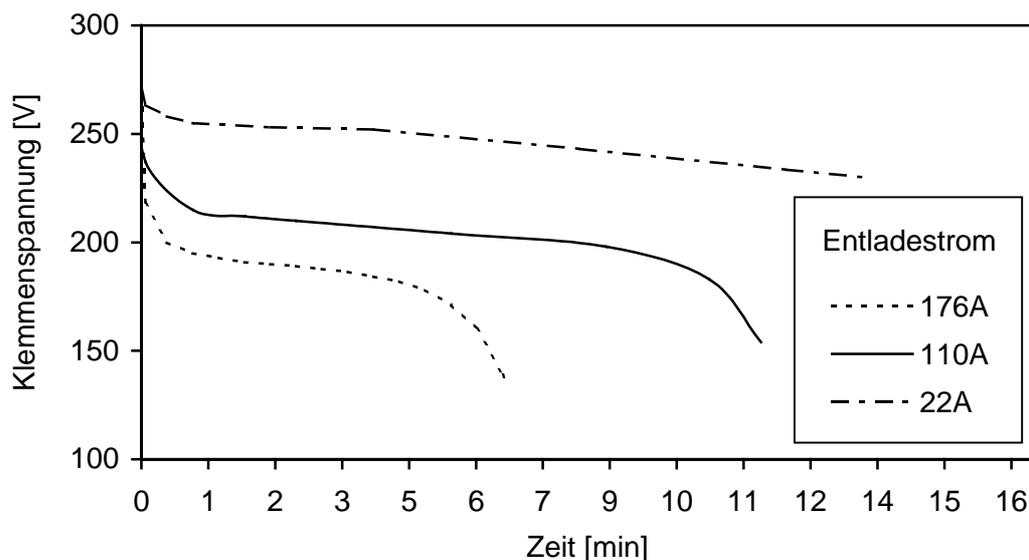


Bild 3.7: Entladungskennlinien der NiMH-Batterie bei unterschiedlichen Entladungsströmen

Die Klemmenspannung nimmt im Verlauf einer Messung kontinuierlich ab wobei das Ausmaß des Spannungsabfalls ebenso wie bei Brennstoffzellen wesentlich durch die Höhe des entnommenen Stroms beeinflusst wird. Je höher die Batterie belastet wird, desto geringer fällt die den Klemmen abzugreifende Spannung aus. Durch zeitliche Integration der Stromstärke kann auf Grundlage der Nennkapazität K_n und des Ausgangsladezustands der Batterie SOC_0 der Ladezustand zu jedem Zeitpunkt der Messung berechnet werden:

$$SOC = SOC_0 - \frac{1}{3600 \cdot K_n} \int I(t) dt \quad (3.32)$$

Aus dieser Beziehung und den experimentell ermittelten Kennlinien ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen Klemmenspannung, Stromstärke und Ladezustand, der sich am besten graphisch durch Auftragung der Spannung über der Stromstärke bei unterschiedlichen Ladezuständen darstellen läßt, Bild 3.8. Die graphische Darstellung verdeutlicht den nahezu linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke, der sich mathematisch für jeden einzelnen Ladezustand näherungsweise über eine einfache Geradengleichung beschreiben läßt. Ein Vergleich mit (3.31) macht deutlich, daß der Innenwiderstand als Steigung der Geraden und die Ruhespannung gleichzeitig als deren Ordinatenabschnitt aufgefaßt werden kann.

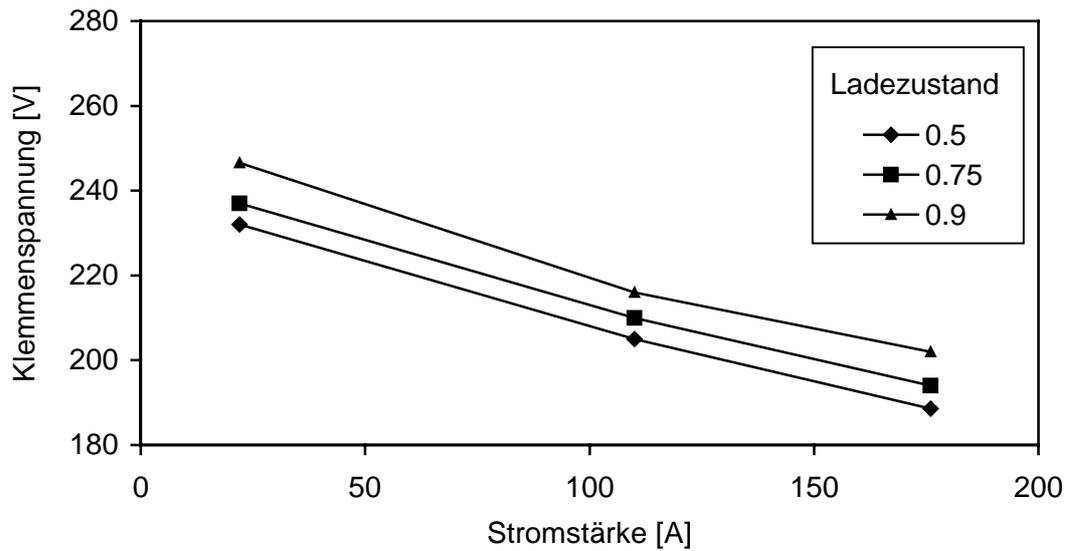


Bild 3.8: Klemmenspannung der NiMH-Batterie in Abhängigkeit des Entladestroms

Hieraus läßt sich die in Bild 3.9 dargestellte Abhängigkeit der Ruhespannung und des Widerstands vom Ladezustand für das stark vereinfachte Batteriemodell ableiten.

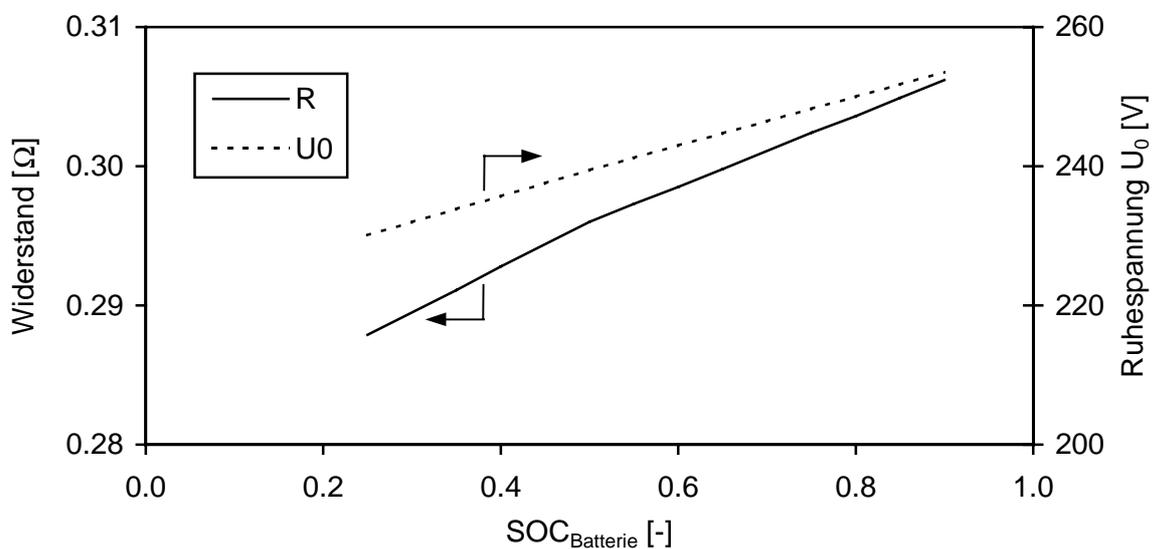


Bild 3.9: Ruhespannung und Widerstand der NiMH-Batterie in Abhängigkeit vom SOC

Eine Berücksichtigung des Temperatureinflusses würde das reale Verhalten der Batterie sicherlich genauer wiedergeben, gleichzeitig aber zu einer deutlich komplexeren Modellbildung führen. Da in dieser Arbeit nicht das Verhalten der Batterie, sondern vielmehr das Brennstoffzellensystem bewertet werden soll, kann dieses einfache Modell als ausreichend angesehen werden.

3.8 Antrieb

Der mit Wechselstrom betriebene Asynchron-Elektromotor der Fa. Bosch besitzt eine maximale Anschlußleistung von 60 kW. Er wandelt die von Traktionsbatterie und Brennstoffzellensystem bereitgestellte elektrische Leistung in Abhängigkeit von Drehzahl und Drehmoment mit einem Wirkungsgrad von 82-94% in mechanische Antriebsleistung um. Das aus Gründen der Geheimhaltung stark vereinfachte Motorkennfeld, Bild 3.10, macht deutlich, daß der optimale Motorwirkungsgrad im mittleren Drehzahlbereich liegt, was in diesem Fall in etwa einer Fahrzeuggeschwindigkeit von 50-60 km/h entspricht.

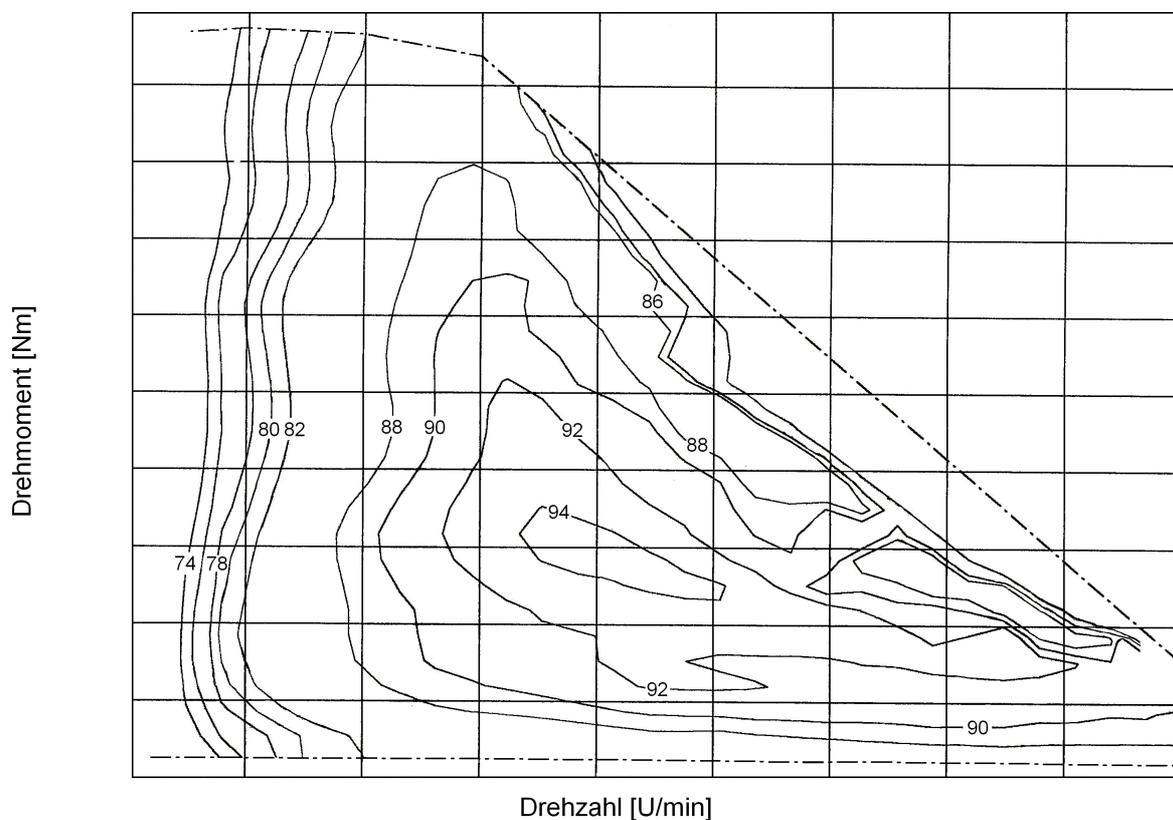


Bild 3.10: Qualitatives Kennfeld des Elektromotors

Die Motordrehzahl wird durch ein einstufiges Getriebe mit einem konstanten Übersetzungsverhältnis i von 8,355 auf die Räder übertragen. Durch einen als konstant angenommenen Getriebewirkungsgrad von 96% lassen sich die bei der Drehzahlwandlung auftretenden Verluste erfassen. Neben einer Zusammenstellung der technischen Daten des Antriebs enthält Tabelle 3.3 zusätzlich Fahrzeugdaten, die für das Fahrzeugmodell und somit für die Fahrzeugsimulation relevant sind.

Motor	
Masse	65 kg
Trägheitsmoment	0.049 kg m ²
Maximalleistung	60 kW
Eingangsspannung	0...350 V
Drehzahlbereich	0...9000 U/min
Maximales Drehmoment	180 Nm
Getriebe	
Masse	20 kg
Übersetzungsverhältnis	8.355
Eingangsdrehmoment	-200...200 Nm
Eingangsdrehzahl	-1000...1000 rad/s
Wirkungsgrad	96 %
Fahrzeug	
Fahrzeuggesamtgewicht	1635 kg
Luftwiderstandbeiwert $C_W \cdot A$	0.67 m ²
Rollwiderstandsbeiwert	0.00955
Dynamischer Reifenradius	0.308m
Trägheitsmoment eines Rades	0.987 kg m ²
Maximale Bremskraft	9623 N

Tabelle 3.3: Technische Antriebs- und Fahrzeugdaten

4 Modellbildung und Kennfelder der Systemkomponenten

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Komponenten des Brennstoffzellensystems beschrieben, die in Form von Modellen sowie Kennwerten bzw. Kennfeldern zunächst in die Simulation des Brennstoffzellensystems und letztendlich in die Fahrzeugsimulation integriert werden sollen. Den Schwerpunkt bilden Methanolreformer, Brennstoffzelle und Kompressor, von denen mathematische Modelle erstellt werden. Die Ergebnisse der Modellbildung werden anschließend mit vorhandenen Meßwerten verglichen und ggf. angepaßt, um sicherzustellen, daß die Modelle das reale Verhalten mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben.

4.1 Methanolreformer

Um ein breites und aussagekräftiges Kennfeld des Methanolreformers erstellen zu können, müssen umfassende Testreihen an dieser Komponente vorgenommen werden. In diesen Testreihen sollte einerseits der gesamte Lastbereich in einem möglichst feinen Raster abgedeckt werden. Andererseits muß eine Variation der Kraftstoffzusammensetzung erfolgen, indem bei konstanter Methanolmenge im Zulauf sowohl Luft- als auch Wassermenge variiert werden, um deren Einfluß auf die Gasqualität am Austritt zu erfassen. Gemäß der Betriebsstrategie des Brennstoffzellensystems liegen aber lediglich Meßergebnisse von vier stationären Betriebspunkten bei definierter Kraftstoffzusammensetzung vor. Da gleichzeitig auch das Lastwechselverhalten nicht im Experiment untersucht wurde, soll mit Hilfe eines mathematischen Modells das Verhalten des Reformers simuliert werden. Folgende Untersuchungen sollen dabei im Vordergrund stehen:

- Bestimmung der Gasqualität am Austritt im gesamten Betriebsbereich
- Untersuchung der Empfindlichkeit des Reformers gegenüber einer Variation der Kraftstoffzusammensetzung im Zulauf
- dynamisches Verhalten bei Lastwechseln

4.1.1 Mathematische Modellbildung

Nach Aussagen von Johnson Matthey [51] handelt es sich bei dem Methanolreformer um einen Festbett-Rohrreaktor mit internem Wärmetauscher, der stark vereinfacht schematisch in Bild 4.1 dargestellt ist. Die Vermischung der Kraftstoffkomponenten und die sich anschließende Verdampfung erfolgt extern und wird im Modell nicht berücksichtigt. Es wird an dieser Stelle vorausgesetzt, daß das aus Methanol, Wasser und Luft bestehende Gemisch vollständig verdampft mit einer Temperatur von ca. 140°C dem Reformer zugeführt wird. Das

Kraftstoffgemisch wird im inneren Rohr durch internen Wärmeaustausch weiter aufgeheizt und nach einer Strömungsumkehr in der Reaktionszone des äußeren Rohres katalytisch umgesetzt.

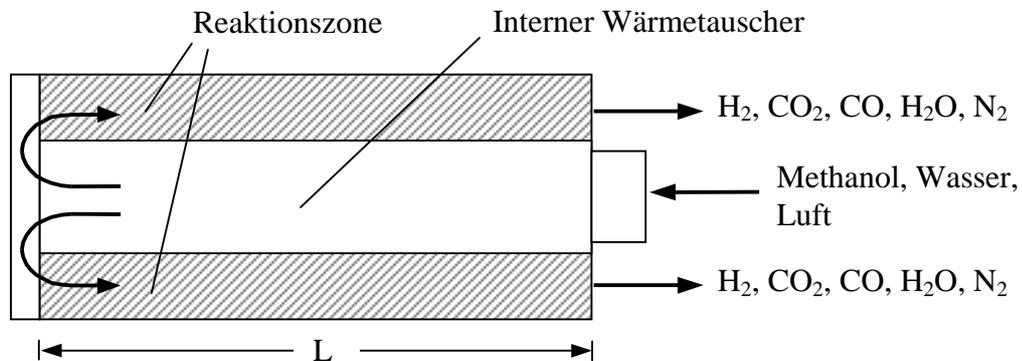


Bild 4.1: Schematische Darstellung eines Reformers

Diese Vorgänge lassen sich durch entsprechende Massen- und Energiebilanzen mathematisch beschreiben, wobei folgende vereinfachende Annahmen getroffen wurden:

- Der Druckverlust entlang des Rohrreaktors ist vernachlässigbar (isobarer Prozeß).
- Die Gasphase verhält sich wie ein Gemisch idealer Gase.
- Es treten keine Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten radial zur Strömungsrichtung auf (Pfropfenströmung).
- Neben Konvektion und Leitung spielen keine weiteren Wärmetransportmechanismen, wie z.B. Strahlung, eine Rolle.
- Der Wärmeaustausch des Katalysators mit der Rohrwand ist gegenüber dem mit der Gasphase zu vernachlässigen.
- Die Speicherfähigkeit der Katalysatoroberfläche ist vernachlässigbar.
- Der Katalysator ist homogen.

Bilanzgleichungen

Es handelt sich bei den chemischen Prozessen im Reformier um Reaktionen, die ausschließlich am festen Katalysator und nicht in der Gasphase ablaufen. Folglich muß der Stoffaustausch zwischen Gas- und Feststoffphase in die Modellbildung implementiert werden.

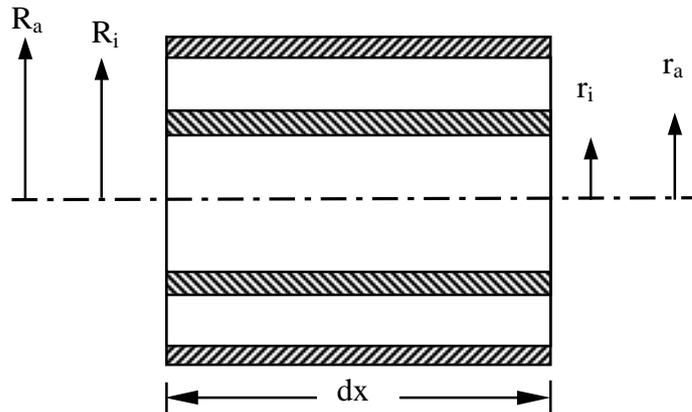


Bild 4.2: Längenelement dx eines Reformers

Unter Berücksichtigung der Annahmen und Vereinfachungen entsteht für ein Längenelement dx eines Reformers folgendes System eindimensionaler partieller Differentialgleichungen [52] zur Bilanzierung von Gas- und Feststoffphase:

- Massenbilanz der Komponente j in der Gasphase

$$\varepsilon \cdot \rho_G \cdot \frac{\partial w_{j,G}}{\partial t} + \varepsilon \cdot \rho_G \cdot v \cdot \frac{\partial w_{j,G}}{\partial x} = \varepsilon \cdot D_G \cdot \frac{\partial^2 w_{j,G}}{\partial x^2} - a_v \cdot \beta \cdot \rho_G \cdot (w_{j,G} - w_{j,S}) \quad (4.1)$$

- Massenbilanz der Komponente j in der Feststoffphase

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_S \cdot \frac{\partial w_{j,S}}{\partial t} = M_j \sum v_k \cdot r_k(w_{j,S}, T_S) + \alpha_v \cdot \beta \cdot \rho_G \cdot (w_{j,G} - w_{j,S}) \quad (4.2)$$

- Energiebilanz der Gasphase

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \frac{\partial T_G}{\partial t} + \varepsilon \cdot \rho_G \cdot c_p \cdot v \cdot \frac{\partial T_G}{\partial x} = \varepsilon \cdot \lambda_G \cdot \frac{\partial^2 T_G}{\partial x^2} + \alpha \cdot a_v \cdot (T_S - T_G) + \\ + \alpha_{R_i} \cdot \frac{2 \cdot R_i}{(R_i^2 - R_a^2)} \cdot (T_{W,A} - T_G) + \alpha_{r_a} \cdot \frac{2 \cdot r_a}{(R_i^2 - R_a^2)} \cdot (T_{W,I} - T_G) \end{aligned} \quad (4.3)$$

4. Energiebilanz Feststoff

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_S \cdot c_{p,S} \cdot \frac{\partial T_S}{\partial t} = \lambda_S \cdot \frac{\partial^2 T_S}{\partial x^2} + \alpha \cdot a_v \cdot (T_G - T_S) + \sum r_k(w_{j,S}, T_S) \cdot (-\Delta H_{R,k}) \quad (4.4)$$

- Energiebilanz Gasphase im Innenrohr

$$\varepsilon \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \varepsilon \cdot \rho_G \cdot c_p \cdot v \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda_G \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \alpha_{r_i} \cdot \frac{2}{r_i} \cdot (T_{W,I} - T) \quad (4.5)$$

- Energiebilanz innere Rohrwand

$$\rho_W \cdot c_{p,W} \cdot \frac{\partial T_{W,I}}{\partial t} = \lambda_W \cdot \frac{\partial^2 T_{W,I}}{\partial x^2} + \frac{2}{(r_a^2 - r_i^2)} \cdot [\alpha_{r_i} \cdot r_i \cdot (T - T_{W,I}) + \alpha_{r_a} \cdot r_a \cdot (T_G - T_{W,I})] \quad (4.6)$$

- Energiebilanz äußere Rohrwand

$$\rho_W \cdot c_{p,W} \cdot \frac{\partial T_{W,A}}{\partial t} = \frac{2 \cdot R_a}{(R_a^2 - R_i^2)} \cdot \alpha_{R_a} \cdot (T_{Umg} - T_{W,A}) + \frac{2 \cdot R_i}{(R_a^2 - R_i^2)} \cdot \alpha_{R_i} \cdot (T_G - T_{W,A}) + \lambda_W \cdot \frac{\partial^2 T_{W,A}}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

Mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeiten r_k der Reaktionen (3.1)-(3.4) ist eine quantitative Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der chemischen Reaktionen in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen möglich. In allgemeiner Form läßt sich (3.1) beispielsweise durch folgenden Potenzansatz beschreiben:

$$r_k = k \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}}^{m_1} \cdot c_{\text{O}_2}^{m_2} \quad (4.8)$$

Die funktionelle Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Temperatur ist durch den Arrheniusansatz [53] gegeben:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{\mathfrak{R} \cdot T}\right) \quad (4.9)$$

Streng genommen müssen die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie E_A und präexponentieller Faktor k_0) für den konkreten Fall im Experiment ermittelt werden. Da dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, wird an dieser Stelle auf Literaturdaten zurückgegriffen. Nach [36] läßt sich die Dampfreformierung durch folgende Kinetik erster Ordnung beschreiben:

$$r_{DR} = k_{DR} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,DR}}{\mathfrak{R} \cdot T}\right) \cdot c_{CH_3OH} \quad (4.10)$$

$$k_{DR} = \frac{A_1 + B_1 \cdot \ln(\lambda_{H_2O})}{p^{C_1}} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } E_{A,DR} &= 84,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ A_1 &= 1,15 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{s}} \\ B_1 &= 9,41 \cdot 10^5 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{s}} \\ C_1 &= 1,46 \end{aligned}$$

Untersuchungen von [36] haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Methanolspaltung nahezu unabhängig von der Methanolkonzentration ist, weshalb eine Reaktion nullter Ordnung zugrunde gelegt wird:

$$r_{MS} = k_{MS} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,MS}}{\mathfrak{R} \cdot T}\right) \quad (4.12)$$

$$k_{MS} = \frac{A_2}{p^{C_2}} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } E_{A,MS} &= 46,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ A_2 &= 7,09 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{s}} \\ C_2 &= 0,3 \end{aligned}$$

Die partielle Oxidation von Methanol kann durch eine Kinetik zweiter Ordnung beschrieben werden [54]:

$$r_{\text{PO}} = k_{\text{PO}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,PO}}}{\mathfrak{R} \cdot T}\right) \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (4.14)$$

$$\text{mit } k_{\text{PO}} = 2,9 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{s}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2$$

$$E_{\text{A,PO}} = 70 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Bei der Wassergas-Shiftreaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Aus diesem Grund ist in der Kinetik die Gleichgewichtskonstante K_{Ψ} enthalten:

$$r_{\text{shift}} = k_{\text{shift}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,shift}}}{\mathfrak{R} \cdot T}\right) \cdot \left(c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{c_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{H}_2}}{K_{\Psi}}\right) \quad (4.15)$$

$$\text{mit: } k_{\text{shift}} = 1,2 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{s}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2$$

$$E_{\text{A,shift}} = 82,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Neben den fünf Energiebilanzen müssen entsprechend den Reaktionsgleichungen (3.1)-(3.4) Massenbilanzen für Wasserstoff, Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Methanol sowohl für die Feststoff- als auch für die Gasphase erstellt werden. Somit muß ein DGL-System, bestehend aus 17 partiellen Differentialgleichungen, numerisch gelöst werden. Der beträchtliche Rechenaufwand wird in diesem Fall mit Hilfe des an der Universität Stuttgart entwickelten Integrators PDEX bewältigt [52].

4.1.2 Simulation stationäres Betriebsverhalten

Durch numerische Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems ist es möglich, Aussagen über sämtliche Konzentrationen und Temperaturen an jedem Ort des Reaktors zu jedem beliebigen Zeitpunkt zu machen. Bild 4.3 zeigt die stationären Konzentrationsprofile eines Methanolreformers bei einer Reaktorauslastung von 80% (≈ 16 kW Brennstoffzellenleistung).

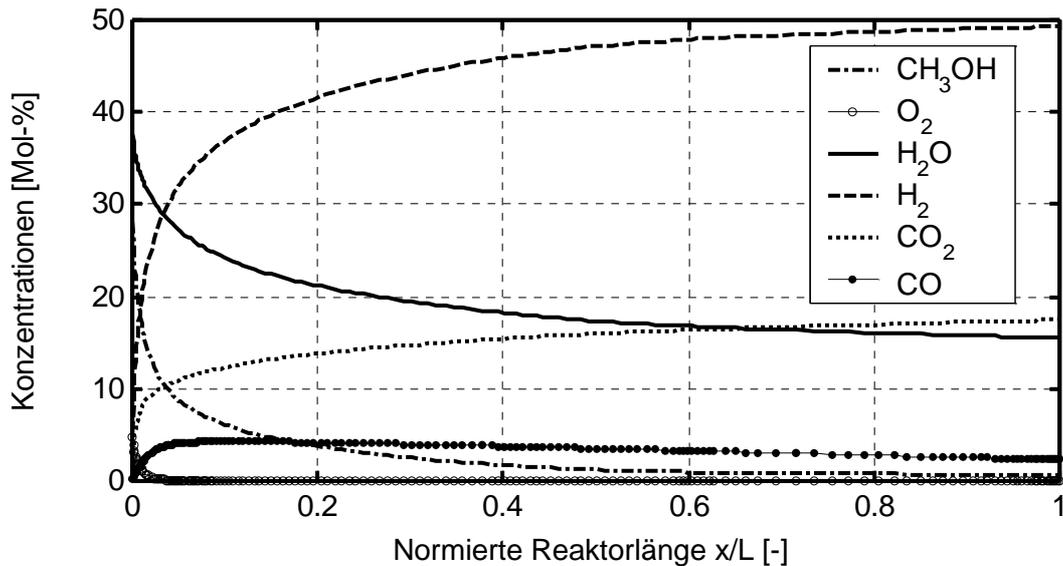


Bild 4.3: Stationäres, örtliches Konzentrationsprofil im Methanolreformer bei einer Reaktorauslastung von 80%

Es wird deutlich, daß im vorderen Bereich des Reaktors eine nahezu vollständige Umsetzung von Methanol erfolgt. Bedingt durch die Wärmetönung der Partiiellen Oxidation und dem damit verbundenen sprunghaften Temperaturanstieg, Bild 4.4, werden auch die endothermen Reaktionen (3.1) und (3.2) angeregt und es kommt zu einem Anstieg der H₂-, CO₂- und CO-Konzentrationen. Aufgrund dieses Effektes wird dieser Reaktortyp als HotSpot™-Reaktor bezeichnet. Im hinteren Bereich des Reaktors nimmt die Temperatur aufgrund der Wärmeverluste an die Umgebung stetig ab, wodurch sich das thermodynamische Gleichgewicht und damit die Wassergas-Shiftreaktion in Richtung der Produkte verschiebt und die CO-Konzentration stetig abnimmt. Während der vordere Bereich des Reaktors überwiegend dem Methanolumsatz dient, stellt der hintere Bereich prinzipiell eine Shift-Stufe dar.

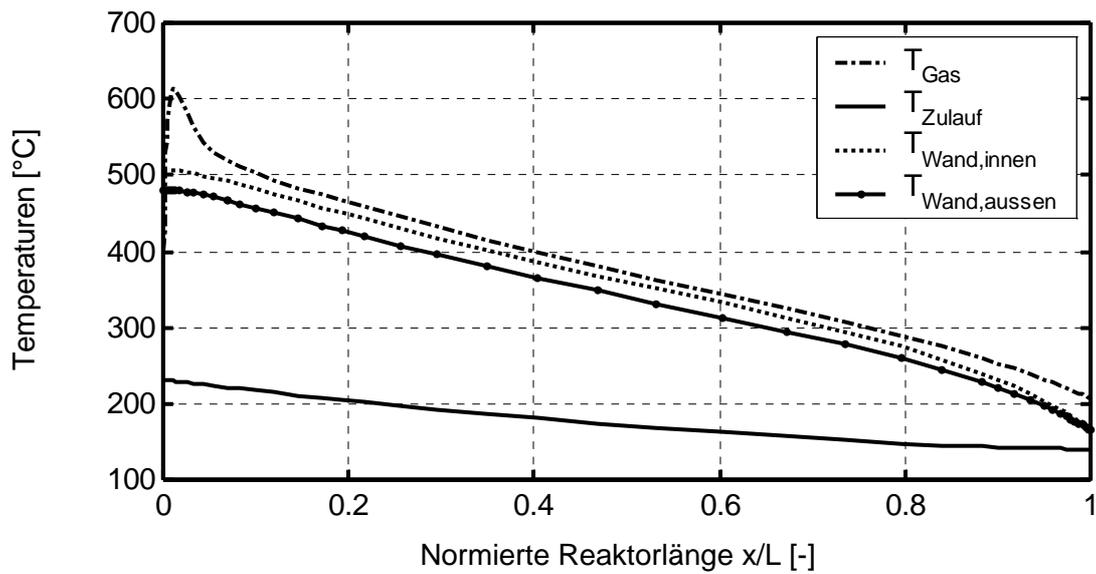


Bild 4.4: Stationäres, örtliches Temperaturprofil im Methanolreformer bei Reaktorauslastung von 80%

Für die Simulation eines Brennstoffzellensystems sind weniger die Zustände innerhalb des Reaktors als vielmehr die Zusammensetzung des Reformatgases am Austritt von Interesse. Diese ist bei der autothermen Methanolreformierung nicht nur vom Durchsatz, sondern hauptsächlich, wie aus den stöchiometrischen Beziehungen zu ersehen ist, von der Kraftstoffzusammensetzung abhängig. Über das Verhältnis der eingesetzten Molmengen an Luft und Methanol im Zulauf kann die Luftzahl λ_{Luft} definiert werden:

$$\lambda_{\text{Luft}} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot 2 \quad (4.16)$$

Der Faktor 0,5 kommt durch die stöchiometrische Beziehung gemäß (3.17) zustande. Nach dieser Definition entspräche eine Luftzahl $\lambda_{\text{Luft}} = 1$ exakt der Luftmenge, die zu einer vollständigen Umsetzung des Methanols durch die Partielle Oxidation notwendig wäre. Analog zur Luftzahl wird an dieser Stelle zusätzlich eine Wasserzahl $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ definiert:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (4.17)$$

Über diese Kennzahlen ist bei konstantem Methanoldurchsatz die Kraftstoffzusammensetzung festgelegt, deren Einfluß auf die Gasqualität neben den Untersuchungen der Lastabhängigkeit wesentlicher Bestandteil der Simulationen des folgenden Abschnitts ist.

Methanolumsatz

Ein wesentliches Kriterium, die Qualität der Reformierung zu beurteilen, ist der Methanolumsatz, da nur bei annähernd vollständigem Umsatz auch hohe Wasserstoffausbeuten und eine hohe Effizienz erzielt werden. Außerdem sind auch für PEM-Brennstoffzellen maximal zulässige Methanolkonzentrationen festgelegt, die im Bereich von 0,1% liegen und nicht zu überschreiten sind. Wie aus Bild 4.5 zu ersehen ist, hängt der Methanolumsatz nur in geringem Maße von der Wasserzahl ab. Weitaus größer ist die Abhängigkeit von der Luftzahl. Während bei $\lambda_{\text{Luft}} \geq 0,45$ ein annähernd vollständiger Methanolumsatz erfolgt, nimmt dieser mit sinkender Luftzahl immer weiter ab, weil im Reaktor nicht ausreichend Energie durch die Partielle Oxidation erzeugt wird. Folglich muß entsprechend des Betriebspunktes eine Untergrenze der Luftzahl festgelegt werden, die einen annähernd vollständigen Methanolumsatz sicherstellt.

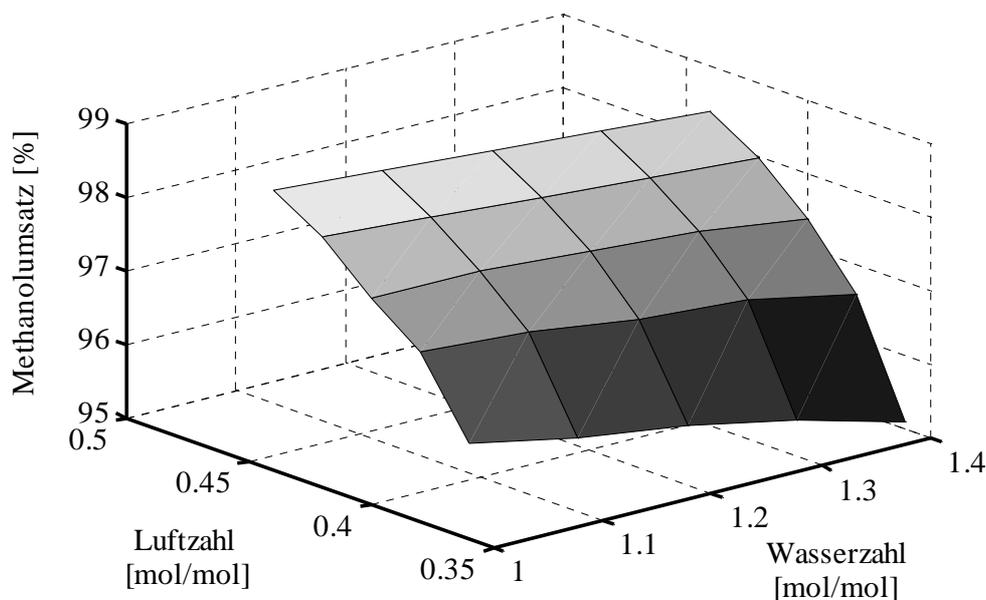


Bild 4.5: Methanolumsatz in Abhängigkeit von Luft- und Wasserzahl bei einer Reaktorauslastung von 80%

Weiterhin ist der Methanolumsatz vom Durchfluß abhängig, wobei die höchsten Umsätze unabhängig von Luft- und Wasserzahl im mittleren Lastbereich erzielt werden, Bild 4.6. Während der Abfall im oberen Lastbereich auf die Abnahme der Verweilzeit zurückzuführen ist, nimmt im unteren Lastbereich der Einfluß der Konvektionsverluste zu, was eine Absenkung der Reaktortemperatur zur Folge hat. Beide Effekte können jedoch durch Erhöhung der Luftzahl und der damit verbundenen Zunahme der Partiiellen Oxidation begrenzt werden.

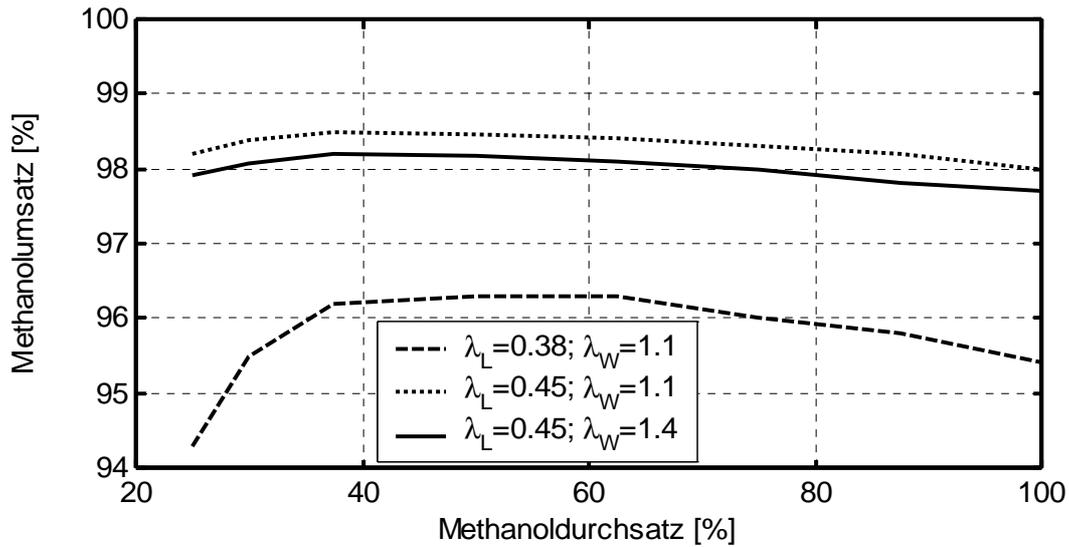


Bild 4.6: Methanolumsatz in Abhängigkeit des Methanoldurchsatzes bei konstanten Luft- und Wasserzahlen

Bildung von Wasserstoff

Zur Beurteilung der Qualität der Methanolreformierung wird an dieser Stelle nicht die Wasserstoffkonzentration, sondern die spezifische Wasserstoffausbeute herangezogen, da diese nicht durch inerte Gasbestandteile, wie z.B. Stickstoff, beeinflusst wird. Die H_2 -Ausbeute ist definiert als das molare Verhältnis aus produzierter Wasserstoffmenge zur eingesetzten Menge an Methanol.

$$H_2 - \text{Ausbeute} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CH_3OH}} \quad (4.18)$$

Die Abhängigkeit der Wasserstoffausbeute von der Kraftstoffzusammensetzung wird durch Bild 4.7 verdeutlicht. Hier ist die spezifische Wasserstoffausbeute über der Luft- und Wasserzahl bei einem Methanoldurchsatz aufgetragen, der in etwa einer elektrischen Leistung der Brennstoffzelle von 16 kW entspricht. Grundsätzlich führt eine Erhöhung der Wasserzahl zu einer Verschiebung der Wassergas-Shiftreaktion und damit zur Verbesserung der Wasserstoffausbeute. Allerdings ist es nicht sinnvoll, den Wasseranteil im Kraftstoff beliebig zu steigern, da zusätzliche Energie zur Verdampfung des Wassers erforderlich wird.

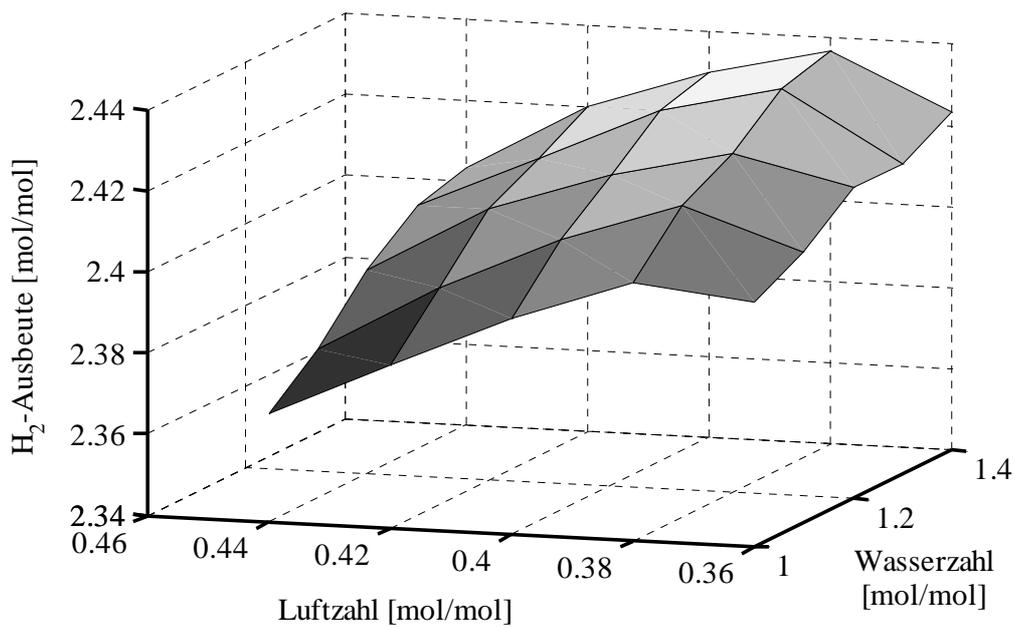


Bild 4.7: Spezifische H₂-Ausbeute in Abhängigkeit von Luft- und Wasserzahl bei einer Reaktorauslastung von 80%

Die Empfindlichkeit des Methanolreformers gegenüber Veränderungen der Luftzahl ist weitaus stärker ausgeprägt als die gegenüber der Wasserzahl. Für den Fall einer zu hohen Luftzahl ($\lambda_{\text{Luft}} > 0,4$) läuft verstärkt die partielle Oxidation ab und es kommt zu einem Anstieg der Reaktortemperatur, verbunden mit einer Verschiebung des Gleichgewichts und einer geringeren H₂-Ausbeute.

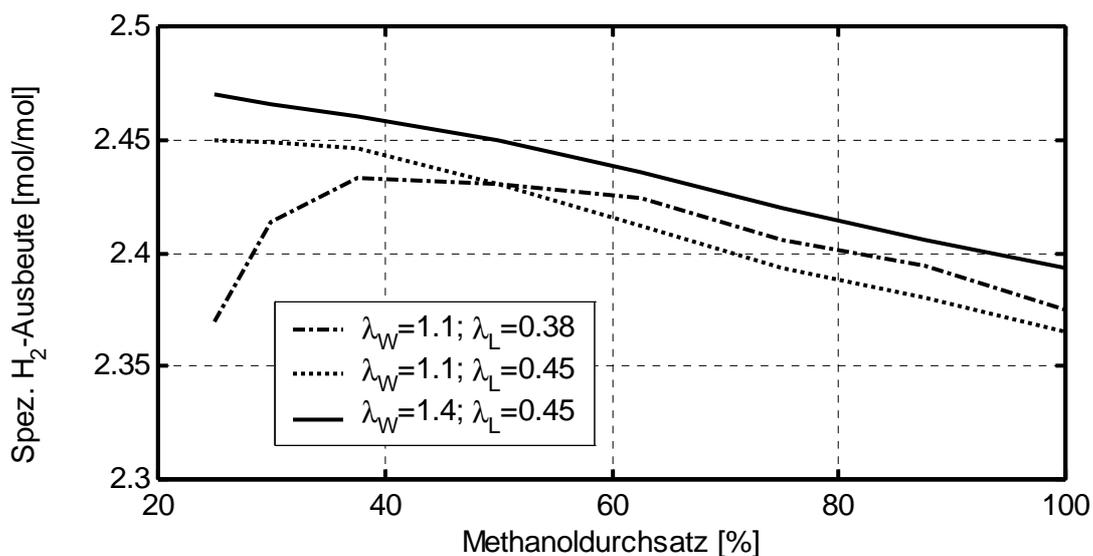


Bild 4.8: Spezifische Wasserstoffausbeute in Abhängigkeit des Methanoldurchsatzes bei konstanten Luft- und Wasserzahlen

Dagegen besteht bei zu geringen Luftmengen die Gefahr, daß der Methanolumsatz nur unvollständig erfolgt und dementsprechend weniger Wasserstoff gebildet wird. Hinsichtlich einer optimalen H_2 -Ausbeute ist deshalb für jeden Betriebspunkt ein enges Fenster der Luftzahl zu definieren. Diese Zusammenhänge gelten prinzipiell für jeden beliebigen Lastpunkt, Bild 4.8. Allerdings kommt es bei geringen Durchsätzen ($<40\%$) und niedrigen Luftzahlen ($\lambda_{\text{Luft}} > 0,4$) zu einem Abfall der H_2 -Ausbeute, was vor allem auf die fehlende Isolierung zurückzuführen ist. Denn gerade bei geringen Durchsätzen erhöht sich der Einfluß der Konvektionsverluste und es kommt zu einem Absinken der Reaktortemperatur. Dementsprechend steht nicht mehr ausreichend Energie für die endothermen Reaktionen zur Verfügung, so daß der Methanolumsatz sinkt und deshalb weniger Wasserstoff erzeugt wird. Aus diesem Grund muß der Methanolreformer bei Teillast mit höheren Luftzahlen betrieben werden.

Bildung von Kohlenmonoxid

Aufgrund der CO-Toleranzen von PEM-Brennstoffzellen, die je nach Hersteller im Bereich von 10-100 ppm CO liegen, sind bei der Methanolreformierung möglichst geringe CO-Konzentrationen anzustreben, um gleichzeitig den apparativen Aufwand einer Gasnachbehandlung gering zu halten. Üblicherweise liegen die CO-Konzentrationen bei der Reformierung von Methanol im Bereich von 1-3 Mol-%.

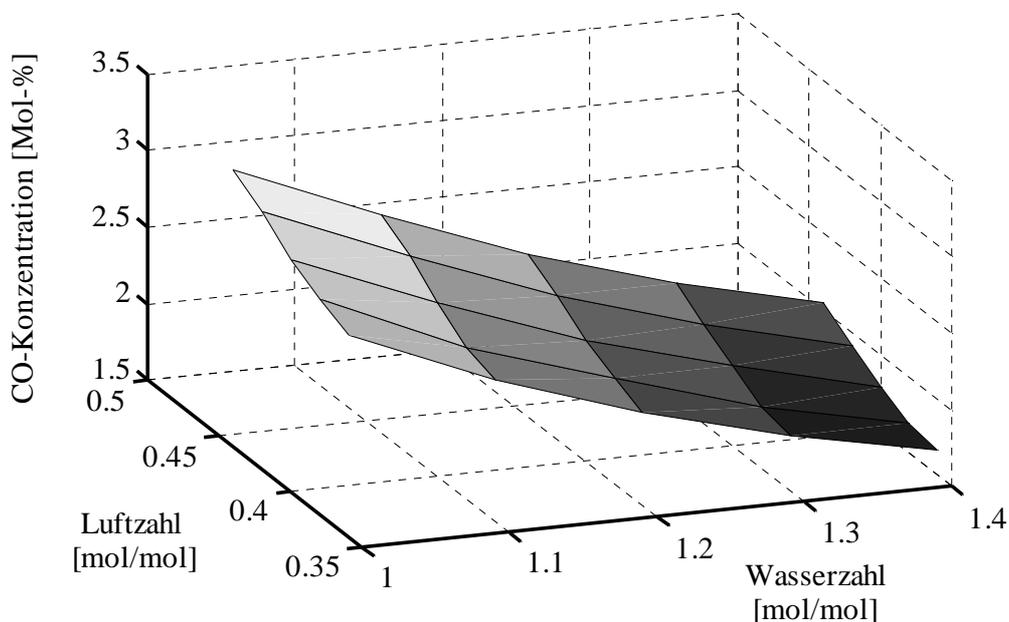


Bild 4.9: CO-Konzentration in Abhängigkeit von Luft- und Wasserzahl bei einer Reaktorauslastung von 80%

Im Prinzip gelten für die CO-Konzentration die gleichen Abhängigkeiten (vgl. Bild 4.9) wie für die Wasserstoffausbeute. Hohe Wasserzahlen wirken sich direkt über die Wassergas-Shift-Reaktion auf das thermodynamische Gleichgewicht aus und führen zu einer Verringerung der CO-Konzentration. Um Reformatgas hoher Qualität zu erhalten, sollten deshalb in der Praxis hohe Wasser- und geringe Luftzahlen vorgegeben werden. Allerdings führt auch hier der unvollständige Methanolumsatz bei geringen Luftzahlen im unteren Lastbereich zu einem Anstieg der CO-Konzentration.

In Bild 4.10 ist die Lastabhängigkeit der CO-Konzentration bei unterschiedlichen Luft- und Wasserzahlen dargestellt. Es wird deutlich, daß eine Lastpunkterhöhung generell zum Anstieg der CO-Konzentration führt. Zurückzuführen ist dies im wesentlichen auf die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und die damit einhergehende Abnahme der Verweilzeit. Da die Wassergas-Shift-Reaktion bekanntermaßen relativ langsam abläuft, reicht die Verweilzeit nicht aus, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

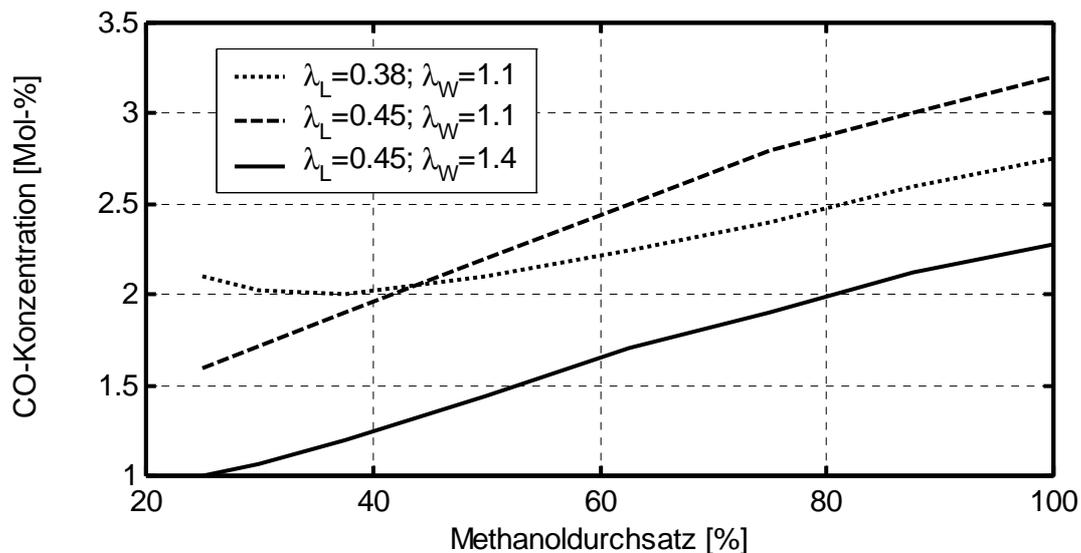


Bild 4.10: CO-Konzentration in Abhängigkeit des Methanoldurchsatzes bei konstanten Luft- und Wasserzahlen

4.1.3 Vergleich zwischen Simulation und Experiment

Eine Aussage, inwieweit das Modell das reale Verhalten des Reformers wiedergibt, kann durch den Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentell ermittelten Daten gemacht werden. Für den Vergleich werden die in vier verschiedenen Betriebspunkten im trockenen Gasstrom von Johnson Matthey experimentell ermittelten CO-Konzentrationen, Bild 4.11, sowie die aus den gemessenen Wasserstoffkonzentrationen berechneten bezogenen H₂-Ausbeuten, Bild 4.12, herangezogen.

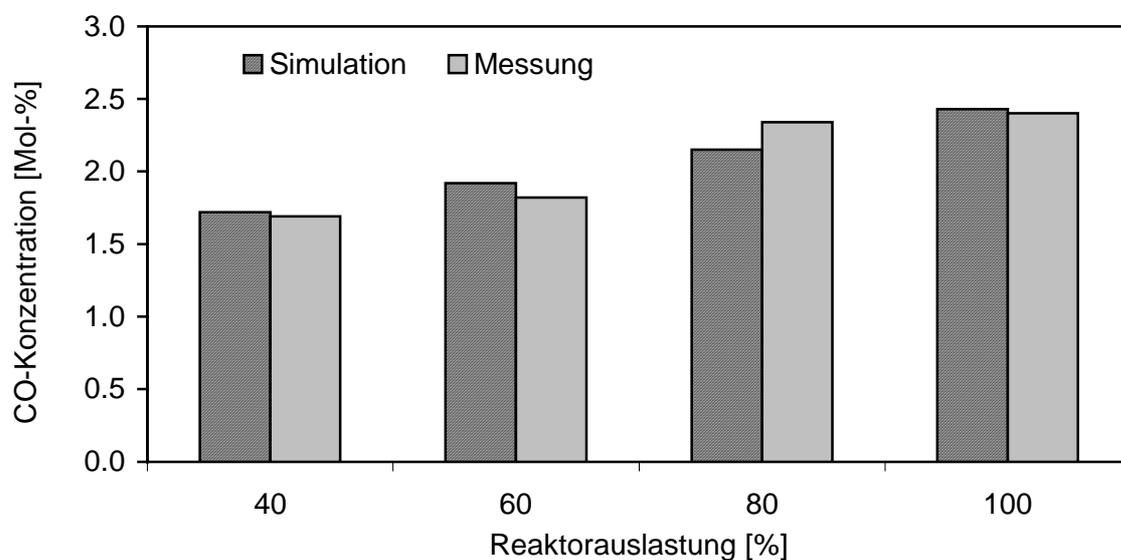


Bild 4.11: Vergleich von simulierten und gemessenen CO-Konzentrationen in verschiedenen Lastpunkten (100% \cong 20 kW Brennstoffzellenleistung)

Auf der Grundlage identischer Kraftstoffzusammensetzung im Zulauf ist eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung in den vier Betriebspunkten festzustellen. So beträgt die Abweichung der CO-Konzentration maximal 5% und die der H₂-Ausbeute sogar nur 3%. Unter Berücksichtigung von Meßungenauigkeiten sowie der vereinfachenden Modellannahmen im Kap. 4.1.1 fallen die Unterschiede äußerst gering aus. Die gute Übereinstimmung in den vier Lastpunkten läßt den Schluß zu, daß das reale Verhalten des HotSpot-Reformers durch das Modell mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben wird.

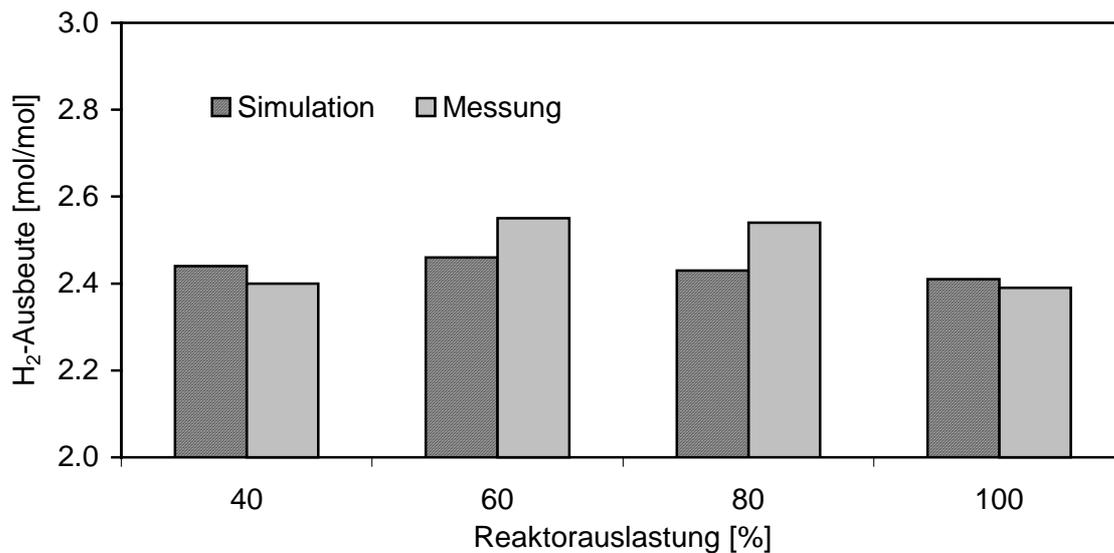


Bild 4.12: Vergleich von simulierten und gemessenen H₂-Ausbeuten in verschiedenen Lastpunkten

4.1.4 Kennfeld

Da eine Verknüpfung von PDEX und Matlab/Simulink nicht möglich ist, werden im folgenden alle stationären Simulationsergebnisse (Austrittskonzentrationen in Abhängigkeit der Zulaufbedingungen) in einem Kennfeld zusammengefaßt. Die zentrale Eingangsgröße dieses Kennfeldes ist die Methanolmenge. In Abhängigkeit dieses Eingangsparameters lassen sich unter Berücksichtigung der Simulations- und der Meßergebnisse die entsprechenden Luft- und Wasserzahlen für jeden Lastpunkt ableiten, wobei folgende Kriterien in jedem Lastpunkt zu erfüllen sind:

- Der Methanolumsatz muß annähernd vollständig sein (>98%).
- Die CO-Konzentration muß unterhalb von 2,5% liegen.

Weiterhin soll so wenig Wasser wie möglich eingesetzt werden, um den Verdampfungsaufwand gering zu halten. Aus diesen Forderungen heraus lassen sich unter Berücksichtigung der Simulationsergebnisse sowie den Vorgaben von Johnson Matthey entsprechende Luft- und Wasserzahlen in Abhängigkeit der Reaktorauslastung festlegen, Bild 4.13.

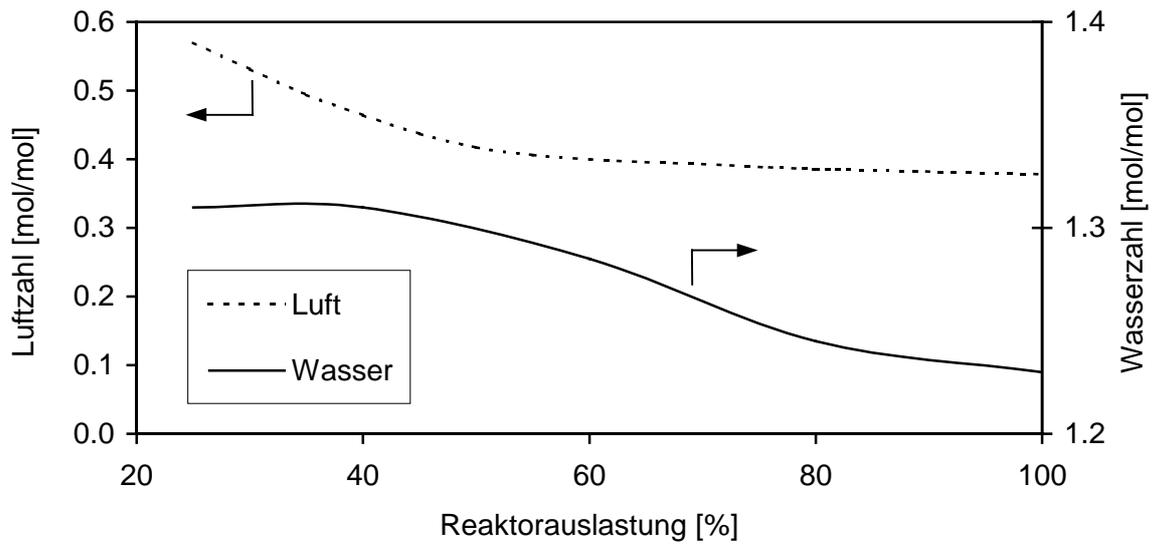


Bild 4.13: Luft- und Wasserzahlen in Abhängigkeit der prozentualen Reaktorauslastung

In Abhängigkeit der Kraftstoffzusammensetzung im Eintritt des Reformers sind im Kennfeld die Austrittskonzentrationen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methanol hinterlegt. Da sich die Konzentrationen von CO_2 , H_2O und N_2 über entsprechende C-, H- und O-Bilanzen berechnen lassen, sind diese Substanzen nicht explizit im Kennfeld enthalten. In Bild 4.14 ist neben der CO-Konzentration die bezogene H_2 -Ausbeute über der Reaktorauslastung aufgetragen.

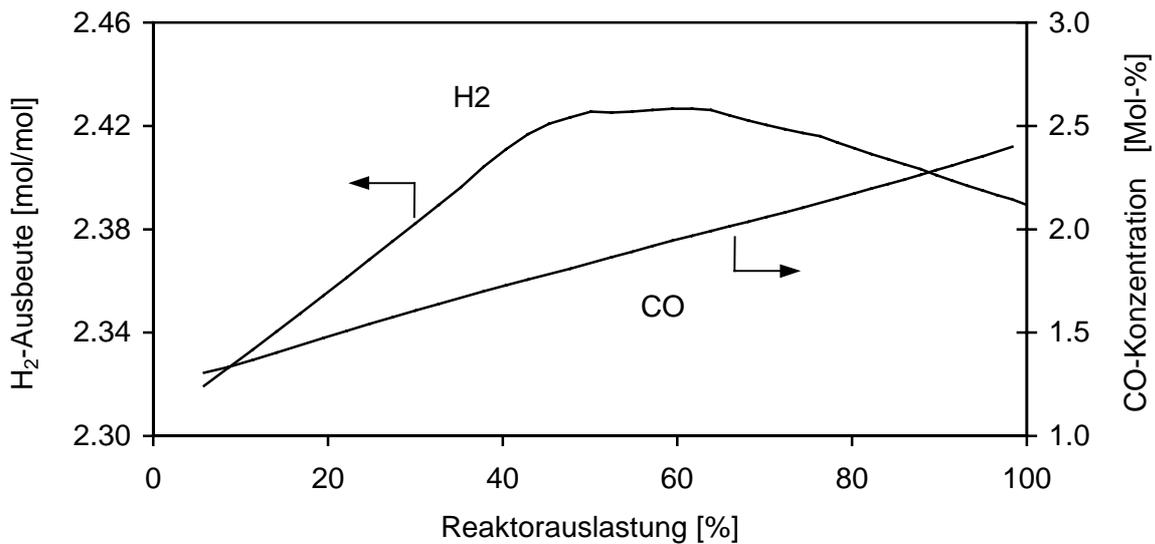


Bild 4.14: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der prozentualen Reaktorauslastung

Dieses Kennfeld macht deutlich, daß die CO-Konzentration kontinuierlich ansteigt, während die H₂-Ausbeute im mittleren Lastbereich ein Maximum durchläuft. Der Anstieg der CO-Konzentration und die Abnahme der H₂-Ausbeute im oberen Lastbereich ist auf die endliche Geschwindigkeit der Wassergas-Shift-Reaktion zurückzuführen, die verstärkt bei geringen Verweilzeiten zum Tragen kommt. Im Teillastbereich führt $\lambda_{\text{Luft}} > 0,5$ dazu, daß die Methanolumsetzung überwiegend durch die partielle Oxidation erfolgt und deshalb bezogen auf die eingesetzte Methanolmenge weniger Wasserstoff produziert wird. Bedingt durch die Proportionalität zwischen der H₂-Ausbeute und dem Wirkungsgrad weist auch dieser im mittleren Lastbereich bei einer Reaktorauslastung von etwa 60% ein Maximum auf, Bild 4.15.

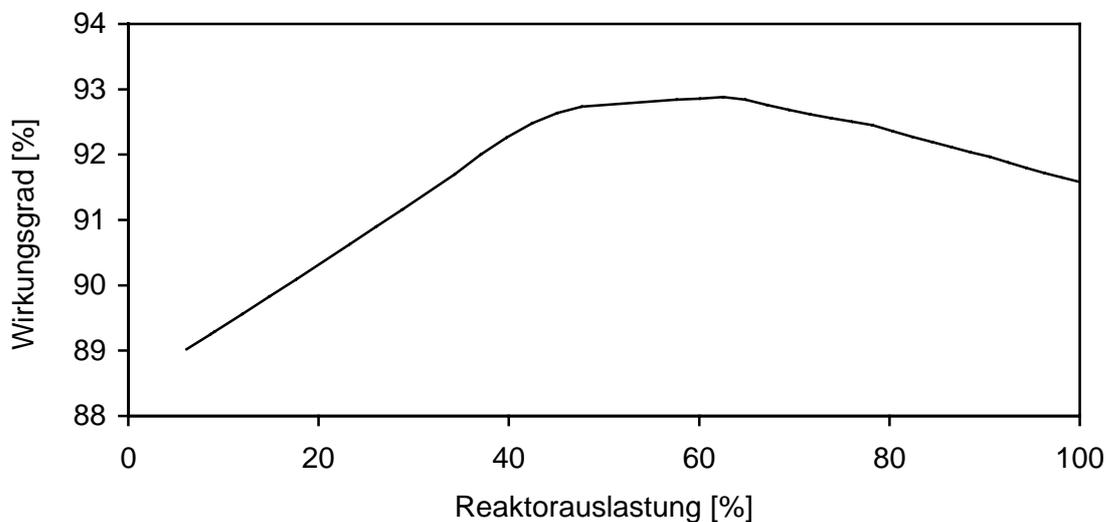


Bild 4.15: Wirkungsgrad des Reformers in Abhängigkeit der prozentualen Reaktorauslastung

4.1.5 Lastwechselerhalten

Neben den stationären Betriebspunkten ist weiterhin von Interesse, wie sich die Konzentrationen im Austritt des Reformers bei einem Lastwechsel verändern. Die Art des Lastwechsels ist durch die Betriebscharakteristik des Kompressors festgelegt, dessen Luftdurchsatz aus Gründen der Regelung nicht sprunghaft, sondern in Form einer Rampe erhöht wird. Deshalb muß die Zufuhr des flüssigen Kraftstoffs analog dem Luftdurchsatz erfolgen, denn nur so ist die Forderung nach annähernd konstanten Betriebsbedingungen innerhalb des Reformers zu erfüllen. In Bild 4.16 ist der zeitliche Verlauf der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration im Austritt des Reformers bei einem rampenförmigen Lastwechsel von 12 auf 20 kW dargestellt.

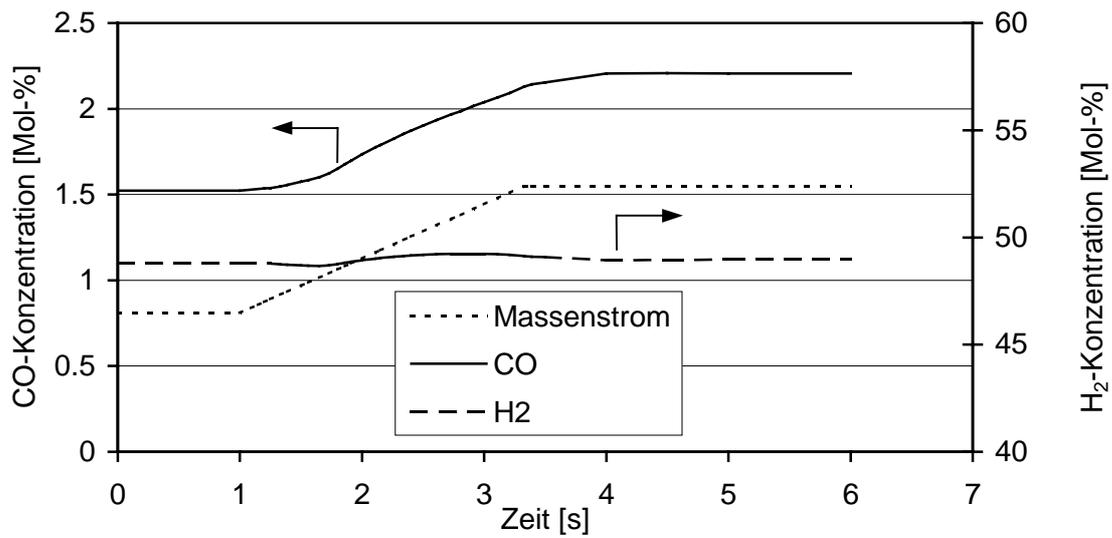


Bild 4.16: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen im Austritt des Reformers bei einem rampenförmigen Lastwechsel von 12 auf 20 kW

Es wird deutlich, daß sich bei dieser Art des Lastwechsels die CO-Konzentration mit geringer Verzögerung analog der zeitlichen Veränderung der Durchflußrate verhält und sich die Wasserstoffkonzentration zeitlich nur geringfügig verändert. Die gleichen Tendenzen sind auch beim rampenförmigen Lastwechsel von 20 auf 12 kW zu erkennen, Bild 4.17. Auch hier treten keinerlei Konzentrationsspitzen hinsichtlich Wasserstoff oder Kohlenmonoxid auf.

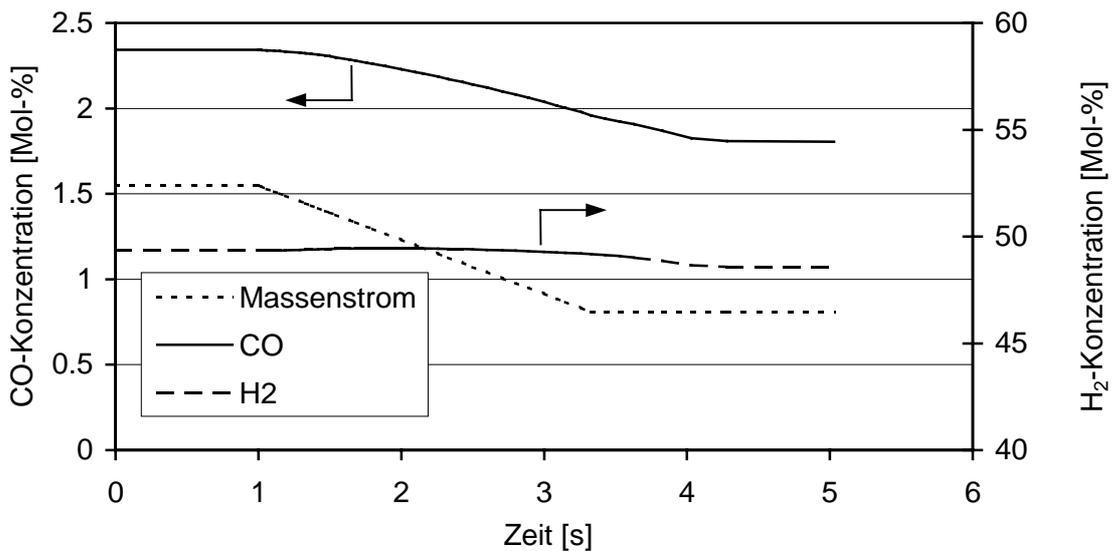


Bild 4.17: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen im Austritt des Reformers bei einem rampenförmigen Lastwechsel von 20 auf 12 kW

Da bei allen anderen Lastwechseln das Zeitverhalten qualitativ ähnlich ist, lassen diese Simulationsergebnisse unter der Annahme eines störungsfreien Betriebs und Vernachlässigung von Druckschwankungen folgende Schlüsse zu:

- Rampenförmige Lastwechsel verursachen keine Konzentrationsspitzen von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid.
- CO- und H₂-Konzentration folgen der Veränderung des Massenstroms annähernd proportional mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung, die in Form eines Totzeitgliedes im Modell des Brennstoffzellensystems berücksichtigt wird.

Die hohe Dynamik des Reformers ist, wie in Kap. 3.2 näher erläutert, im wesentlichen auf die intern durch die Partielle Oxidation erzeugte Energie zurückzuführen. Zusätzlich wirkt sich bei Lastwechseln aber auch die hohe thermische Masse der Reformerblöcke positiv auf die Dynamik aus, weil hierdurch eine gewisse Speicherwirkung erzielt wird.

4.2 Gasaufbereitung durch Selektive Oxidation

Bei der von JM konzipierten vierstufigen Gasaufbereitung handelt es sich um einen Prototyp, über dessen inneren Aufbau und Funktionsweise aus Gründen der Geheimhaltung nur unzureichende Informationen zu beziehen waren. Aus diesem Grund ist eine mathematische Modellierung dieser Komponente unmöglich. Gleichzeitig wurden, bedingt durch einen relativ engen Terminplan im CAPRI-Projekt, die Stufen nicht separat, sondern als komplette Einheit getestet. Lediglich bei einer Reaktorauslastung von 80% sind die jeweiligen CO-Konzentrationen zwischen den einzelnen Stufen gemessen worden. In allen anderen Betriebspunkten wurde die Luftdosierung vor jeder Stufe so eingestellt, daß die CO-Konzentration im Austritt der vierten Stufe unabhängig vom Lastpunkt unterhalb 20ppm liegt.

Auf Grundlage der Ergebnisse bei einer Reaktorauslastung von 80% und den experimentell ermittelten Luftmengen in weiteren Betriebspunkten werden in diesem Kapitel Abschätzungen über den Umsatz von Kohlenmonoxid und den H₂-Verlust der verschiedenen Stufen gemacht, entsprechende Kennzahlen abgeleitet und daraus unter Berücksichtigung der Lastabhängigkeit ein Kennfeld erstellt. Hieraus können letztendlich mit Hilfe von Energiebilanzen Aussagen über die zur exakten Temperaturführung einzuspritzenden Wassermengen vor jeder einzelnen Stufe gemacht werden.

4.2.1 Experimentelle Daten und Leistungszahlen der Selektiven Oxidation

Von Johnson Matthey wurden die CO-Konzentrationen im Eintritt jeder einzelnen Stufe mit den entsprechenden Luftmengen in einem Lastpunkt experimentell ermittelt. Basierend auf den in Tabelle 4.1 dargestellten Meßergebnissen, lassen sich zur qualitativen Bewertung relevante Größen ableiten.

		Stufe				Gesamt
		I	II	III	IV	
x _{CO}	[Mol-%]	2,1	0,9	0,25	400 ppm	./.
λ _{Luft}	[-]	1,1	2,1	4	4,8	2,7

Tabelle 4.1: Leistungsdaten der einzelnen Stufen und der gesamten Selektiven Oxidation bei einer Reaktorauslastung von 80%

Für jede einzelne Stufe wurde von Johnson Matthey in Abhängigkeit der Last eine optimale Luftzahl spezifiziert, die als stöchiometrisches Verhältnis der eingesetzten Menge an Sauerstoff zu der Menge an umzusetzendem Kohlenmonoxid definiert ist,

$$\lambda_i = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2,i}}{\dot{n}_{\text{CO},i}} \cdot 2 \quad (4.19)$$

wobei der Faktor 0,5 in (4.19) durch die Stöchiometrie gemäß (3.19) zustande kommt. Es wird deutlich, daß die Luftzahl in der ersten Stufe ($\lambda_{\text{Luft}} = 1,1$) am niedrigsten ist und kontinuierlich zunimmt. Mit Hilfe der Luftzahl und der CO-Konzentration im Ein- und Austritt der einzelnen Stufen lassen sich die Umsätze an Kohlenmonoxid ermitteln.

$$U_{\text{CO},i} = \frac{\Delta \dot{n}_{\text{CO},i}}{\dot{n}_{\text{CO},\text{ges}}} \cdot 100 \quad (4.20)$$

Unter der Voraussetzung, daß der in jeder Stufe zugeführte Sauerstoff vollständig abreagiert, kommt es zwangsläufig bei $\lambda_{\text{Luft}} > 1$ zu Verlusten an Wasserstoff. Diese Verluste werden in der Selektivität hinsichtlich Kohlenmonoxid erfaßt:

$$S_{\text{CO},i} = \frac{\Delta \dot{n}_{\text{CO},i}}{\Delta \dot{n}_{\text{CO},i} + \Delta \dot{n}_{\text{H}_2,i}} \cdot 100 \quad (4.21)$$

Analog zu den anderen Komponenten des Brennstoffzellensystems wird an dieser Stelle zusätzlich der Wirkungsgrad der Gasaufbereitung eingeführt, der das Verhältnis von umgesetztem Wasserstoff zur gesamten Menge an Wasserstoff im Eintritt jeder Stufe i wiedergibt.

$$\eta_i = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,i} - \Delta \dot{n}_{\text{H}_2,i}}{\dot{n}_{\text{H}_2,i}} \cdot 100 \quad (4.22)$$

4.2.2 Kennfeld der Selektiven Oxidation

Auf Grundlage der in Tabelle 4.1 dargestellten Meßergebnisse lassen sich die im vorherigen Kapitel abgeleiteten Kennzahlen jeder einzelnen Stufe ermitteln. Während in den ersten Stufen prinzipiell die Grobreinigung erfolgt, dient die vierte Stufe ausschließlich der Feinreinigung. Aus diesem Grund wird in der ersten Stufe mit 55% auch der höchste Umsatz erzielt, Bild 4.18, der dann kontinuierlich bis auf etwa 2,5% in der vierten Stufe abfällt.

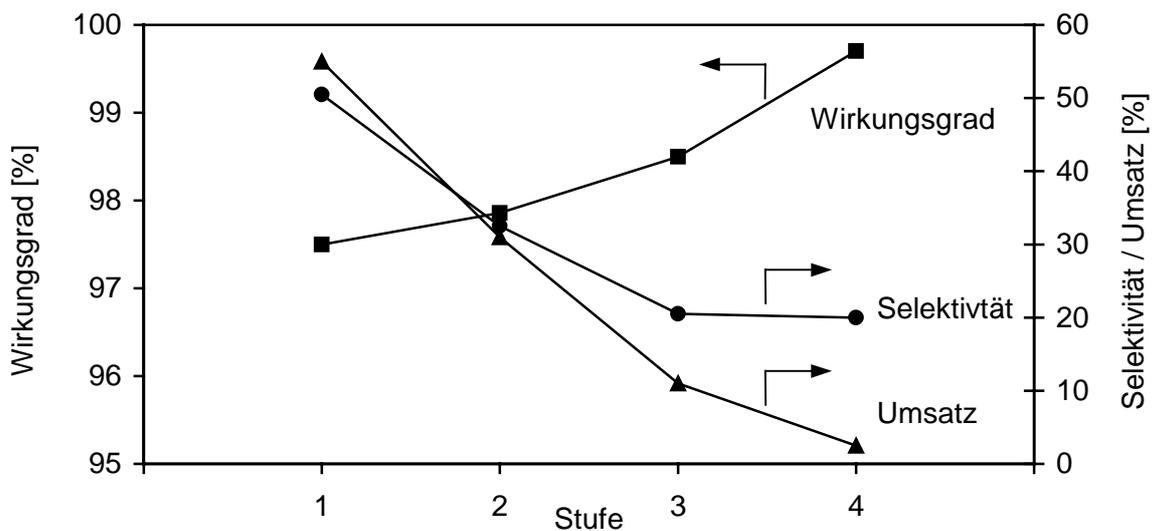


Bild 4.18: Kennfeld der Stufen der Selektiven Oxidation bei einer Reaktorauslastung von 80%

Eine ähnliche Tendenz ist bei der Selektivität zu verzeichnen, die in der ersten Stufe mit 51% relativ hoch ist, Bild 4.18, jedoch nach hinten hin kontinuierlich abnimmt und in der dritten und vierten Stufe nur noch bei etwa 20% liegt. Dieser Zusammenhang ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die Selektivität mit abnehmender CO-Konzentration immer geringer wird [41] und dementsprechend mehr Wasserstoff umgesetzt wird. Da die absoluten Umsätze gerade in der letzten Stufe jedoch äußerst gering ausfallen, halten sich hier trotz der geringen Selektivität die Verluste an Wasserstoff in Grenzen. Aus diesem Grund ist der Verlauf des Wirkungsgrades dem der Selektivität und des Umsatzes entgegengesetzt und erreicht in der vierten Stufe mit etwa 99,5% seinen Maximalwert. Durch Kenntnis der Luftzahlen in weiteren Betriebspunkten ist es möglich, Aussagen über die Selektivität und somit auch den Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Reaktorauslastung zu machen. Aufgrund der fehlenden experimentellen Daten der einzelnen Stufen ist in Bild 4.19 die Lastabhängigkeit dieser Größen, bezogen auf die gesamte Selektive Oxidation, graphisch dargestellt.

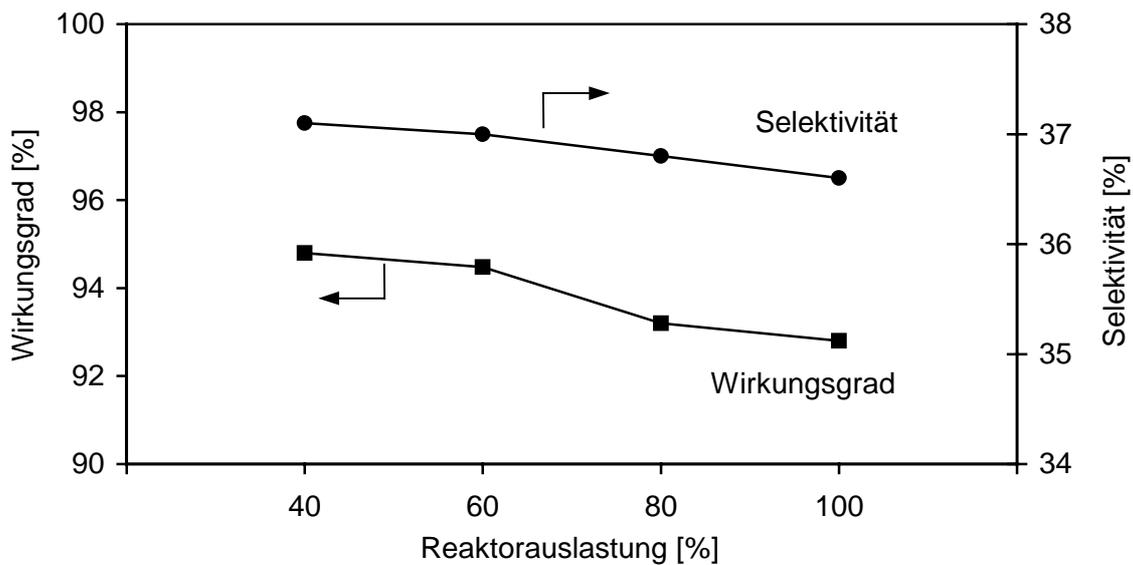


Bild 4.19: Selektivität und Wirkungsgrad der Selektiven Oxidation in Abhängigkeit der Reaktorauslastung

Sowohl die Selektivität als auch der Wirkungsgrad nehmen mit steigendem Durchsatz kontinuierlich ab, was vor allem durch die höhere CO-Konzentration im oberen Lastbereich zu begründen ist. Da mehr Kohlenmonoxid umzusetzen ist, erhöhen sich automatisch die H₂-Umsätze und es kommt zu einer Verringerung des Wirkungsgrades. Gleichzeitig haben die höheren Umsätze aufgrund der Exothermie einen Anstieg der Reaktortemperatur zur Folge, was letztendlich zu einem Selektivitätsverlust führt. Dieser Selektivitätsverlust kann zwar nicht verhindert, aber durch eine exakte Temperaturführung zwischen den Stufen zumindest minimiert werden. Aus diesem Grund müssen die in Tabelle 4.2 dargestellten Eintrittstemperaturen durch entsprechende Einspritzung von Wasser möglichst genau eingestellt werden. Die Tatsache, daß die von JM definierten Eintrittstemperaturen von der ersten bis zur vierten Stufe kontinuierlich abnehmen, deutet darauf hin, daß die Zusammensetzung des Katalysators in jeder Stufe unterschiedlich ist.

		Stufe			
		I	II	III	IV
T _{Gas,ein}	[°C]	170	140	130	110

Tabelle 4.2: Definierte Eintrittstemperaturen in die vier Stufen der Selektiven Oxidation

Durch Kenntnis der Umsätze von Kohlenmonoxid und Wasserstoff läßt sich über C-, O- und H- Bilanzen die Zusammensetzung des Gasgemisches nach der Stufe i bestimmen. Zusätzlich kann über eine Energiebilanz unter Vernachlässigung der Wärmeabfuhr an die Umgebung die durch die Exothermie der Reaktionen (3.19) und (3.20) verursachte adiabate Temperaturerhöhung dieser Stufe berechnet werden:

$$\Delta T_{ad,i} = \frac{\Delta \dot{n}_{H_2,i} \cdot H_{P,H_2} + \Delta \dot{n}_{CO,i} \cdot H_{P,CO}}{\dot{n}_{G,i} \cdot cp_{G,i}} \quad (4.23)$$

Die Kühlung des Gasgemisches auf die von JM definierte Eintrittstemperatur, Tabelle 4.2, wird durch die Verdampfung des zudosierten Wassers vor jeder Stufe realisiert. Mit Hilfe einer vereinfachten Energiebilanz kann über die Gasaustrittstemperatur $T_{i,aus}$ die definierte Eintrittstemperatur $T_{i+1,ein}$ der nächsten Stufe und der Verdampfungsenthalpie des Wassers Δh_v die erforderliche Wassermenge abgeschätzt werden:

$$\dot{n}_{H_2O,i} = \frac{\dot{n}_{G,i} \cdot cp_{G,i} \cdot (T_{i,aus} - T_{i+1,ein})}{\Delta h_{v,H_2O}} \quad (4.24)$$

In Kombination mit den Kennfeldern (vgl. Bild 4.18 und Bild 4.19) stellen diese Energiebilanzen das eigentliche Modell der Selektiven Oxidation dar, das im weiteren Verlauf der Arbeit in das Modell des Brennstoffzellensystems integriert werden soll. Neben der Gaszusammensetzung im Austritt der Selektiven Oxidation liefert das Modell gleichzeitig über den H_2 -Verlust den Wirkungsgrad dieser Einheit, der zur Beurteilung der Effizienz des Gesamtsystems von großer Bedeutung ist.

4.3 PEM-Brennstoffzelle

Für die Brennstoffzelle des CAPRI-Systems stehen lediglich zwei experimentell ermittelte Strom-/Spannungs-Kennlinien bei Drücken von 2,8 bzw. 3,0 bar zur Verfügung. Aus diesen Kennlinien läßt sich die Last- und tendentiell auch die Druckabhängigkeit der Zellspannung ermitteln, ohne daß der Einfluß von Temperatur und Gaszusammensetzung mitberücksichtigt wird. Aus diesem Grund wird im folgenden ein Modell erstellt, welches den variablen Betriebsbedingungen Rechnung trägt und mit Meßwerten abzugleichen ist.

4.3.1 Mathematische Modellbildung

Bedingt durch die hohe Dynamik der Brennstoffzelle, die viel dynamischer auf Lastwechsel reagiert als Pumpen, Ventile und andere Systemkomponenten, kann ihr Verhalten durch ein quasistationäres Modell beschrieben werden. Dieses eindimensionale Modell einer PEM-Brennstoffzelle (vgl. Bild 4.20) läßt sich modular aus den Teilbereichen Diffusionsschicht, katalytische Reaktionsschicht und protonenleitende Polymer-Membran erstellen,

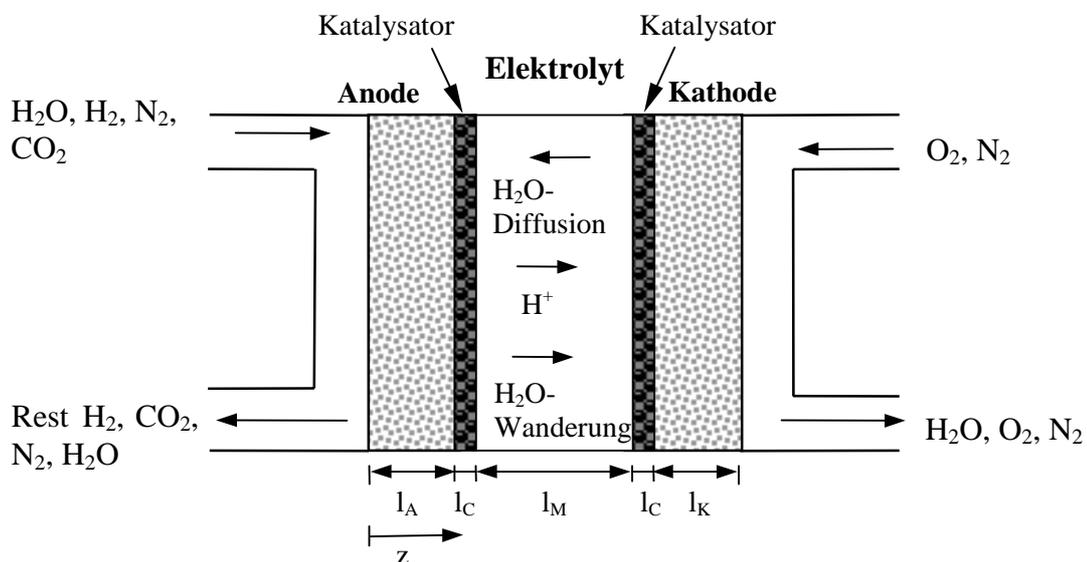


Bild 4.20: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle [55]

wobei folgende vereinfachende Modellannahmen getroffen werden:

- konstante Temperatur innerhalb der gesamten Zelle
- ideal homogenes Gasgemisch
- konstanter Druck in den Gaskanälen innerhalb einer Zelle
- eindimensionale Betrachtung des Transports von Stoffströmen und Ladung

Die Reaktionspartner an Anode (Wasserstoff) und Kathode (Sauerstoff) gelangen durch die in Bipolarplatten eingearbeiteten Gaskanäle in die Zelle, werden in der porösen Diffusionsschicht fein verteilt und anschließend zu den katalytisch aktiven Stellen transportiert. Bedingt durch den Verbrauch der Reaktionspartner an den Elektroden, verändern sich deren Konzentrationen bzw. Partialdrücke entlang der Gaskanäle. In Abhängigkeit der Luftzahl λ_{BZ} und den Konzentrationen im Eintritt der Kathode kann der O_2 -Partialdruck im Austritt bestimmt werden:

$$p_{O_2,aus} = \frac{x_{O_2,ein} \cdot \left(1 - \frac{1}{\lambda_{BZ}}\right)}{x_{O_2,ein} \cdot \left(1 - \frac{1}{\lambda_{BZ}}\right) + x_{N_2,ein}} \cdot p \quad (4.25)$$

Durch Hinzufügen der CO_2 -Konzentration und Ersetzen der Luftzahl durch den Wasserstoffausnutzungsgrad kann analog hierzu der H_2 -Partialdruck im Austritt der Anode ermittelt werden:

$$p_{H_2,aus} = \frac{x_{H_2,ein} (1 - \eta_{H_2})}{x_{H_2,ein} (1 - \eta_{H_2}) + x_{N_2,ein} + x_{H_2O,ein} + x_{CO_2,ein}} \cdot p \quad (4.26)$$

Um die entlang der Gaskanäle auftretenden Konzentrationsgradienten im Modell zu berücksichtigen, werden durch entsprechende Mittelwertbildung mittlere Partialdrücke für Wasserstoff [56]

$$p_{H_2}^{mittel} = \frac{p_{H_2,ein} + p_{H_2,aus}}{2} \quad (4.27)$$

und Sauerstoff eingeführt:

$$p_{O_2}^{mittel} = \frac{p_{O_2,ein} + p_{O_2,aus}}{2} \quad (4.28)$$

Der Transport der Reaktionspartner durch das poröse Diffusionsmedium an die katalytische Reaktionsschicht kann als molekulare Diffusion in einem Mehrkomponenten-Gasgemisch [57] durch die *Stefan-Maxwell-Gleichung* [58] beschrieben werden:

$$\frac{dx_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \frac{\mathfrak{R}T}{pD_{ij}^{\text{eff}}} \cdot (x_i N_j - x_j N_i) \quad (4.29)$$

Unter der Voraussetzung isobarer und isothermer Bedingungen können die Differentialgleichungen für jede Komponente sowohl numerisch als auch analytisch gelöst werden. An den Elektroden/Membran-Grenzflächen ergeben sich somit eine Wasserstoffkonzentration von

$$x_{\text{H}_2}^{\text{Grenzfläche}} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{mittel}} - x_{\text{N}_2}^{\text{mittel}} \cdot \exp \left\{ \frac{\mathfrak{R} \cdot T \cdot i}{p \cdot 2 \cdot F \cdot D_{\text{N}_2, \text{H}_2}} \cdot l_A \right\} - x_{\text{CO}_2}^{\text{mittel}} \cdot \exp \left\{ \frac{\mathfrak{R} \cdot T \cdot i}{p \cdot 2 \cdot F \cdot D_{\text{CO}_2, \text{H}_2}} \cdot l_A \right\} \quad (4.30)$$

sowie eine O₂-Konzentration von

$$x_{\text{O}_2}^{\text{Grenzfläche}} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{mittel}} - x_{\text{N}_2}^{\text{mittel}} \cdot \exp \left\{ \frac{\mathfrak{R} \cdot T \cdot i}{p \cdot 4 \cdot F \cdot D_{\text{O}_2, \text{N}_2}} \cdot l_k \right\} \quad (4.31)$$

Eine Diffusionshemmung kann unter der Annahme eines dünnen Wasserfilms an den Elektroden vernachlässigt werden [56]. Somit befindet sich an der Oberfläche gelöstes Gas (O₂ bzw. H₂) im Gleichgewicht mit der Gasphase, so daß das *Henry-Gesetz* gilt:

$$c_i^* = \frac{p_i^{\text{Grenzfläche}}}{K_i(T)} \quad (4.32)$$

Somit ergeben sich mit den Henry-Konstanten [Perry] die jeweiligen Konzentrationen an der katalytischen Oberfläche:

$$c_{\text{H}_2}^* = \frac{p_{\text{H}_2}}{1,09 \cdot 10^6 \cdot \exp \left(\frac{77}{T} \right)} \quad (4.33)$$

$$c_{\text{O}_2}^* = \frac{p_{\text{O}_2}}{5,08 \cdot 10^6 \cdot \exp \left(\frac{-498}{T} \right)} \quad (4.34)$$

Durch Kenntnis der Konzentrationen bzw. Partialdrücke am Katalysator ist es möglich, das thermodynamische Potential, definiert durch die *Nernst'sche Gleichung*, zu bestimmen:

$$\Delta U_0 = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} + \frac{1}{n \cdot F} \int_{T_0}^T \Delta S dT + 2,3 \frac{\mathfrak{R} \cdot T}{n \cdot F} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (4.35)$$

Wie bereits angesprochen, treten sowohl an Anode als auch an Kathode aufgrund von Hemmungen durch Diffusion, Ladungsdurchtritt und vorgelagerte Reaktionen (z.B. Dissoziation) Verluste auf, aufgrund derer die tatsächliche Klemmenspannung ΔU_{KI} erheblich von der theoretisch zu erzielenden abweicht.

$$\Delta U_{\text{KI}} = \Delta U_0 - \sum \eta_{\text{D},i} - \eta_{\Omega} \quad (4.36)$$

Die Verluste $\eta_{\text{D},i}$ setzen sich aus den Anteilen der Reaktionen an Anode und Kathode zusammen, die durch die Kinetik der Elektrodenreaktionen bestimmt werden. Mit Hilfe der *Butler-Vollmer-Gleichung* [59] kann für jede Elektrode die Abhängigkeit der Durchtrittspolarisation $\eta_{\text{D},i}$ von der Stromdichte i , also die Lastabhängigkeit, beschrieben werden:

$$i = i_0 \cdot \exp \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \eta_{\text{D}} - \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \eta_{\text{D}} \right) \quad (4.37)$$

Von den Parametern, die in (4.37) enthalten und in Tabelle 4.3 spezifiziert sind, ist die Austauschstromdichte i_0 die zentrale Kenngröße der elektrochemischen Reaktion an Anode und Kathode. Die Austauschstromdichte macht eine Aussage über die Intensität des Ladungsaustausches an der Elektrodenoberfläche im Gleichgewicht und damit indirekt auch über die Geschwindigkeit der jeweiligen chemischen Reaktion.

	Parameter	Symbol	Wert	Quelle
Kathode	Austauschstromdichte	i_0^{ref}	10^{-6} A/cm^2	[47]
	Durchtrittsfaktor	α	0,25	[20]
	Referenzkonzentration	$c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$	$3,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$	[61]
	Aktivierungsenergie	E_A	73 kJ/mol	[62]
Anode	Austauschstromdichte	i_0^{ref}	$5,5 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$	[60]
	Durchtrittsfaktor	α	0,5	[20]
	Referenzkonzentration	$c_{\text{H}_2}^{\text{ref}}$	$1,91 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$	[61]
Konstanten	Faraday-Konstante	F	96487 As	[46]
	Allg. Gaskonstante	\mathfrak{R}	8,315 J/molK	[46]

Tabelle 4.3: Modellparameter für die Elektroden einer PEM-Brennstoffzelle

Die in der Literatur angegebenen Werte für Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden gelten strenggenommen nur bei einem Betrieb mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff unter Standardbedingungen ($T=25^\circ\text{C}$; $p=1\text{bar}$). In Anlehnung an [56, 61] läßt sich die kathodische Austauschstromdichte als temperatur-, konzentrations- und somit auch druckabhängige Größe angeben:

$$i_{0,\text{Kathode}} = i_{0,\text{Kathode}}^{\text{ref}} \cdot \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}} \right)^{0,5} \cdot \exp \left[- \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{ref}}} \right) \right] \quad (4.38)$$

Nach [60] ist in der anodische Austauschstromdichte bereits eine Temperatur von 80°C berücksichtigt, so daß in diesem Modell explizit nur eine Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration enthalten ist [61]:

$$i_{0,\text{Anode}} = i_{0,\text{Anode}}^{\text{ref}} \cdot \left(\frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2}^{\text{ref}}} \right)^{0,25} \quad (4.39)$$

Aus diesen Abhängigkeiten heraus wird bereits an dieser Stelle deutlich, daß sich die Reaktionsabläufe an beiden Elektroden durch Erhöhung der Temperatur sowie der Konzentrationen der Reaktionspartner beschleunigen lassen, was zwangsläufig zur Verringerung der Durchtrittsverluste führt. Ein zusätzlicher Spannungsabfall wird durch den elektrischen Widerstand des Elektrolyten bzw. der Membran (**Widerstandsverlust** η_{Ω}) verursacht und wird maßgeblich von der Ionenleitfähigkeit σ_M der Membran sowie ihrer Dicke l_M bestimmt [63].

$$\eta_{\Omega} = \frac{i}{\sigma_M} \cdot l_M \quad (4.40)$$

Wie bereits angedeutet, wird die Leitfähigkeit einer Polymer-Membran unter anderem durch ihren Wassergehalt bestimmt. Basierend auf der Wasseraktivität a_{H_2O} , gleichbedeutend mit der relativen Feuchte

$$a_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot \frac{p}{p_{S,H_2O}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{S,H_2O}} \quad (4.41)$$

kann nach Springer et al. [44] die Wasserkonzentration innerhalb der Membran mit Hilfe der folgenden empirischen Beziehung ermittelt werden:

$$c_{H_2O,M} = \frac{\rho_{M,trocken}}{M_{M,trocken}} \cdot (0,043 + 17,8 \cdot a_{H_2O} - 39,8 \cdot a_{H_2O}^2 + 36 \cdot a_{H_2O}^3) \quad (4.42)$$

Neben dem Wassergehalt hat die Betriebstemperatur der Zelle einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Leitfähigkeit σ_M der Membran, was durch die folgende Beziehung verdeutlicht wird [63]:

$$\sigma_M = \left(0,00514 \cdot \frac{M_{M,trocken}}{\rho_{M,trocken}} \cdot c_{H_2O,M} - 0,00326 \right) \cdot \exp \left\{ 1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_M} \right) \right\} \quad (4.43)$$

Aus den Gleichungen (4.40)-(4.43) wird deutlich, daß sich die Leitfähigkeit einer Membran durch die Erhöhung von Temperatur und Wasserkonzentration verbessern und somit die Widerstandsüberspannung verringern läßt. Der gleiche Effekt läßt sich durch die Verwendung möglichst dünner Membranen erzielen.

	Parameter	Symbol	Wert	Quelle
Membran	Dicke	l_M	0,13 mm	[63]
	Molekulargewicht der trockenen Membran	$M_{M,trocken}$	1100 g/mol	[63]
	Dichte der trockenen Membran	$\rho_{M,trocken}$	2 g/cm ³	[63]

Tabelle 4.4: Modellparameter für die Membran einer PEM-Brennstoffzelle

Mit Hilfe der Betriebs- und Modellparameter sowie den entsprechenden Modellgleichungen können zunächst die einzelnen lastabhängigen Spannungsverluste separat ermittelt werden. Durch Addition der verschiedenen Anteile gemäß (4.36) erhält man die an den Klemmen der Brennstoffzelle abzugreifende Spannung ΔU_{KI} . Diese weicht, wie aus Bild 4.21 zu ersehen, bereits im stromlosen Zustand erheblich vom Gleichgewichtspotential ab.

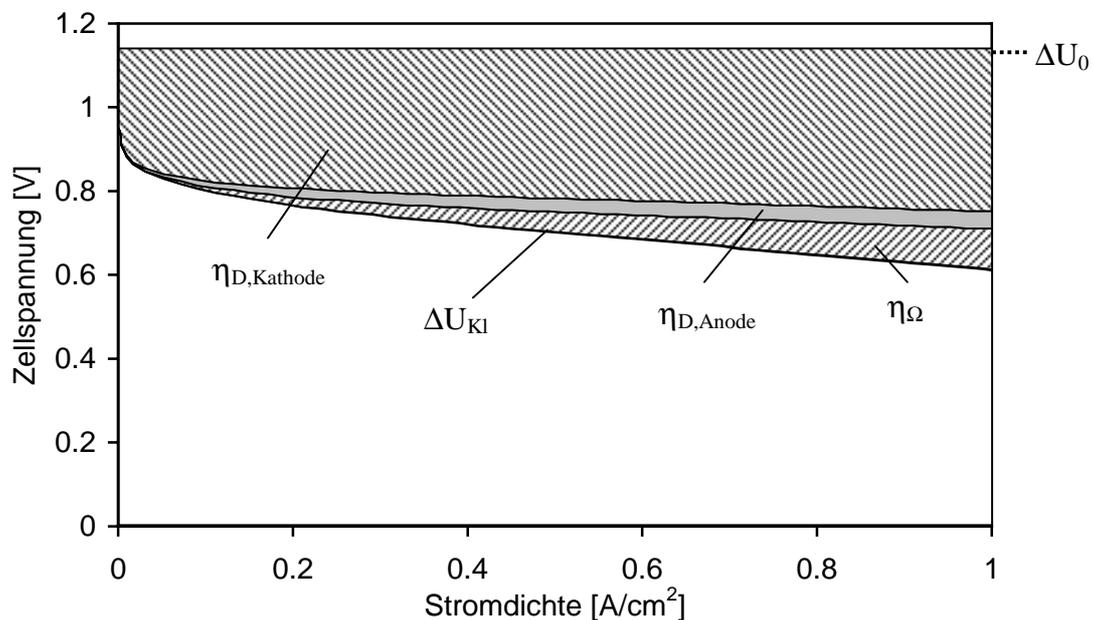


Bild 4.21: Strom-/Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle mit entsprechenden Potentialverlusten

Maßgeblich wird dies durch die relativ langsame und mit großen Verlusten behaftete Reaktion an der Sauerstoffelektrode verursacht, während sich der Einfluß der Anodenreaktion über den gesamten Lastbereich hinweg nur geringfügig bemerkbar macht. In Tabelle 4.5 sind die anteiligen Spannungsverluste von Anode, Kathode und Membran in Abhängigkeit der Stromdichte, also der elektrischen Last, aufgeführt.

anteiliger Potentialverlust	Stromdichte [A/cm^2]		
	0,1	0,5	1
$\eta_{\Omega} / \sum \eta_i$	2%	9%	17%
$\eta_{D,Kathode} / \sum \eta_i$	95%	84%	75%
$\eta_{D,Anode} / \sum \eta_i$	3%	7%	8%

Tabelle 4.5: Einfluß der Durchtritts- sowie der Widerstandsverluste auf den Spannungsverlust einer PEM-Brennstoffzelle

Es zeigt sich, daß im Bereich geringer Stromdichten von $0,1 \text{ A}/\text{cm}^2$ der Spannungsabfall der Zelle zu etwa 95% durch die chemische Umsetzung an der Kathode herbeigeführt wird und der Einfluß der Wasserstoffoxidation sowie der ohmschen Verluste der Membran nur unwesentlichen Einfluß haben. Eine Erhöhung der Last führt dazu, daß der Einfluß der Widerstandsüberspannung aufgrund ihrer Proportionalität zur Stromdichte zunimmt. Dennoch entstehen auch noch bei Vollast bzw. $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ in etwa 75% der Verluste an der Sauerstoffelektrode. Durch diese Aufschlüsselung der Spannungsverluste wird deutlich, daß sich die zukünftige Leistungssteigerung von PEM-Brennstoffzellen vor allem durch Weiterentwicklung der O_2 -Elektrode sowie der Membran realisieren läßt, während in einer Verbesserung der Wasserstoffelektrode kaum noch Potential steckt.

Neben einer Leistungssteigerung, die auf konstruktive Veränderungen zurückzuführen ist, besteht zusätzlich die Möglichkeit, Betriebsparameter gezielt zu variieren und somit die Leistung einer Brennstoffzelle zu optimieren. Diese Optimierung der Betriebsparameter setzt jedoch voraus, daß das reale Verhalten der Brennstoffzelle durch das Modell hinreichend genau wiedergegeben wird.

4.3.2 Simulation stationäres Betriebsverhalten

Wie aus den Modellgleichungen hervorgeht, wird der Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle wesentlich durch Druck, Temperatur und die Zusammensetzung der Reaktionsgase beeinflusst. Mit Hilfe der Simulation können diese Parameter gezielt variiert werden, um deren Einfluß auf die Leistung der Brennstoffzelle zu untersuchen.

Zusammensetzung der Reaktionsgase

Durch die Verwendung reiner Reaktionsgase kann die Leistung einer Brennstoffzelle im gesamten Lastbereich verbessert werden [20], was durch die simulierten Kennlinien bestätigt wird, Bild 4.22. Während sich die Klemmenspannung durch die Verwendung von reinem Wasserstoff um etwa 30 mV und durch reinen Sauerstoff sogar um 50 mV gegenüber dem Betrieb mit Luft und Reformatgas (0,62 V bei 1 A/cm²) steigern läßt, lassen sich beim H₂/O₂-Betrieb 0,7 V bei 1 A/cm² realisieren.

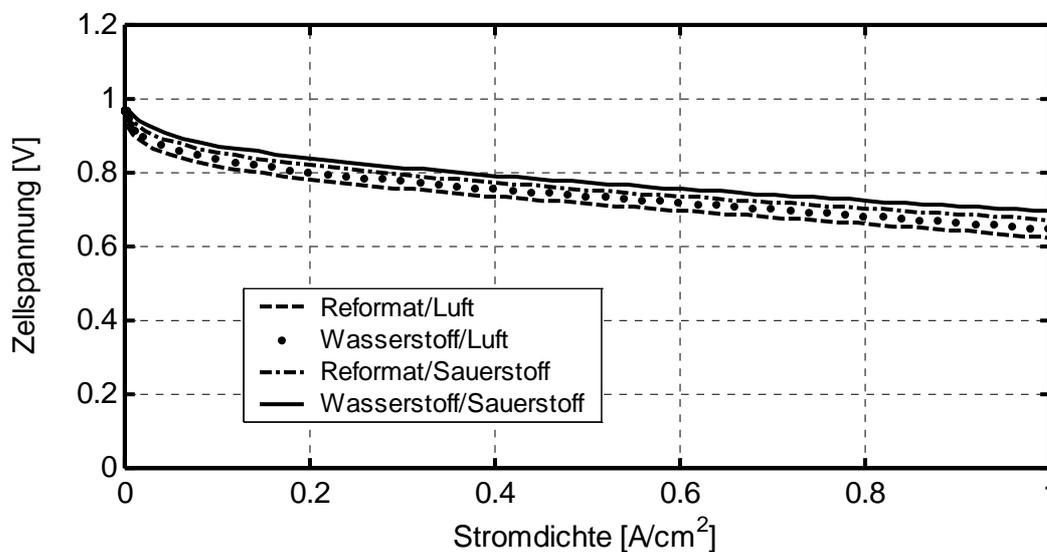


Bild 4.22: Einfluß der Zusammensetzung der Reaktionsgase auf simulierte Strom/Spannungs-Kennlinien einer PEM-Brennstoffzelle

Die Leistungssteigerung bei Verwendung reiner Gase ist grundsätzlich auf die Erhöhung der Partialdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff bzw. die sich hieraus ergebende Erhöhung ihrer Konzentrationen zurückzuführen. Auf der einen Seite wird die reversible Potentialdifferenz E_0 gemäß der *Nernstschen Gleichung* (4.13) erhöht, was einer Verbesserung der Thermodynamik

entspricht. Parallel dazu wird die Kinetik der Elektrodenreaktionen durch hohe Partialdrücke begünstigt, was zu höheren Austauschstromdichten an Kathode und Anode (vgl. (4.39)) und sinkenden Durchtrittsüberspannungen führt. Während eine Mitführung von reinem Wasserstoff im Kraftfahrzeug, bedingt durch Leistungsverbesserung, vereinfachte Systemkonfiguration und verbesserte Systemdynamik, gegenüber Reformersystemen zu rechtfertigen wäre, erscheint die Mitführung reinen Sauerstoffs aufgrund des eingeschränkten Platzangebotes in mobilen Anwendungen sowie unter Kosten- und Sicherheitsaspekten als wenig sinnvoll.

Betriebsdruck

Eine Erhöhung des Betriebsdrucks hat ähnliche Auswirkungen wie eine Erhöhung der Konzentration bzw. des Partialdrucks. Ein hoher Betriebsdruck führt aufgrund von Thermodynamik und Kinetik im gesamten Lastbereich generell zu einer höheren Zellspannung (vgl. Bild 4.23) bzw. einer höheren Leistung. Es wird jedoch auch deutlich, daß die Leistungssteigerung mit zunehmendem Druckverhältnis immer geringer ausfällt.

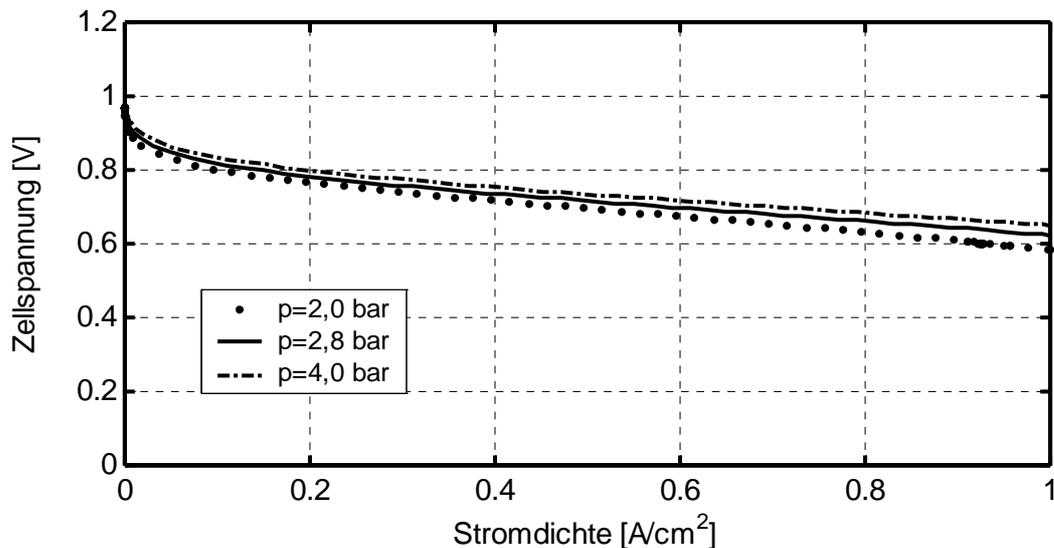


Bild 4.23: Einfluß des Betriebsdrucks auf den Verlauf simulierter Strom/Spannungskennlinien

Da gleichzeitig der energetische Aufwand zur Verdichtung der Reaktionsgase annähernd proportional zum Druckverhältnis ist, macht es keinen Sinn, den Betriebsdruck beliebig zu steigern. Daher muß bei der Auslegung eines Brennstoffzellensystems eine mögliche Leistungssteigerung der Brennstoffzelle stets dem zusätzlichen Kompressionsaufwand gegenübergestellt werden.

Betriebstemperatur

Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses wird deutlich, daß sich eine Veränderung der Betriebstemperatur im Bereich von 80-90°C nur geringfügig auf die Leistung der Brennstoffzelle auswirkt (vgl. Bild 4.24). Durch Temperaturerhöhung wird zwar der ohmsche Widerstand des Elektrolyten bzw. der Membran verringert und die Kinetik der Elektrodenreaktionen verbessert, gleichzeitig verringert sich aber aufgrund der Thermodynamik die reversible Zellspannung (vgl. (4.13)). Diese entgegengesetzten Effekte gleichen sich aus, wodurch der Einfluß der Betriebstemperatur auf die Leistung der Brennstoffzelle in dem relevanten Temperaturbereich zu vernachlässigen ist.

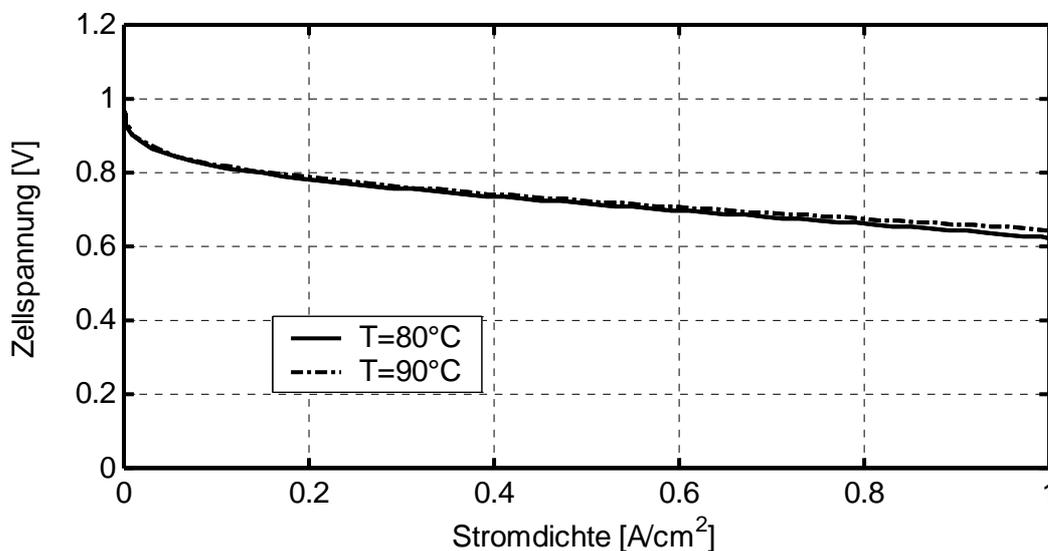


Bild 4.24: Einfluß der Betriebstemperatur auf den Verlauf simulierter Strom/Spannungs-Kennlinien

Grundsätzlich bietet eine hohe Betriebstemperatur aber den Vorteil, daß die Verlustwärme durch die größere Temperaturdifferenz besser an die Umgebung abgeführt werden kann. Ein Betrieb oberhalb von 90°C ist jedoch, bedingt durch die Temperaturbeständigkeit der Membran, nicht anzustreben, so daß PEM-Brennstoffzellen in der Regel im Bereich von 80-90°C betrieben werden.

4.3.3 Vergleich zwischen Simulation und Experiment

Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse, gleichbedeutend mit der Validierung des Brennstoffzellenmodells, können die am Brennstoffzellenstack experimentell ermittelten Daten herangezogen werden. Wie im Bild 4.25 zu sehen ist, stimmen bei den zugrunde gelegten Betriebsbedingungen die Ergebnisse aus Simulation und Experiment gut überein und gerade bei $I > 0,5 \text{ A/cm}^2$ sind die Unterschiede zu vernachlässigen. Über die Genauigkeit der Simulation im unteren Lastbereich ($I < 0,2 \text{ A/cm}^2$) kann zur Zeit keine Aussage gemacht werden, da bei geringen Stromdichten derzeit noch keine Meßwerte zur Verfügung stehen.

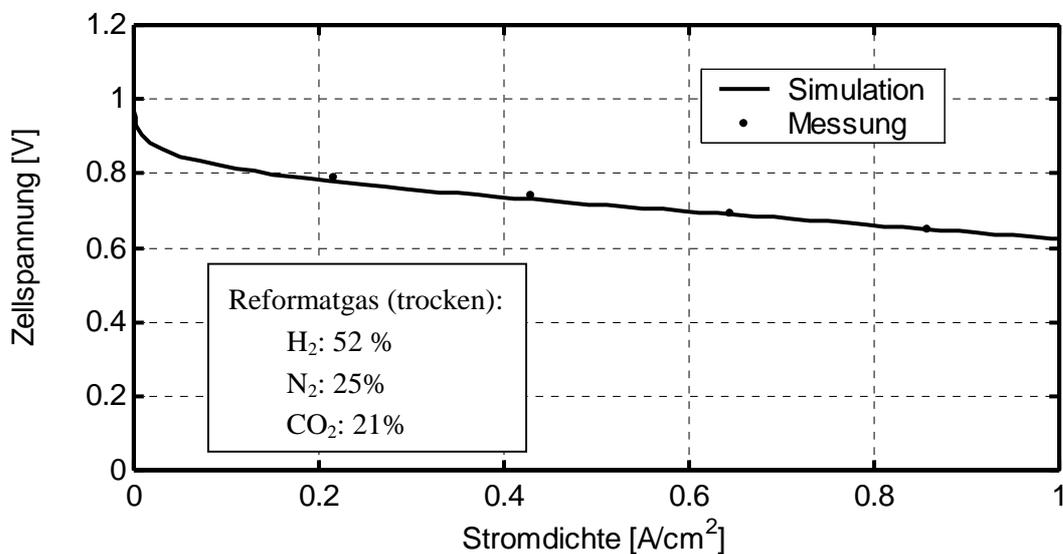


Bild 4.25: Gegenüberstellung errechneter und experimentell ermittelter Strom/Spannungskennlinien einer PEM-Brennstoffzelle bei 85°C und 2,8 bar beim Betrieb mit Luft ($\lambda_{\text{BZ}}=2$) und Reformatgas ($\eta_{\text{H}_2}=0,8$)

Im Rahmen des Projektes wurden zusätzlich Strom/Spannungskennlinien bei einem Betriebsdruck von 3 bar sowie einer Betriebstemperatur von 80°C aufgenommen, die gut mit den simulierten Kennlinien übereinstimmen. Da sich im Vergleich zu Literaturangaben [20] zumindest tendentiell auch eine ähnliche Übereinstimmung in bezug auf die Variation der Gaszusammensetzung ergibt, läßt dies den Schluß zu, daß das reale Verhalten der Brennstoffzelle durch das Modell gut wiedergegeben wird.

4.4 Katalytischer Brenner

Im Katalytischen Brenner erfolgt die katalytische Verbrennung des im Anodenabgas enthaltenen Restwasserstoffs und somit die Bereitstellung der thermische Energie zur Verdampfung des aus Methanol und Wasser bestehenden Kraftstoffgemisches. In diesem Kapitel soll deshalb untersucht werden, ob die im Katalytischen Brenner erzeugte Energie ausreicht, um das aus Methanol und Wasser bestehende Kraftstoffgemisch zu verdampfen, oder ob zusätzlich Methanol einzuspritzen ist. Dadurch, daß die Oxidation von Wasserstoff an Edelmetallkatalysatoren mit hoher Geschwindigkeit und nahezu vollständig erfolgt [48], kann in dem Modell dieser Systemkomponente auf kinetische Ansätze verzichtet werden. Somit beinhaltet das Modell lediglich eine Stoffbilanz, in der die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser



berücksichtigt wird, sowie eine Energiebilanz, durch die über die adiabate Temperaturerhöhung

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{\Delta \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{P,H}_2}}{\dot{n}_{\text{G}} \cdot c_{\text{pG}}} \quad (4.45)$$

die Gasaustrittstemperatur des Katalytischen Brenners ermittelt wird:

$$T_{\text{KB,aus}} = T_{\text{KB,ein}} + \Delta T_{\text{ad}} \quad (4.46)$$

Diese Temperatur ist wiederum identisch mit der Eintrittstemperatur in den Wärmetauscher der Reformier- und Verdampferinheit, in der sich das Gas abkühlt und dadurch wesentlich zur Verdampfung des Kraftstoffs beiträgt, Bild 4.26.

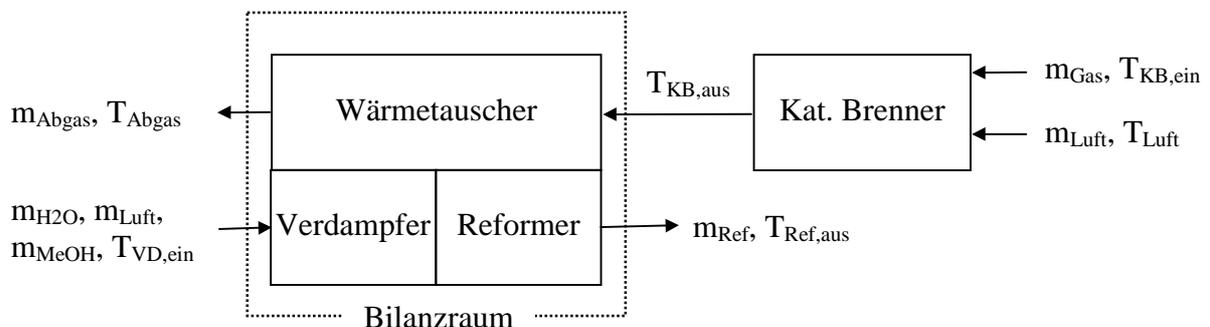


Bild 4.26: Bilanzraum der Reformier- und Verdampferinheit

Unter der Voraussetzung, daß die thermische Energie des Abgases vollständig an den Kraftstoff übertragen wird und keine Wärmeverluste an die Umgebung auftreten, kann über die Energiebilanz

$$\dot{Q}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{Q}_{\text{Luft}} + \dot{Q}_{\text{MeOH}} + \dot{Q}_{\text{KB,aus}} = \dot{Q}_{\text{Abgas}} + \dot{Q}_{\text{Ref,aus}} \quad (4.47)$$

durch entsprechende Umformung [64] die Abgastemperatur T_{Abgas} bestimmt werden:

$$T_{\text{Abgas}} = \frac{\dot{Q}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{Q}_{\text{Luft}} + \dot{Q}_{\text{MeOH}} + \dot{Q}_{\text{KB,aus}} - \dot{Q}_{\text{Ref,aus}}}{c_p \cdot \dot{m}_{\text{Abgas}}} + T_0 \quad (4.48)$$

Bei der Bilanzierung wird eine Eintrittstemperatur des Kraftstoffes $T_{\text{VD,ein}}$ von 20°C , eine konstante Austrittstemperatur des Reformatgases $T_{\text{Ref,aus}}$ von 170°C sowie eine lastabhängige Kraftstoffzusammensetzung gemäß Kap. 4.1.4 zugrunde gelegt, wodurch die Abgastemperatur T_{Abgas} in (4.48) die einzige Unbekannte darstellt. Diese Temperatur sollte im Bereich von $200\text{-}400^\circ\text{C}$ liegen, da sonst unter Umständen die Qualität des Reformatgases beeinträchtigt wird. Während eine geringere Austrittstemperatur ein Indiz dafür ist, daß im Abgas nicht ausreichend Energie enthalten ist, um eine vollständige Verdampfung des Kraftstoffgemisches sicherzustellen, kann eine zu hohe Austrittstemperatur zur Überhitzung oder im Extremfall zum Durchbrennen des Reaktors führen, weil entweder zuviel Energie im Abgas enthalten ist oder aufgrund einer Betriebsstörung der Wärmeaustausch im Verdampfer behindert wird. Im idealen Betrieb liegt die Abgastemperatur jedoch in allen Betriebspunkten im Bereich von $210\text{-}350^\circ\text{C}$, Bild 4.27.

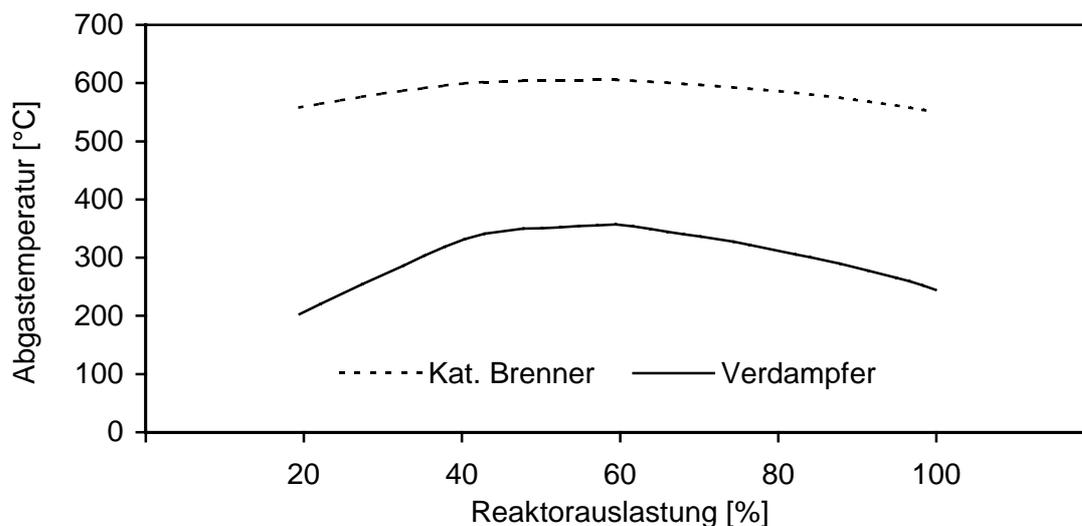


Bild 4.27: Abgastemperaturen aus Katalytischem Brenner und Verdampfer in Abhängigkeit der Reaktorauslastung

Allerdings stellen sich sowohl im unteren als auch im oberen Lastbereich deutlich geringere Abgastemperaturen als bei einer 60%igen Reaktorauslastung ein, wo ein Maximalwert von 360°C erreicht wird. Zurückzuführen ist dies auf die Abgastemperatur des Katalytischen Brenners, die mit maximal 600°C zwar deutlich höher ausfällt, aber qualitativ weitgehend übereinstimmt. Im wesentlichen wird diese durch die Gaszusammensetzung bzw. die H₂-Konzentration bestimmt, die mit 13,5 Mol-%, bezogen auf den feuchten Gasstrom, ebenfalls im mittleren Lastbereich ihren Maximalwert erreicht und sowohl im unteren als auch im oberen Lastbereich mit 11,5 Mol-% deutlich geringer ausfällt, Bild 4.28.

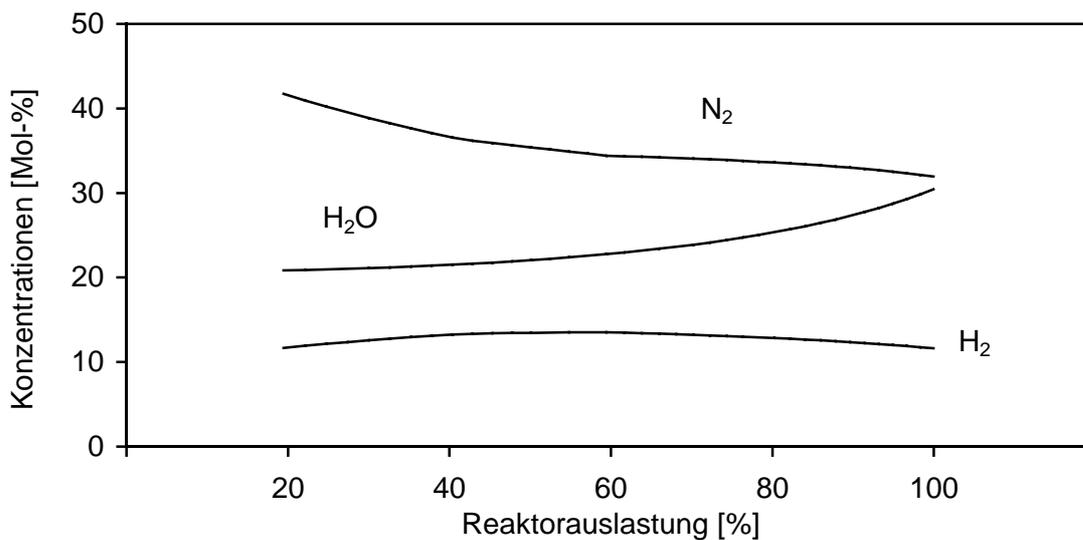


Bild 4.28: Gaszusammensetzung im Eintritt des Katalytischen Brenners in Abhängigkeit der Reaktorauslastung

Im unteren Lastbereich ist die geringe H₂-Konzentration auf die hohen Luftzahlen im Reformier und die daraus resultierende Verdünnung des Reformatgases mit Stickstoff zurückzuführen. Gleichzeitig werden hier auch höhere Wasserzahlen gefahren, so daß anteilig auch mehr Energie zur Verdampfung des Wassers bereitgestellt werden muß. Bei Maximallast macht sich hingegen der hohe Druckverlust der Brennstoffzelle von 0,8bar bemerkbar, wodurch sich die Aufnahmefähigkeit für Wasserdampf im Abgas der Brennstoffzelle erhöht und dementsprechend durch Wasser ebenfalls ein Verdünnungseffekt herbeigeführt wird. Diese Verdünnungseffekte führen dazu, daß entsprechend (4.45) die Temperaturerhöhung der exothermen Reaktionen im Katalytischen Brenner deutlich geringer ausfällt und somit nicht nur dessen Temperatur, sondern auch die des Abgases deutlich abnimmt.

Diese Untersuchung zeigt, daß sich die Gasaustrittstemperatur des Verdampfers in allen Betriebspunkten in dem angestrebten Temperaturbereich befindet und somit die im Katalytischen Brenner erzeugte Energie ausreicht, um das Kraftstoffgemisch zu verdampfen. Allerdings können bereits Wärmeverluste, geringfügig höhere Wasser- und Luftzahlen im Reformier sowie eine H₂O-Sättigung des Anodenabgases bei gleichzeitig geringen Betriebsdrücken dazu führen, daß diese Energie den Bedarf nicht mehr deckt. Aus diesem Grund sollten diese Einflußfaktoren experimentell überprüft werden. Da im Normalbetrieb aber unter idealen Betriebsbedingungen keine zusätzliche Einspritzung von Methanol in den Katalytischen Brenner erforderlich ist, wird im weiteren Verlauf der Arbeit das Verhalten dieser Komponente nicht weiter untersucht.

4.5 Luftversorgung

Kompressions- und Expansionsvorgänge in Verdrängermaschinen sind grundsätzlich mit Verlusten behaftet, so daß sich die eingebrachte elektrische Energie nicht vollständig zur Verdichtung bzw. im Falle der Expansion die Gasenthalpie nicht vollständig in elektrische Energie umwandeln läßt. Ursache hierfür sind mechanische Reibungs-, Drossel- und Leckageverluste, die sowohl von der Drehzahl des Kompressors/Expanders als auch vom Kompressionsverhältnis abhängen. In einem dreidimensionalen Kennfeld sollen diese Verluste in Form eines Wirkungsgrades η als Funktion des Druckverhältnisses Π und der Drehzahl n zusammengefaßt werden.

Da im Experiment lediglich die Leistungsaufnahme der gesamten Luftversorgung ermittelt wurde, kann keine Aussage darüber gemacht werden, welchen Einfluß die zwei Verdichterstufen und der Expander auf die Leistungsaufnahme der gesamten Einheit haben. Aus diesem Grund kann in diesem Kapitel lediglich das vereinfachte Modell eines Kompressors mit nur einer Stufe ohne Energierückgewinnung erstellt werden. Unter der Voraussetzung, daß beide Verdichterstufen und der Expander weitgehend identische Abhängigkeiten vom Druckverhältnis und der Drehzahl aufweisen, erscheint diese Vereinfachung durchaus gerechtfertigt.

4.5.1 Modellbildung

Auf der Grundlage von Meßwerten bei drei verschiedenen Drehzahlen und jeweils zwei Druckverhältnissen kann unter der Voraussetzung, daß zwischen der Drehzahl und dem Luftdurchsatz ein linearer Zusammenhang besteht, ein komplettes Kennfeld erstellt werden. Hierfür wird zunächst mit Hilfe der isentropen Temperaturerhöhung ΔT_{is}

$$\Delta T_{is} = \left(\left(\frac{p}{p_{ein}} \right)^{\left(\frac{\kappa-1}{\kappa} \right)} - 1 \right) \cdot T_{ein} \quad (4.49)$$

entsprechend der Vorgehensweise bei Verdrängerkraftmaschinen die isentrope Leistungszahl Λ_{is}

$$\Lambda_{is} = \frac{c_{p,L} \cdot M_L \cdot \Delta T_{is}}{\mathfrak{R} \cdot T_{ein}} \quad (4.50)$$

ermittelt [65]. Diese dimensionslose Kennzahl ist lediglich von der Ansaugtemperatur, dem Druckverhältnis und stoffspezifischen Größen abhängig und beschreibt das Verhalten einer idealen, verlust- und leakagefreien Verdrängermaschine. Dagegen wird das reale Verhalten durch die elektrische Leistungszahl $\Lambda_{\text{elektrisch}}$

$$\Lambda_{\text{elektrisch}} = \frac{P_{\text{elektrisch}} \cdot M_L}{\dot{m}_L \cdot \mathcal{R} \cdot T_{\text{ein}}} \quad (4.51)$$

wiedergegeben. Durch Kenntnis zweier Arbeitspunkte kann diese verlustbeschreibende Leistungszahl durch eine Gerade im Betriebsdiagramm über dem Druckverhältnis Π dargestellt werden [66].

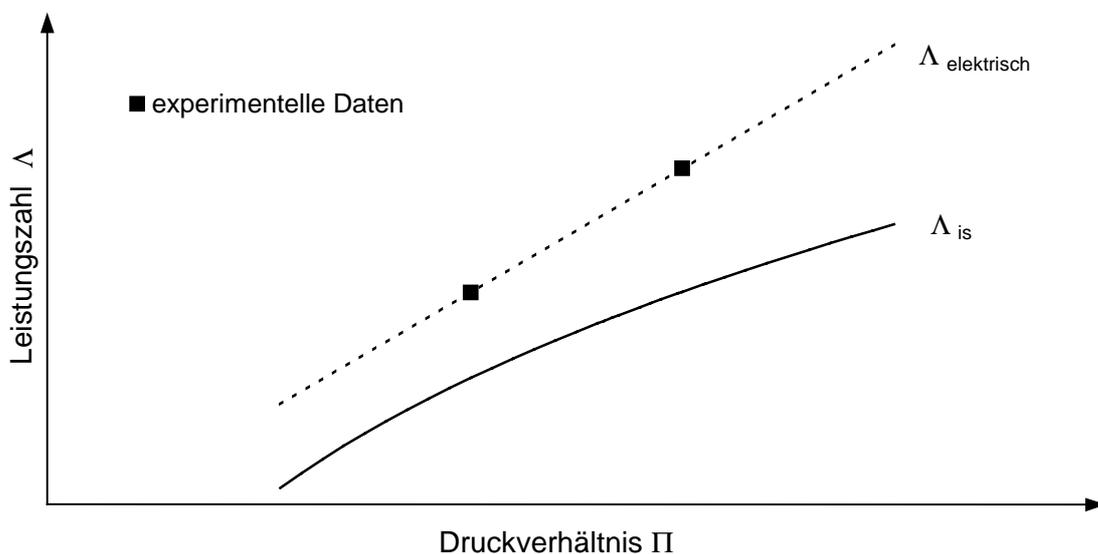


Bild 4.29: Qualitative Abhängigkeit der Leistungszahlen vom Druckverhältnis

Neben der linear verlaufenden elektrischen Leistungszahl ist in Bild 4.29 die isentrope Leistungszahl dargestellt, die über dem Druckverhältnis aufgetragen einen gekrümmten Verlauf aufweist. Das Verhältnis dieser Kennzahlen ist gleichbedeutend mit dem isentropen Wirkungsgrad einer Verdrängermaschine,

$$\eta_{\text{is}} = \frac{\Lambda_{\text{is}}}{\Lambda_{\text{elektrisch}}} \quad (4.52)$$

so daß sich dieser für alle Druckverhältnisse bei konstanter Drehzahl bereits aus der Kenntnis zweier Betriebspunkte bestimmen läßt.

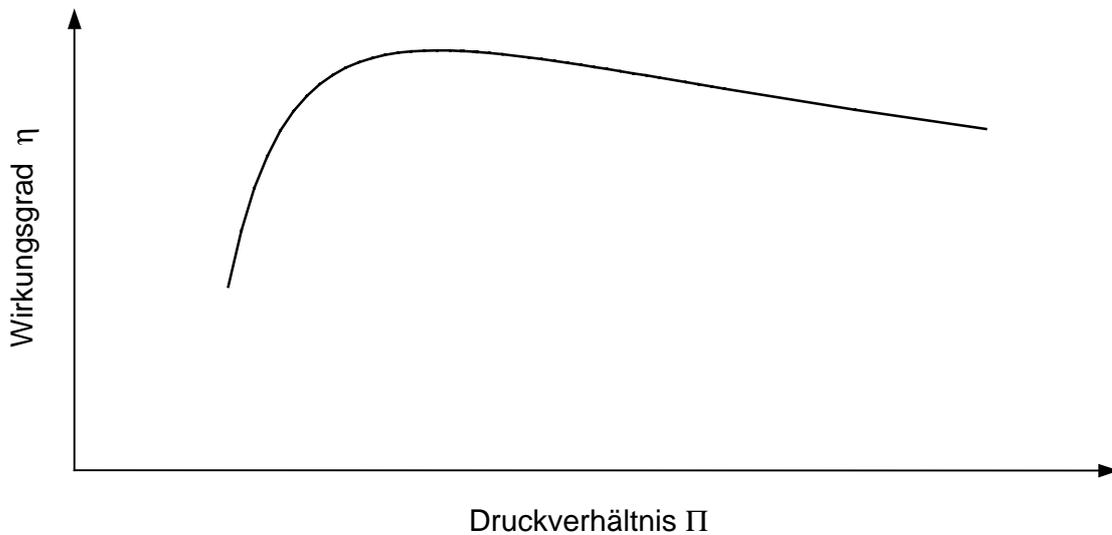


Bild 4.30: Qualitativer Verlauf des isentropen Wirkungsgrades eines Schraubenkompressors in Abhängigkeit vom Druckverhältnis bei konstanter Drehzahl

Stellt man den Verlauf des isentropen Wirkungsgrades graphisch über dem Druckverhältnis dar, Bild 4.30, so zeigt sich, daß bei festgelegter Drehzahl ein optimales Druckverhältnis existiert, bei dem der Wirkungsgrad ein Maximum erreicht. Zusätzlich zum Druckeinfluß müssen im Modell die Verluste in Abhängigkeit der Drehzahl bzw. des Luftdurchsatzes bei konstantem Druckverhältnis erfaßt werden. Maßgeblichen Einfluß besitzen Drosselverluste, die unter anderem in den Ein- sowie Auslaßquerschnitten des Kompressors entstehen. Sie sind annähernd proportional zum Quadrat des Luftdurchsatzes und somit proportional zum Quadrat der Drehzahl [67].

$$\tau_{\text{Drossel}} \approx c_1 \cdot n^2 \quad (4.53)$$

Im Unterschied zum Durchsatz sind Leckageströme nahezu drehzahlunabhängig. Dadurch, daß im Leckageverlust das Verhältnis zwischen Leckagestrom und Durchsatz enthalten ist, kann dieser Verlustfaktor als umgekehrt proportional zur Drehzahl aufgefaßt werden.

$$\tau_{\text{Leckage}} \approx \frac{c_2}{n} \quad (4.54)$$

Durch Zusammenfassen der stoffspezifischen und geometrischen Daten zu einer drehzahlunabhängigen Konstanten c_3 lassen sich aus den Verlusten Wirkungsgrade ableiten:

$$\eta_{\text{Kompressor}} = \frac{1}{c_3 + \sum \tau_i} \quad (4.55)$$

Diese Gleichung ist außerdem um die in der Praxis grundsätzlich auftretenden mechanischen Reibungsverluste zu erweitern. Da auch diese annähernd proportional zum Quadrat der Drehzahl sind, können sie mit den Drosselverlusten zu dynamischen Verlusten zusammenfaßt werden:

$$\eta_{\text{Kompressor}} = \frac{1}{c_3 + \frac{c_2}{n} + c_1 \cdot n^2} = \frac{1}{c_3 + \tau_{\text{Leckage}} + \tau_{\text{Dynamisch}}} \quad (4.56)$$

Aus experimentell ermittelten Leistungsaufnahmen des Kompressors bei drei unterschiedlichen Drehzahlen und konstantem Druckverhältnis lassen sich die Konstanten aus (4.53), (4.54) sowie (4.55) bestimmen. Mit Hilfe dieser Konstanten und (4.56) kann bei jeder beliebigen Drehzahl der entsprechende Wirkungsgrad berechnet werden. In Bild 4.31 sind die qualitativen Verläufe der einzelnen Verlustfaktoren über der Drehzahl aufgetragen.

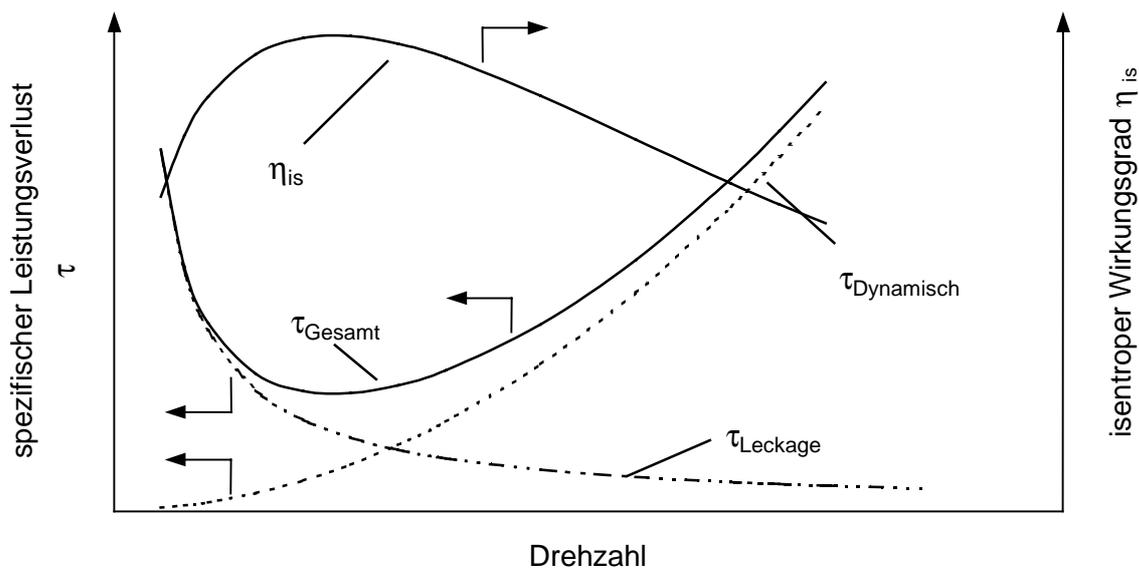


Bild 4.31: Qualitativer Verlauf der Verluste eines Schraubenkompressors in Abhängigkeit der Drehzahl bei konstantem Druckverhältnis

Während bei kleinen Drehzahlen Leistungsverluste fast ausschließlich durch Undichtigkeiten hervorgerufen werden, spielen diese bei hohen Drehzahlen fast keine Rolle mehr. Genau umgekehrt verhält es sich bei den dynamischen Leistungsverlusten, die sich erst bei höheren Drehzahlen bemerkbar machen. Der sich aus der Summe der Verlustfaktoren ergebende Verlauf des Gesamtverlustes weist deshalb im mittleren Drehzahlbereich ein Minimum auf, was gleichbedeutend mit einem maximalen Wirkungsgrad ist. Der Wirkungsgrad von Verdrängermaschinen ist sowohl vom Druckverhältnis als auch von der Drehzahl abhängig

und nimmt unter optimalen Betriebsbedingungen Maximalwerte an. Diese Werte lassen sich jedoch nur dann erzielen, wenn Druck- und Drehzahloptimierung gleichzeitig erfolgen. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel aus experimentellen Daten ein dreidimensionales Kennfeld erstellt, das aus den Eingangsparametern Drehzahl und Druckverhältnis den entsprechenden Wirkungsgrad liefert.

4.5.2 Erstellung des Kennfeldes

Voraussetzung für die Erstellung eines kompletten Kennfeldes, das das reale Verhalten in einem großen Druck- und Drehzahlbereich wiedergibt, ist die Kenntnis von mindestens sechs Betriebspunkten. Durch die Betriebspunkte gleicher Drehzahl lassen sich Ausgleichsgeraden legen, deren Steigung mit zunehmender Drehzahl immer geringer wird, Bild 4.32.

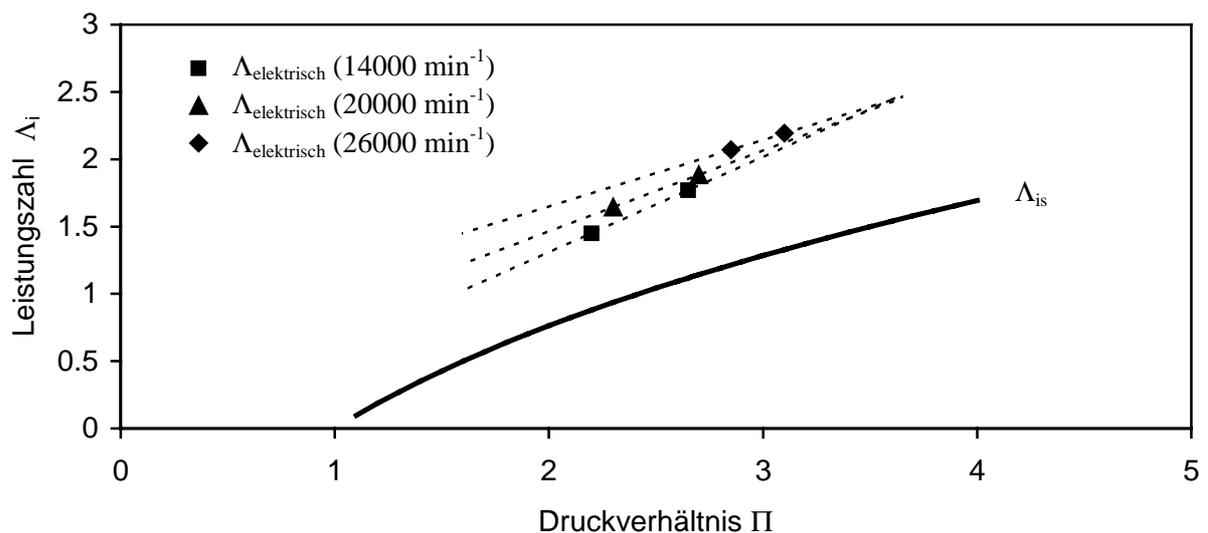


Bild 4.32: Abhängigkeit der Leistungszahlen des CAPRI-Kompressors vom Druckverhältnis bei unterschiedlichen Drehzahlen

Viel aussagekräftiger als der Verlauf der elektrischen und isentropen Leistungszahlen ist ihr Verhältnis zueinander, das nach (4.52) dem Wirkungsgrad entspricht. In Bild 4.33 sind die Verläufe der Wirkungsgrade für die Drehzahlen 14000, 20000 und 26000 U/min über dem Druckverhältnis aufgetragen. Es existiert demnach bei jeder Drehzahl ein optimales Druckverhältnis, bei dem der Wirkungsgrad maximal wird. Dieser maximale Wirkungsgrad verschiebt sich mit zunehmender Drehzahl in Richtung hoher Druckverhältnisse. Weiterhin wird deutlich, daß dieser Kompressor so dimensioniert ist, daß er bei vergleichsweise geringen Drehzahlen bzw. im Teillastbereich effektiver arbeitet als bei hohen Drehzahlen.

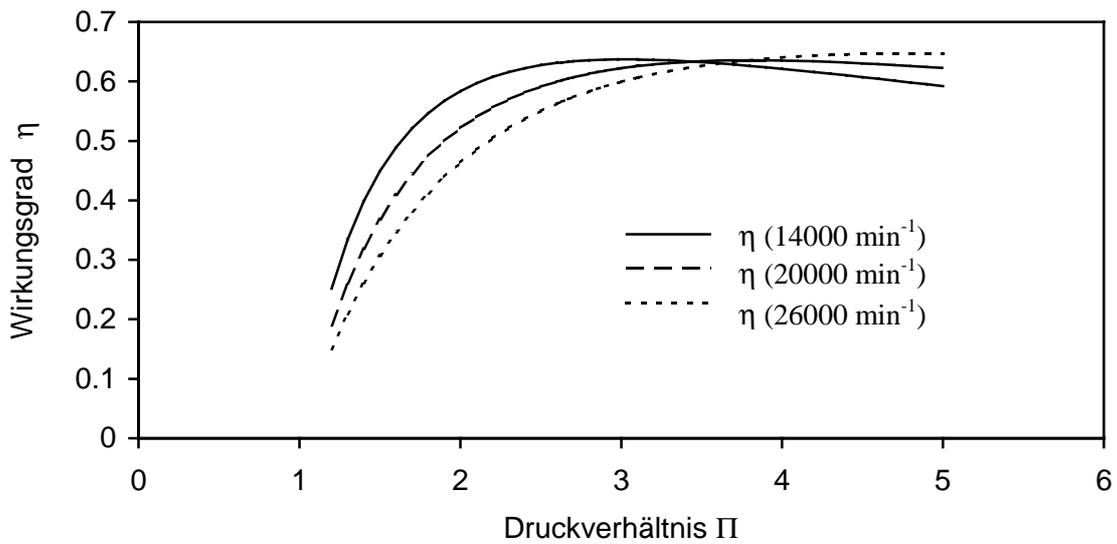


Bild 4.33: Abhängigkeit des Wirkungsgrades vom Druckverhältnis bei unterschiedlichen Drehzahlen

Der gleiche Effekt ist durch Auftragen des Wirkungsgrades über der Drehzahl bei unterschiedlichen Druckverhältnissen in Bild 4.34 zu beobachten. Durch Kenntnis von drei Wirkungsgraden bei drei verschiedenen Drehzahlen und konstantem Druckverhältnis kann gemäß (4.56) der Verlauf im gesamten Drehzahlbereich bei beliebigen Druckverhältnissen bestimmt werden.

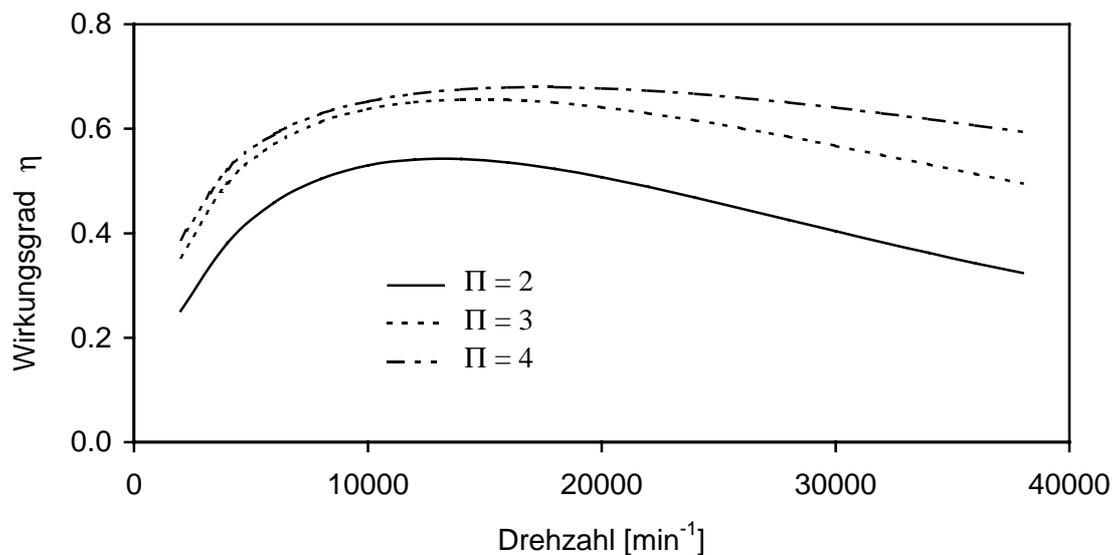


Bild 4.34: Berechnete Drehzahlabhängigkeit des Wirkungsgrades bei konstantem Druckverhältnis

Ein dreidimensionales Kennfeld des Kompressors, in dem sowohl die Druck- als auch die Lastabhängigkeit des gesamten Betriebsbereichs enthalten ist, kann durch Kombination von Bild 4.33 und Bild 4.34 erstellt werden. Dieses Kennfeld ist in Bild 4.35 für Drehzahlen von 4000-40000 U/min und Druckverhältnisse von 1,2-5 dargestellt.

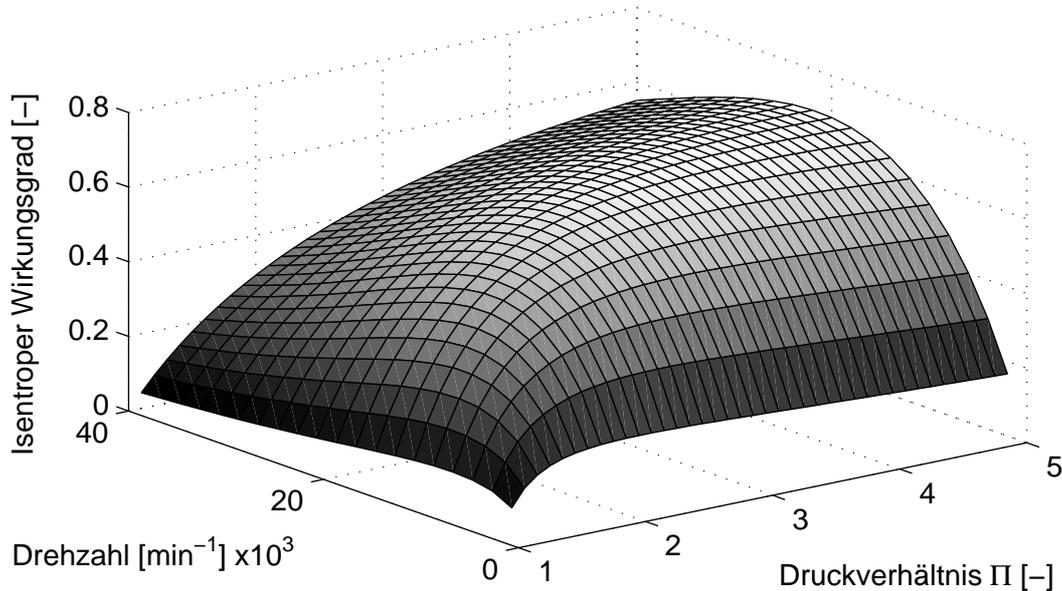


Bild 4.35: Kennfeld des CAPRI-Kompressors

Durch Kenntnis des isentropen Wirkungsgrades läßt sich unter der vereinfachenden Annahme, daß sich Drehzahl und Luftdurchsatz proportional zueinander verhalten, die Leistungsaufnahme des Kompressors im gesamten Betriebsbereich ermitteln:

$$P_{\text{Kompressor}} = \frac{1}{\eta_{\text{Kompress}}} \cdot \dot{m}_L \cdot c_{pL} \cdot T_{\text{ein}} \cdot \left(\left(\frac{P}{P_{\text{ein}}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right) \quad (4.57)$$

Diese Annahme ist streng genommen nur bei Drehzahlen zulässig, wo Leckageströme gegenüber dem Durchsatz zu vernachlässigen sind und dementsprechend der lineare Zusammenhang zwischen der Drehzahl und dem Luftdurchsatz gültig ist. Aus diesem Grund wird das Kennfeld nach unten durch eine Minimaldrehzahl von 4000 U/min begrenzt. Auf eine Überprüfung des Kennfeldes kann in diesem Fall verzichtet werden, da das Kennfeld auf der Grundlage von sechs Meßwerten erzeugt wurde und die aus den Meßwerten resultierenden Wirkungsgrade deshalb automatisch Bestandteile der Fläche in Bild 4.35 sind.

4.5.3 Lastwechselverhalten des Kompressors

Zur Gewährleistung eines störungsfreien und sicheren Betriebs erfolgen Lastwechsel des Kompressors nicht sprunghaft, sondern, wie in Bild 4.36 dargestellt, in Form einer Rampe.

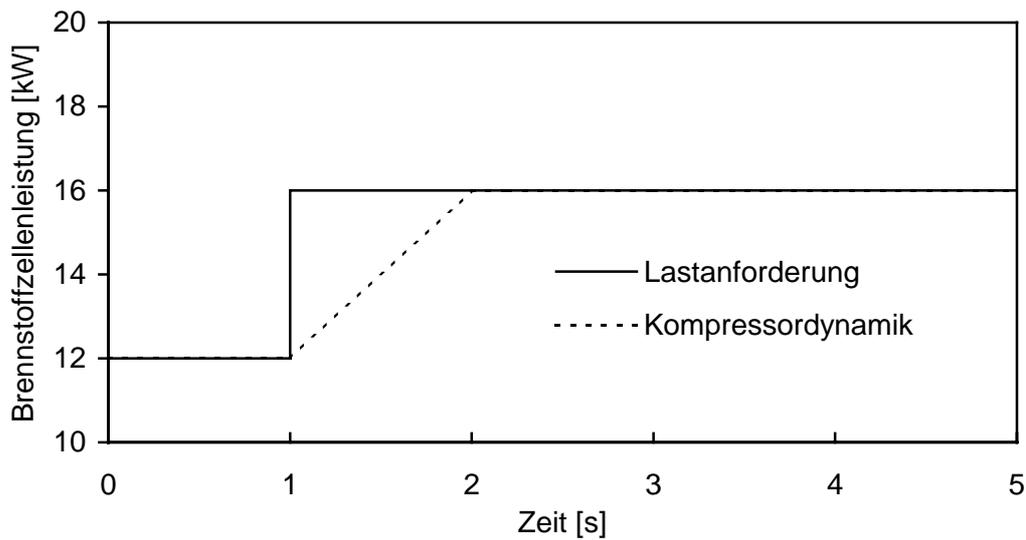


Bild 4.36: Dynamik des Schraubenverdichters

Diese Vorgabe führt dazu, daß der Kompressor für jeden beliebigen Lastwechsel etwa eine Sekunde benötigt, um den nächst höheren Lastpunkt zu erreichen. Von dieser begrenzten Dynamik sind in gleichem Maße Brennstoffzelle, Reformier und Gasaufbereitung betroffen, so daß die Dynamik des gesamten Brennstoffzellensystems letztendlich durch die Begrenzung der Dynamik des Kompressors bestimmt wird.

5 Simulation des Brennstoffzellensystems

Auf der Grundlage der im vorherigen Kapitel erstellten mathematischen Modelle und Kennfelder der wesentlichen Systemkomponenten wird in diesem Teil der Arbeit durch Kombination der Teilmodelle zunächst ein Modell des Brennstoffzellensystems erzeugt und anschließend eine Systemsimulation durchgeführt. Im Vordergrund der Untersuchungen steht nicht die Systemdynamik, sondern vielmehr das Zusammenwirken der Komponenten im gesamten Lastbereich. Aus diesem Grund werden durch dieses Modell ausschließlich stationäre Betriebspunkte abgebildet.

Durch diese Simulation soll zunächst gezeigt werden, wie die einzelnen Komponenten im gesamten Lastbereich unter den im CAPRI-Projekt festgelegten Betriebsbedingungen zusammenwirken. Auf der Grundlage dieser Simulation können anschließend Aussagen über mögliche Verbesserungspotentiale gemacht werden. Zu diesen Verbesserungspotentialen zählen auf der einer Seite Veränderungen der Systemkonfiguration durch den Austausch von Hardwarekomponenten. Auf der anderen Seite soll aufgezeigt werden, wie der Wirkungsgrad des existierenden Systems durch Veränderung der Betriebsstrategie erhöht werden kann.

5.1 Modellbeschreibung

Das Brennstoffzellensystem umfaßt die zur Stromproduktion erforderlichen Komponenten und kann deshalb auch als Stromerzeugungseinheit bezeichnet werden. Um diese Einheit wird ein entsprechender Bilanzraum gelegt, Bild 5.1, in dem im wesentlichen eine Bilanzierung der Stoff- und Energieströme erfolgt. Die Stoffströme treten in den Bilanzraum in Form von Methanol, Luft und Wasser ein und verlassen diesen als Abgas und Wasser. Weiterhin muß dem System für den Kompressor elektrische Energie aus dem Traktionsnetz sowie für die Hilfsaggregate (Pumpen, Ventile...) aus der 12V/24V-Versorgung zugeführt werden. Als Ergebnis liefert dieses Modell die elektrische Leistung der Brennstoffzelle.

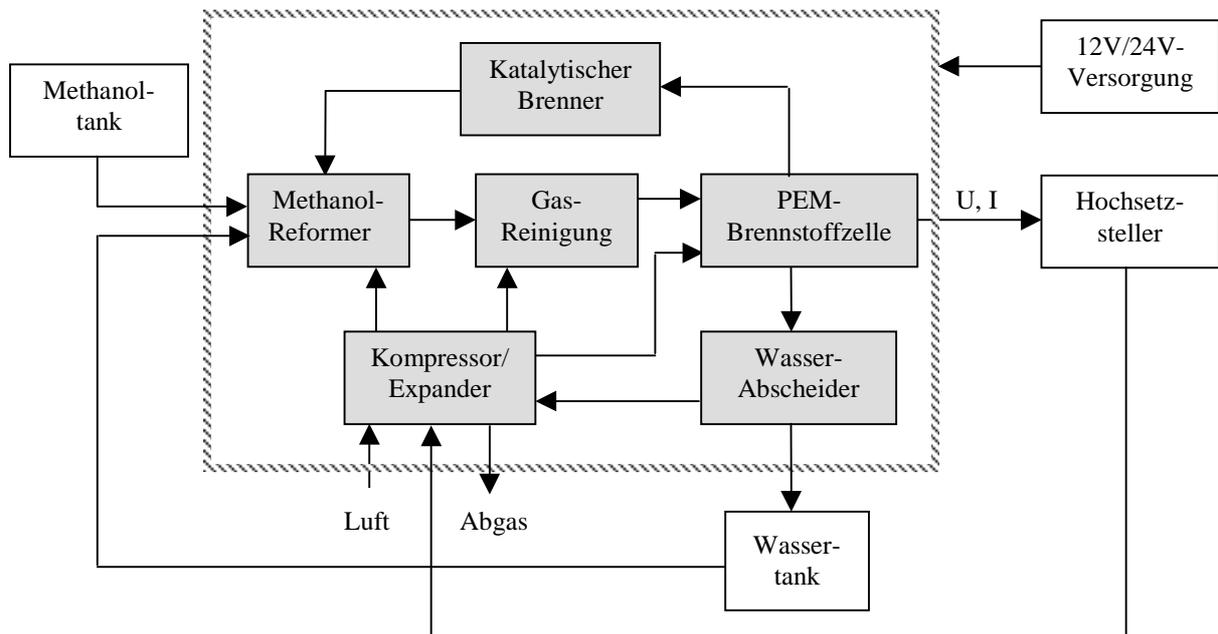


Bild 5.1: Bilanzraum des Brennstoffzellensystems

Eine detaillierte Energiebilanzierung erfolgt innerhalb dieses Systemmodells nur in der Selektiven Oxidation und im Katalytischen Brenner. Für alle Wärmetauscher sowie die Brennstoffzelle wird vorausgesetzt, daß die Prozeßwärme vom Kühlsystem ideal abgeführt wird und die Funktionalität der Komponenten bzw. des Gesamtsystems nicht beeinflusst wird. Diese Vereinfachung erscheint deshalb gerechtfertigt, weil die chemischen Prozesse in den Reaktoren nur durch eine Fehlfunktion der Kühlung oder unter Umständen bei Lastwechseln beeinträchtigt werden.

5.2 Variation der elektrischen Last

Die Untersuchungen im Kapitel 4 haben gezeigt, daß die Wirkungsgrade der wesentlichen Komponenten eines Brennstoffzellensystems stark lastabhängig sind und deren Maximalwerte in verschiedenen Lastpunkten liegen. Eine Simulation des Brennstoffzellensystems soll deshalb Aufschluß darüber geben, in welchem Lastbereich der Systemwirkungsgrad maximal wird. Bei der Betrachtung eines Brennstoffzellensystems muß grundsätzlich zwischen der Netto- und der Bruttoleistung unterschieden werden. Während die Bruttoleistung identisch mit der elektrischen Leistung der Brennstoffzelle ist, stellt die Nettoleistung diejenige Leistung dar, die dem Fahrzeugantrieb nach Abzug aller zusätzlichen Verbraucher zur Verfügung steht. Zu diesen Verbrauchern gehört neben den 12V- und 24V-Komponenten im wesentlichen der Kompressor, der einen wesentlichen Verlustfaktor darstellt. Somit ergibt sich zwischen Netto- und Bruttoleistung eines Brennstoffzellensystems der folgende Zusammenhang:

$$P_{\text{BZ,netto}} = P_{\text{BZ,brutto}} - P_{\text{Kompressor}} - P_{12\text{V}} - P_{24\text{V}} \quad (5.1)$$

Von großem Interesse ist neben der maximal zu erreichenden Nettoleistung die minimale Bruttoleistung der Brennstoffzelle, die notwendig ist, um eine bestimmte Grundlast zu decken. Diese Grundlast, verursacht durch den Energiebedarf der elektrischen Verbraucher, muß vom Brennstoffzellensystem mindestens aufgebracht werden. In diesem Zustand wird vom Antrieb keine Energie abgenommen, wodurch die Nettoleistung zu null wird. Analog zur Brutto- und Nettoleistung des Brennstoffzellensystems lassen sich Brutto- und Nettowirkungsgrade des Systems formulieren. Der Bruttowirkungsgrad ist das Verhältnis aus Brennstoffzellenleistung und in Form von Methanol eingesetzter chemischer Energie:

$$\eta_{\text{System,brutto}} = \frac{P_{\text{BZ,brutto}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{\text{P,CH}_3\text{OH}}} \quad (5.2)$$

Weitaus sinnvoller ist jedoch die Definition des Nettowirkungsgrades, da hierin auch die zusätzlichen elektrischen Verbraucher Berücksichtigung finden:

$$\eta_{\text{System,netto}} = \frac{P_{\text{BZ,netto}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot H_{\text{P,CH}_3\text{OH}}} \quad (5.3)$$

Diese beiden Wirkungsgrade sind in Bild 5.2 als Funktion der Bruttoleistung der Brennstoffzelle dargestellt. Der Verlauf des Nettowirkungsgrades weist bei etwa 12 kW ein Maximum von 26,5% auf und ist bei 2,4 kW gleich null. Diese 2,4 kW stellen die Grundlast

dar, bei der die Nettoleistung der Brennstoffzelle null ist und sich das System selbständig trägt. Im gesamten Lastbereich ergibt sich ein mittlerer Systemwirkungsgrad von 22%.

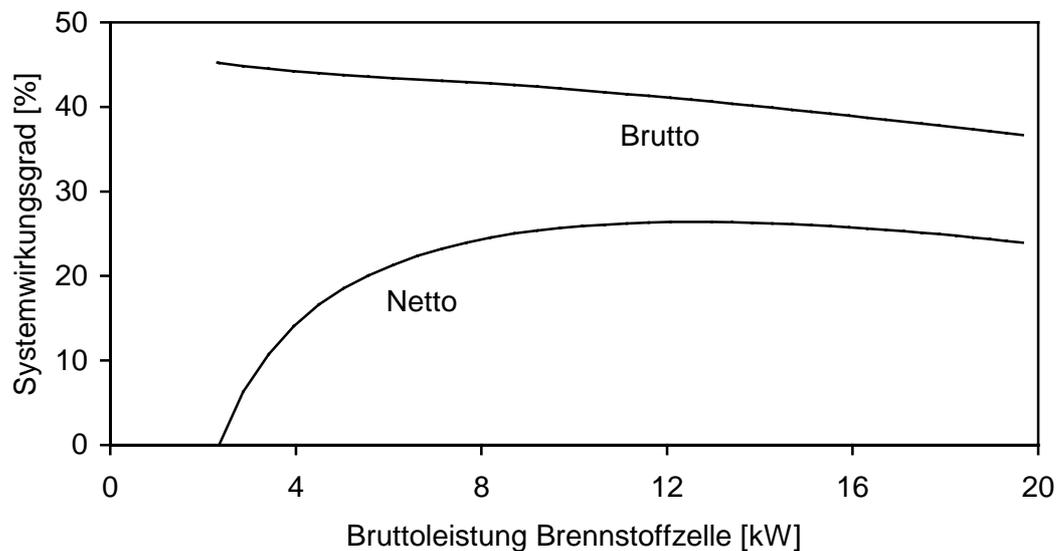


Bild 5.2: Gegenüberstellung der Brutto- und Nettowirkungsgrade eines Brennstoffzellensystems in Abhängigkeit der Brennstoffzellenleistung

Dagegen ist der Bruttowirkungsgrad bei geringer Leistung der Brennstoffzelle mit etwa 47% am größten und nimmt in Richtung höherer Leistungen kontinuierlich bis auf 36% ab. Dieser Verlauf wird im wesentlichen durch die Brennstoffzelle bestimmt, die, wie bereits diskutiert und in Bild 5.3 graphisch dargestellt, bei Teillast die höchsten Wirkungsgrade aufweist.

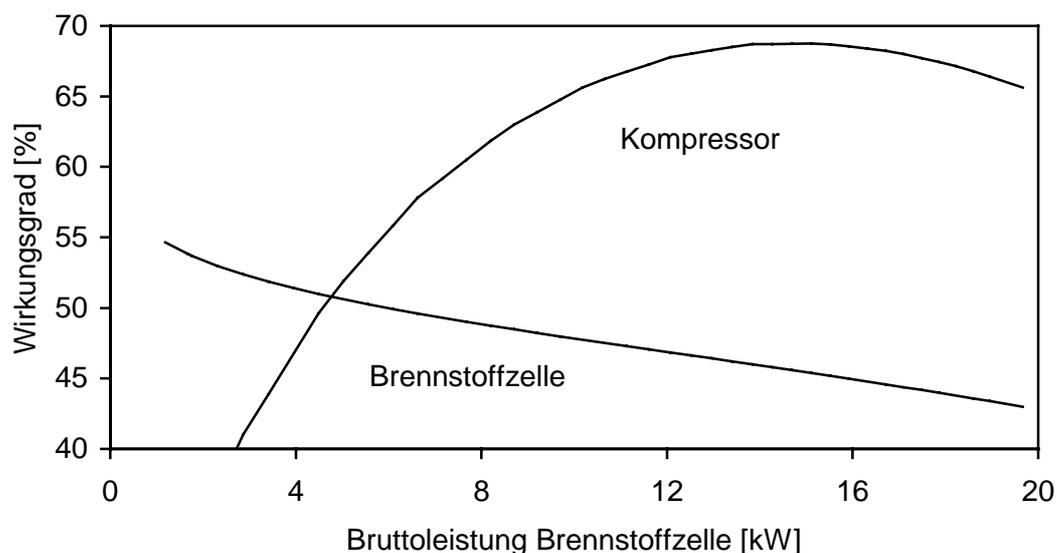


Bild 5.3: Lastabhängigkeit der Wirkungsgrade von Kompressor und Brennstoffzelle

Weiterhin wird deutlich, daß der Wirkungsgradverlauf des Kompressors analog dem des Nettowirkungsgrades des Systems ebenfalls im mittleren Lastbereich ein Maximum von 68% durchläuft. Dieses Verhalten ist auf die Auslegung des Kompressors zurückzuführen. Es wäre ebenso möglich gewesen, den Kompressor so auszulegen, daß die Effizienz entweder im Teillastbereich oder bei Maximallast am höchsten ist. Sein geringer Wirkungsgrad im Teillastbereich und die damit verbundene relativ hohe Leistungsaufnahme ist ein Grund für den geringen Systemwirkungsgrad in diesem Bereich. Denn gerade hier ist der auf die Bruttoleistung der Brennstoffzelle bezogene Energieaufwand des Kompressors mit etwa 40% am höchsten, Bild 5.4.

Gleichzeitig macht sich bei Teillast der Einfluß der 12V/24V-Komponenten, deren Leistungsaufnahme als konstant angenommen wird, sehr stark bemerkbar. Während deren bezogener Energieaufwand bei Vollast unterhalb 7% liegt, verbrauchen sie im unteren Lastbereich bis zu 60% der von der Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Leistung.

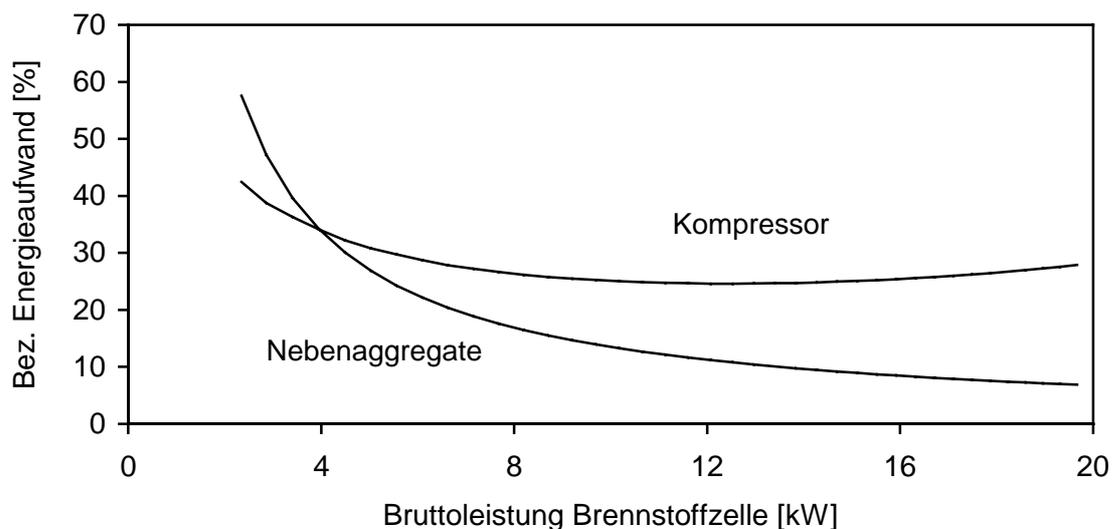


Bild 5.4: Energieverbrauch des Kompressors und der Nebenaggregate, bezogen auf die Bruttoleistung der Brennstoffzelle

Einen weitaus geringeren, jedoch nicht zu vernachlässigenden Einfluß haben Methanolreformer und Gasaufbereitung und damit die Wasserstofferzeugungseinheit auf den Systemwirkungsgrad. Auch hier ergibt sich im mittleren Lastbereich ein Maximum, das weniger stark ausgeprägt ist als das des Systems, Bild 5.5. Verantwortlich für diesen Verlauf des Wirkungsgrades ist der Reformier, der im unteren Lastbereich, bedingt durch die überwiegend stattfindende Partielle Oxidation und im oberen Lastbereich aufgrund der relativ geringen Verweilzeit, weniger Wasserstoff produziert.

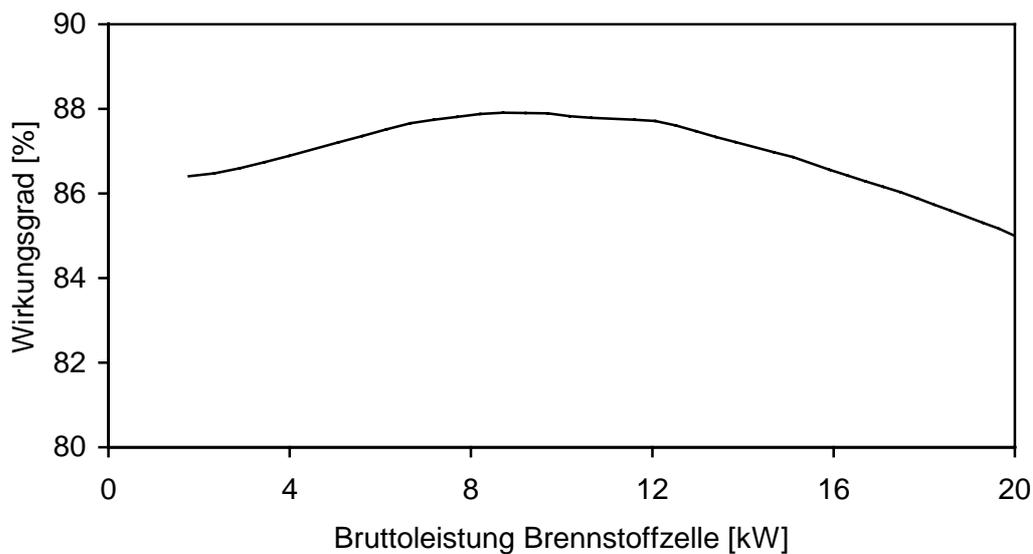


Bild 5.5: Wirkungsgrad der H₂-Erzeugung in Abhängigkeit der Bruttoleistung der Brennstoffzelle

Analog zum Kompressor ist der Abfall des Wirkungsgrades im oberen Lastbereich ebenfalls auf die Auslegung des Reformers zurückzuführen. Eine Vergrößerung der Reaktoren würde zu einer Erhöhung der Verweilzeit und dadurch zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades bei Vollast führen. Gleichzeitig müßten in diesem Fall aber zusätzliche Einbußen im Teillastbereich in Kauf genommen werden. Demnach führt die Vergrößerung des Reaktors nicht automatisch zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades, sondern hat lediglich eine Verschiebung seines Maximums zur Folge.

In Hinblick auf eine effiziente Energieausnutzung, gleichbedeutend mit einem hohen Systemwirkungsgrad, sollte dieses Brennstoffzellensystem vorwiegend im mittleren Lastbereich betrieben werden. Außerdem machen die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen deutlich, daß der Nettowirkungsgrad des Gesamtsystems in hohem Maße von der Auslegung der Systemkomponenten abhängig ist. Aus diesem Grund sollte die Auslegung dieser Komponenten in Anlehnung an Lastprofile bzw. Fahrzyklen erfolgen, so daß die Komponenten und somit auch das System so oft wie möglich bei maximalen Wirkungsgraden betrieben werden.

5.3 Variation der Systemkonfiguration

Im vorherigen Kapitel sind die Komponenten, die wesentlichen Einfluß auf den Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems haben, eingehend beschrieben worden. Während der mittlere Wirkungsgrad der Wasserstofferzeugungseinheit mit 87% relativ hoch zu bewerten und nach dem derzeitigen Stand der Technik nur geringfügig zu verbessern ist, bieten sowohl der Kompressor als auch die Brennstoffzelle zum Teil erhebliches Verbesserungspotential. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel aufgezeigt werden, in welchem Maße sich der Systemwirkungsgrad durch Verwendung eines effizienteren Kompressors und einer leistungsfähigeren Brennstoffzelle verbessern läßt.

Gegenüber dem Stand der Technik bisher ausgeführter Kompressoren kann der maximale isentrope Wirkungsgrad des CAPRI-Kompressors von 68% als vergleichsweise gering eingestuft werden. Gleichzeitig tritt dieser Maximalwert im oberen Lastbereich auf, so daß es in Richtung geringer Lasten zu einem Abfall des Wirkungsgrades kommt. Das führt dazu, daß der wesentliche Vorteil eines hohen Wirkungsgrades im Teillastbereich, den Brennstoffzellen im Vergleich zu anderen Energiewandlungsprozessen haben, durch den Kompressor nahezu aufgehoben wird. Deshalb wird der CAPRI-Kompressor im Modell durch ein optimiertes Exemplar ersetzt, dessen Definition derzeit Gegenstand vertiefender Untersuchungen ist.

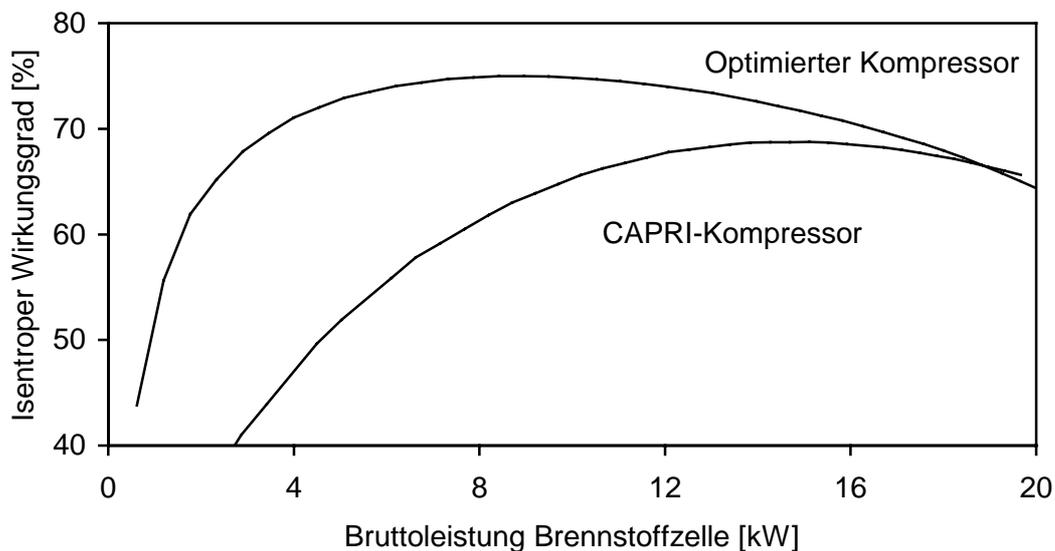


Bild 5.6: Wirkungsgrad eines optimierten Kompressors im Vergleich zu dem des CAPRI-Kompressors in Abhängigkeit der Bruttoleistung der Brennstoffzelle

Im Vergleich zum CAPRI-Kompressor erreicht die verbesserte Version mit 75% einen wesentlich höheren maximalen Wirkungsgrad, der bei einer Brennstoffzellenleistung von 8kW erreicht wird und sich somit im unteren bis mittleren Lastbereich befindet. Weiterhin ist von Vorteil, daß sich auch bei geringer elektrischer Last noch ausreichende Wirkungsgrade erzielen lassen und erst im Bereich der Grundlast ein drastischer Abfall deutlich wird.

Einen weiteren Schwachpunkt im System stellt außerdem die verwendete Brennstoffzelle dar, die in der ersten Hälfte der 90er Jahre konzipiert wurde. Unter Berücksichtigung der Anstrengungen, die gerade in den letzten Jahren in diesem Bereich unternommen wurden, soll deshalb die Kennlinie einer weiterentwickelten Brennstoffzelle in das bestehende System integriert werden, die gerade in bezug auf die Leistungsdichte eine wesentliche Verbesserung darstellt, Tabelle 5.1.

	Maximalleistung	Volumen	Gewicht	Leistungsvolumen	Leistungsgewicht
	[kW]	[l]	[kg]	[kW/l]	[kW/kg]
Mk500	10	38	45	0,3	0,2
Weiterentwicklung	40	36	50	1,1	0,8

Tabelle 5.1: Leistungsdaten von Brennstoffzellen

Ohne Gewicht und Volumen wesentlich zu verändern, kann mit heutigen Brennstoffzellen die Leistung gegenüber der Mk500 nahezu vervierfacht werden, was einer Vervierfachung von Leistungsvolumen und Leistungsgewicht entspricht. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine genaueren Informationen zu beziehen sind, soll im Rahmen dieser Arbeit ein Stack mit geringfügig besserer Kennlinie und einer größeren installierten Stackfläche zum Vergleich herangezogen werden. Gegenüber den zwei Stacks der Mk500 zeichnet sich dieser generell durch einen höheren Wirkungsgrad aus, Bild 5.7. Während die Differenz im unteren Lastbereich relativ gering ausfällt, wird sie mit zunehmender Leistung immer größer. Dieser Unterschied ist teilweise auf eine geringfügige Leistungssteigerung der einzelnen Zellen zurückzuführen.

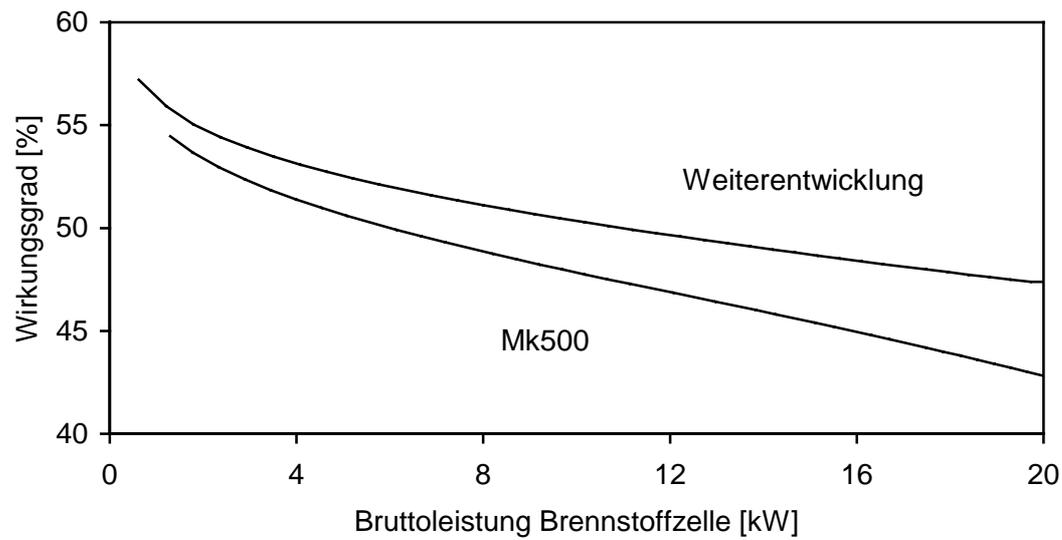


Bild 5.7: Leistungsabhängige Wirkungsgrade von Brennstoffzellen

Weitaus stärker wirkt sich jedoch die maximale Leistung des Stacks auf den Wirkungsgrad aus. Diese beträgt bei der Weiterentwicklung 40 kW und ist damit doppelt so hoch wie die Maximalleistung des CAPRI-Systems. Damit wird nicht nur die Stackleistung, sondern auch das Leistungsspektrum der einzelnen Zellen nur etwa zur Hälfte ausgenutzt, wodurch diese hauptsächlich im Teillastbereich und somit bei höheren Wirkungsgraden betrieben werden. Diese Aussage wird durch Bild 5.8 unterstrichen, wo die Stackleistungen der Mk500 und der möglichen Weiterentwicklung in Abhängigkeit der Stromdichte dargestellt sind.

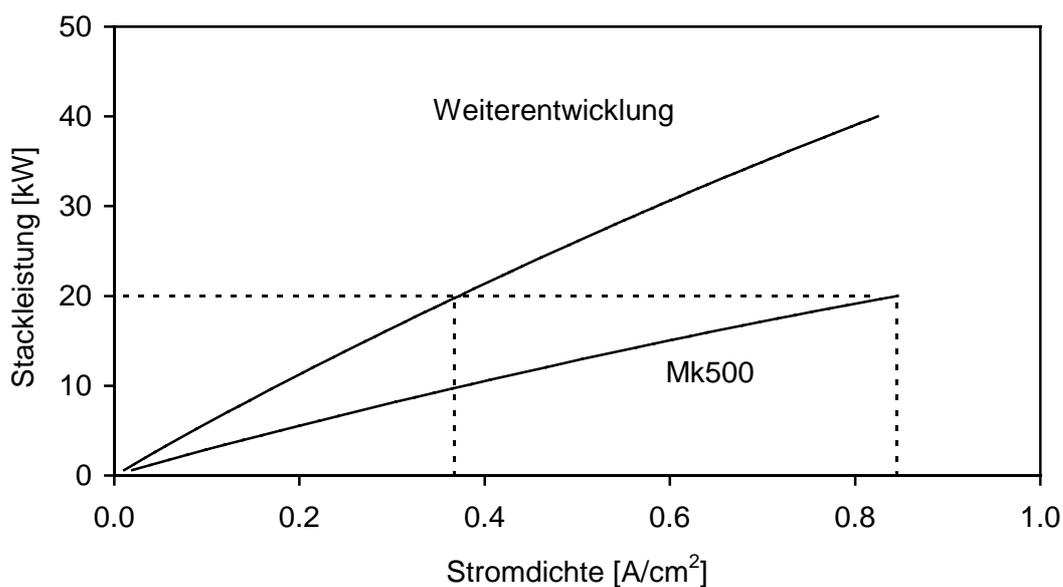


Bild 5.8: Leistungen der Stacks in Abhängigkeit der Stromdichte

Bei der Maximalleistung des Brennstoffzellensystems von 20 kW beträgt die auf die aktive Zellfläche bezogene Stromdichte bei der Mk500 ca. $0,9 \text{ A/cm}^2$ und bei der verbesserten Version lediglich $0,4 \text{ A/cm}^2$. Diese geringere Stromdichte führt dazu, daß man auf der charakteristischen Strom/Spannungs-Kennlinie in den Bereich höherer Zellspannungen und damit höherer Wirkungsgrade gelangt (vgl. Kap.4). Diesen Effekt kann man sich grundsätzlich dann bei der Auslegung zunutze machen, wenn ein Brennstoffzellensystem ausschließlich in bezug auf einen maximalen Wirkungsgrad zu dimensionieren ist. So könnte z.B. in einem Brennstoffzellensystem für maximal 50 kW durch entsprechende Erhöhung der Stack- bzw. Zellzahl eine Brennstoffzelle mit einer Maximalleistung von 100 kW zum Einsatz kommen. Durch das System wird diese jedoch auf 50 kW begrenzt und wird somit ausschließlich im Teillastbereich bei höheren Wirkungsgraden betrieben. Parallel dazu werden aber nicht nur Volumen und Gewicht sondern auch die Kosten in die Höhe getrieben, so daß unter Berücksichtigung aller dieser Aspekte eine Optimierung erfolgen muß. Da in diesem konkreten Fall die Leistungssteigerung gleichzeitig zu einer Verringerung von Volumen und Gewicht führt, stellt die Verwendung leistungsfähigeren Brennstoffzelle nicht nur eine Alternative sondern vielmehr einen Fortschritt dar.

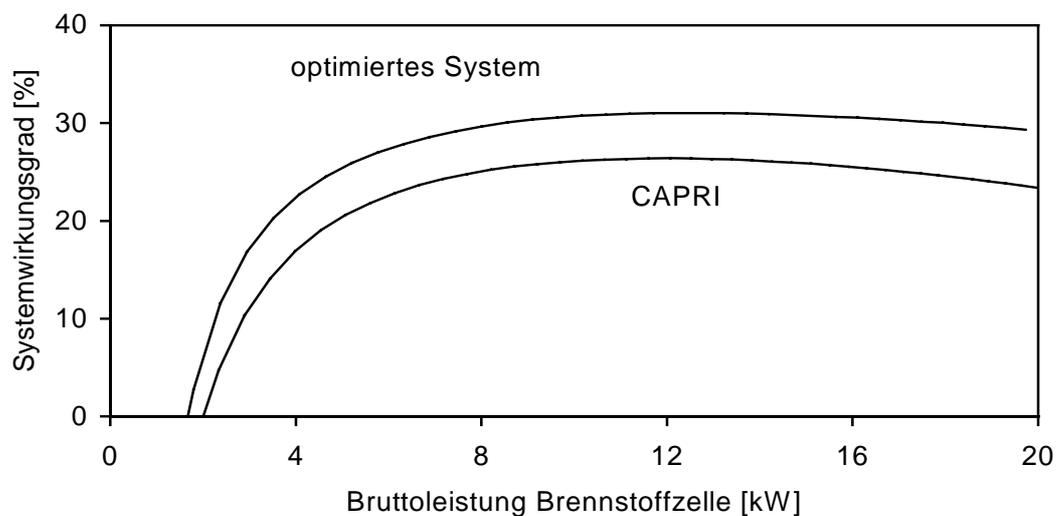


Bild 5.9: Veränderung der leistungsabhängigen Wirkungsgrade durch die Verbesserung einzelner Systemkomponenten

In Bild 5.9 ist der Wirkungsgradverlauf des CAPRI-Systems dem eines Systems mit verbesserten Komponenten gegenübergestellt. Dieser Vergleich macht deutlich, daß die Verwendung eines optimierten Kompressors und einer aktuelleren Brennstoffzelle zu einer Erhöhung des maximalen Wirkungsgrades von 26,5% auf 31% sowie seines Mittelwertes von 22% auf 27% führt.

5.4 Variation des Betriebsdrucks

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß der Luftversorgung und somit dem Kompressor in Hinblick auf eine optimale Energieausnutzung eine große Bedeutung zukommt. Wenn man berücksichtigt, daß im gesamten Lastbereich 25-35% der von der Brennstoffzelle erzeugten Leistung (vgl. Bild 5.4) vom Kompressor aufgezehrt wird, müssen hier effizientere Konzepte erarbeitet werden. Eine Alternative zu unter konstantem Druck betriebenen Systemen bieten die vom Department of Energy 1998 aufgestellten Zielwerte für zukünftige Brennstoffzellensysteme [35]. Diese besagen, daß das Verdichtungsverhältnis des Kompressors und damit der Betriebsdruck mit dem Luftdurchsatz bzw. mit der Leistung des Brennstoffzellensystems zu verknüpfen ist. Aus diesen Zielwerten heraus ergibt sich der in Bild 5.10 dargestellte Zusammenhang zwischen dem Luftdurchsatz und dem Betriebsdruck.

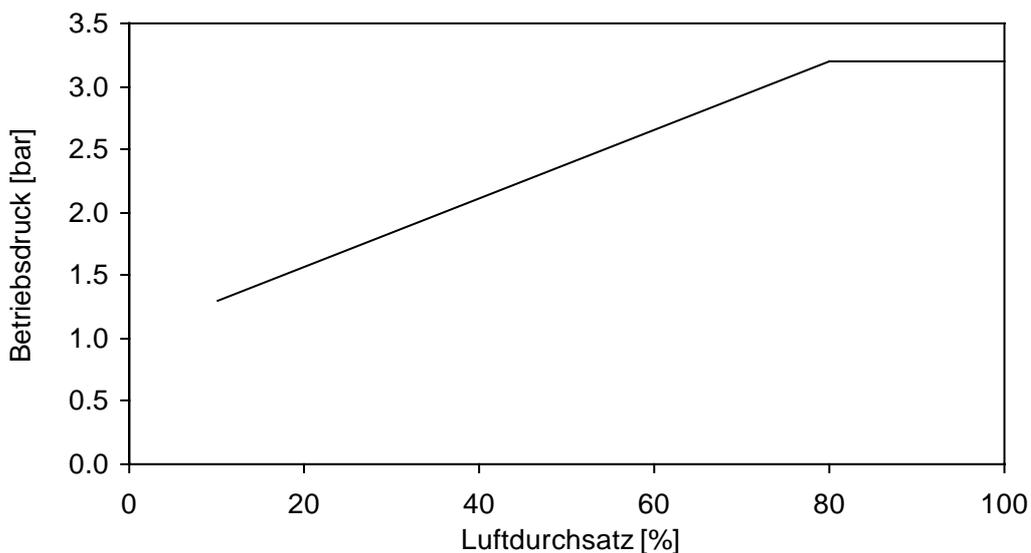


Bild 5.10: Lastabhängigkeit des Betriebsdrucks eines Brennstoffzellensystems

Ausgehend von einem Druckverhältnis von 1,3 bei zehntausendprozentigem Luftdurchsatz, wird dieses linear auf 3,2 bei 80% Luftdurchsatz erhöht und bleibt oberhalb dieses Durchsatzes konstant. Durch die veränderte Fahrweise des Kompressors kann der bezogene Kompressionsaufwand vor allem im Teillastbereich erheblich gesenkt werden, Bild 5.11, da hier das Druckverhältnis und gemäß (4.57) auch die Leistungsaufnahme des Kompressors am stärksten reduziert wird.

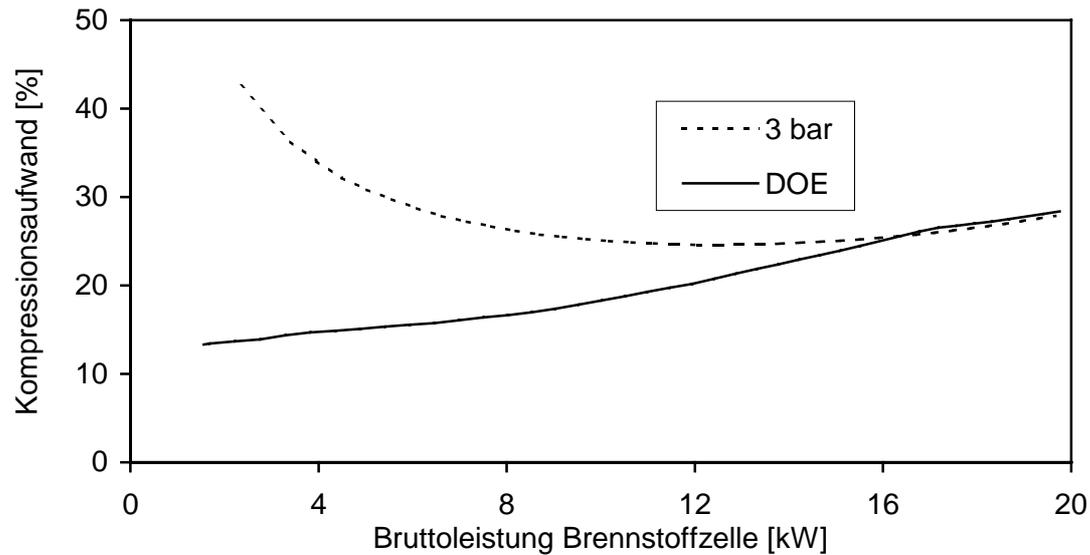


Bild 5.11: Energieverbrauch des Kompressors bezogen auf die Bruttoleistung der Brennstoffzelle

Das führt dazu, daß sich der auf die Bruttoleistung der Brennstoffzelle bezogene Kompressionsaufwand bei 3 kW von 43% auf 14% verringert. Obwohl der Energieaufwand oberhalb von 16 kW, bedingt durch den höheren Systemdruck, geringfügig über dem bei 3 bar betriebenen System liegt, fällt dieser im Mittel mit 19% gegenüber 28% erheblich niedriger aus. Gleichzeitig hat eine Verringerung des Betriebsdruckes gemäß der Untersuchungen in Kap. 4.3 eine Verschlechterung des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle zur Folge, Bild 5.12.

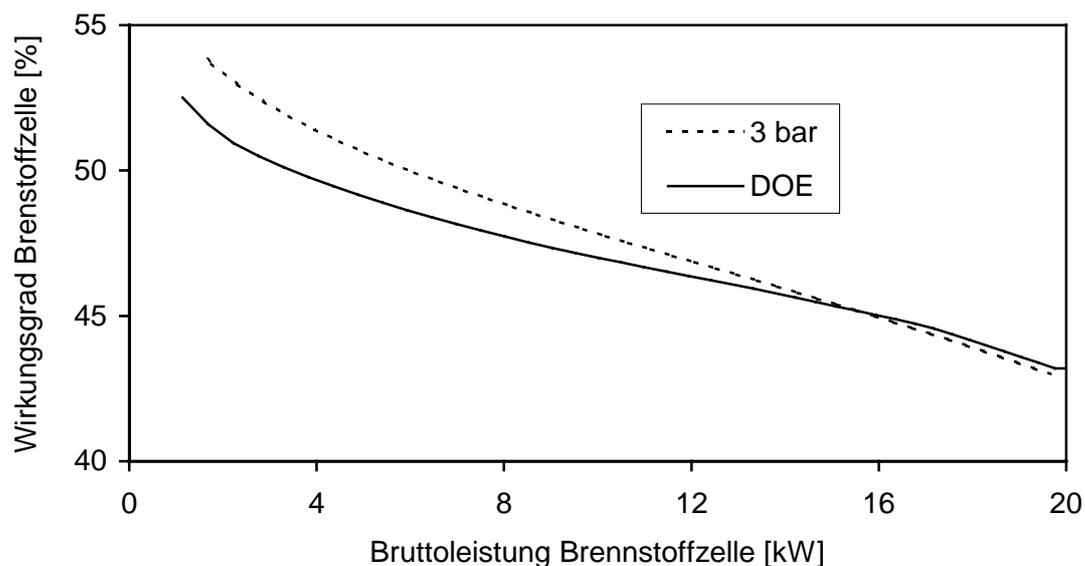


Bild 5.12: Vergleich der Wirkungsgrade der Brennstoffzelle bei konstantem und variablem Betriebsdruck

Diese gegenläufigen Abhängigkeiten der Brennstoffzelle und des Kompressors vom Systemdruck wirken sich unterschiedlich stark auf den Systemwirkungsgrad aus, dessen Verlauf in Bild 5.13 über der Brennstoffzellenleistung aufgetragen ist. Sein Maximum verschiebt sich nicht nur weiter in den Teillastbereich, sondern wird gegenüber dem eines konstanten Systemdruckes von 26,5% auf 28% angehoben.

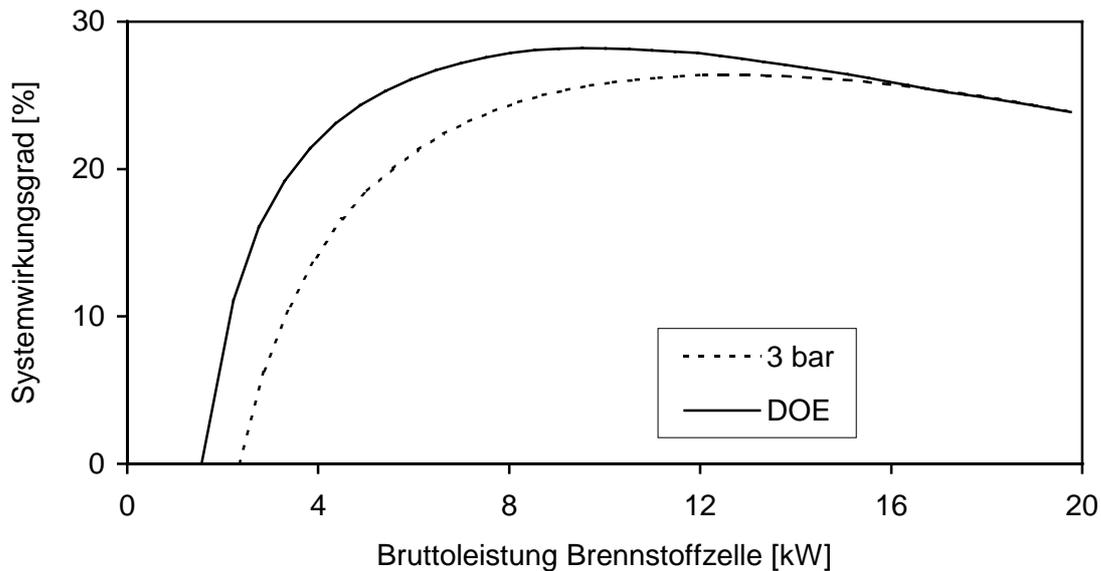


Bild 5.13: Vergleich der Wirkungsgrade des Brennstoffzellensystems bei konstantem und variablem Betriebsdruck

Gleichzeitig erhöht sich der mittlere Wirkungsgrad von 22% auf 24%, wodurch der Einfluß des Kompressors höher zu bewerten ist als der der Brennstoffzelle. Negativ kann sich diese Betriebsstrategie jedoch auf den Wasserhaushalt des Gesamtsystems auswirken, da eine Verringerung des Betriebsdruckes bei konstanter Temperatur zu einer Erhöhung der Aufnahmefähigkeit von Wasserdampf in Gasen führt.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß der Druckeinfluß auf das Verhalten der Wasserstofferzeugungseinheit nicht berücksichtigt werden konnte, da dieser Parameter im Modell des Reformers nicht enthalten ist und nicht Bestandteil der Messungen gewesen ist. Allerdings bietet die Verringerung des Systemdruckes im Teillastbereich unter Umständen völlig neue Möglichkeiten in bezug auf den Reformer und die Gasaufbereitung, da bei deren Dimensionierung die Lastspreizung erfahrungsgemäß erhebliche Probleme bereiten kann.

Eine Verringerung des Drucks hat zwar keine Auswirkungen auf den Massenstrom, wohl aber auf die Verweilzeit des Gasgemisches im Reaktor, die umgekehrt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit und nach dem idealen Gasgesetz somit proportional zum Quotienten aus Druck und Massenstrom ist:

$$\tau \propto \frac{1}{v} \propto \frac{p}{\dot{m}} \quad (5.4)$$

Gemäß dieser Beziehung führt eine Verringerung des Massenstroms von 100% auf 10% bei konstantem Druck von 3 bar zu einer zehnfachen Erhöhung der Verweilzeit. Bei gleichzeitiger Halbierung des Druckes auf 1,5 bar erhöht sich dagegen die Verweilzeit lediglich um das fünffache. Diese Verringerung der Lastspreizung kann sich gerade bei der relativ langsamen Wassergas-Shiftreaktion und bei eventuellen Rückreaktionen positiv auf eine optimale Reaktorauslegung auswirken. Aus diesen Gründen stellt die Betriebsstrategie gemäß den Zielwerten vom DOE unter Umständen eine vielversprechende Alternative zur aktuellen Strategie dar und sollte deshalb experimentell grundlegend untersucht werden.

6 Fahrzeugsimulation

In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie sich das Brennstoffzellensystem im warmen Betriebszustand im Zusammenspiel mit der Traktionsbatterie unter dynamischen Bedingungen in unterschiedlichen Fahrzyklen verhält. Im Anschluß daran soll aufgezeigt werden, in welchen Bereichen durch Veränderung von Betriebsstrategie, Systemkomponenten und Systemkonfiguration Verbesserungspotential besteht.

Sämtliche Untersuchungen basieren auf ausgewählten Fahrzyklen, auf deren Grundlage sich eine entsprechende Leistungsanforderung an den Antrieb und somit auch an das Brennstoffzellensystem ergibt. Da die zeitlichen Profile der relevanten Größen der einzelnen Systemkomponenten prinzipiell die gleiche Aussagekraft wie die Simulationsergebnisse aus Kap.4 bzw. Kap.5 haben, werden sie in diesem Kapitel nicht explizit behandelt. Stattdessen werden zur Bewertung der Effizienz bis auf wenige Ausnahmen die über den Zyklus gemittelten Werte verwendet. Um einen besseren Vergleich mit konventionellen Fahrzeugen zu ermöglichen, soll in diesem Kapitel anstelle eines Wirkungsgrades der energieäquivalente Benzinverbrauch als Bewertungskriterium herangezogen werden. Neben dem auf eine bestimmte Fahrstrecke s bezogenen Methanolverbrauch werden in dieser Vergleichsgröße die unterschiedlichen Energieinhalte von Benzin und Methanol berücksichtigt:

$$V_{\text{Benzin},100\text{km}} = \frac{M_{\text{Benzin}} \cdot H_{\text{P,CH}_3\text{OH}}}{\rho_{\text{Benzin}} \cdot H_{\text{P,Benzin}}} \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{s} \int \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} dt \quad (6.1)$$

Dieser Kraftstoffverbrauch wird wie bei konventionellen Fahrzeugen auf der Grundlage von definierten Fahrzyklen ermittelt, woraus sich in Abhängigkeit der Fahrzeugdaten entsprechende Leistungsprofile ergeben. Die aus den Fahrzeugdaten resultierenden Fahrwiderstände stellen unabhängig von der Antriebsart des Kraftfahrzeugs in Kombination mit den Testzyklen den Ausgangspunkt jeder Fahrzeugsimulation dar und werden deshalb im folgenden Kapitel separat betrachtet.

6.1 Grundlagen der Fahrzeugsimulation

6.1.1 Fahrzyklen

Fahrzyklen bilden die Grundlage zur Ermittlung des Kraftstoffverbrauchs und der Emissionen in der Automobilindustrie. Gerade im Bereich von Brennstoffzellen können die Testzyklen außerdem wichtige Informationen für die Dimensionierung des Brennstoffzellensystems (Maximalleistung, Systemdynamik) liefern. Bedingt durch die unterschiedlichen Leistungsanforderungen, die den verschiedenen Testzyklen zugrunde liegen, haben sie einen wesentlichen Einfluß auf den ermittelten Kraftstoffverbrauch. Deshalb sollen im folgenden zwei häufig verwendete Fahrprofile zunächst beschrieben und anschließend deren Einfluß auf den Kraftstoffverbrauch aufgezeigt werden.

MVEG-Zyklus

In Europa wird im allgemeinen der NEDC (New European Driving Cycle) oder NEFZ (Neuer Europäischer Fahrzyklus) zur Ermittlung von Kraftstoffverbrauch und Emissionen herangezogen. In Anlehnung an die Arbeitsgruppe der Europäischen Union, die diesen Zyklus erarbeitet hat, wird im Automobilbereich vorwiegend die Abkürzung MVEG (Motor Vehicle Emission Group) verwendet. Dieser Zyklus setzt sich, Bild 6.1, aus einem städtischen und einem außerstädtischen Anteil zusammen.

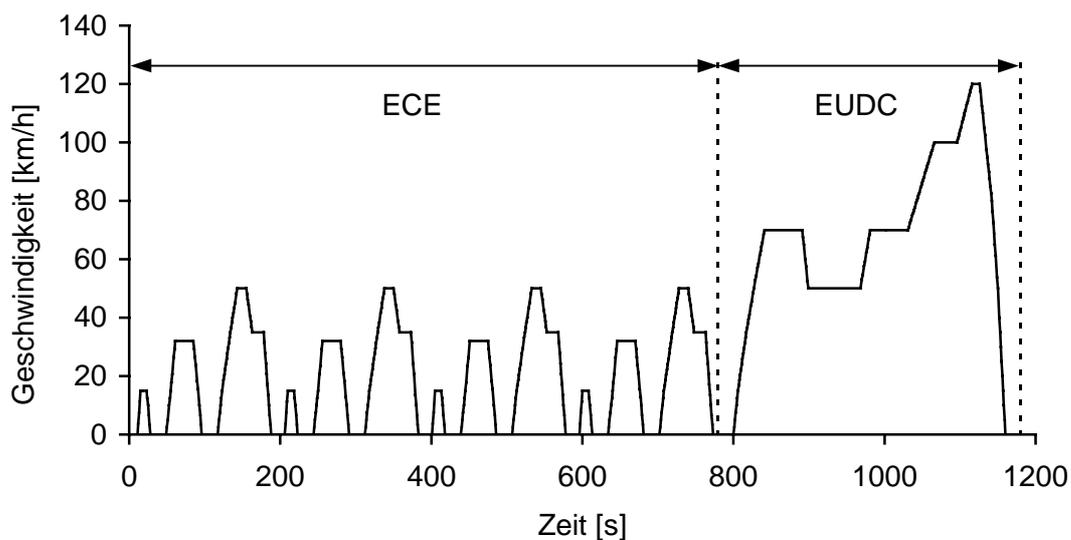


Bild 6.1: Europäischer Fahrzyklus (MVEG)

Der städtische Anteil (ECE) besteht aus vier identischen Sequenzen, die in ihrer Summe einer Gesamtzyklusdauer von 780 Sekunden und einer Fahrstrecke von 4052 Metern bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 18,8 km/h entsprechen. Der außerstädtische, zweite Teil wird auch als EUDC (**Extra Urban Drive Cycle**) bezeichnet. Seine Dauer beträgt 400 Sekunden, woraus sich im MVEG-Zyklus eine Gesamtzyklusdauer von 1180 Sekunden sowie eine Fahrstrecke von 11007 Metern bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 33,6 km/h ergibt. Dieser Zyklus zeichnet sich durch relativ moderate, konstante Beschleunigungs- und Verzögerungsphasen aus und stellt deshalb im Hinblick auf Fahrleistungen nur mäßige Anforderungen an Kraftfahrzeuge. Gleichzeitig enthält dieser Zyklus Konstantfahrten und Stillstandsanteile, die bezogen auf die Gesamtzyklusdauer 28,7% betragen.

FTP75-Zyklus

Im Jahre 1975 wurde in den USA der FTP75-Test (**Federal Test Procedure**) eingeführt, der im Vergleich zum MVEG-Zyklus wesentlich höhere Beschleunigungsvorgänge auch bei hohen Geschwindigkeiten erfordert, Bild 6.2. Aus diesem Grund stellt dieser Testzyklus relativ hohe Anforderungen an die Dynamik und die Leistung von Fahrzeugen. Der gesamte Testzyklus dauert insgesamt 1877 Sekunden, in denen eine Fahrstrecke von 17884 Metern zurückgelegt wird. Nach 1372 Sekunden ist eine Standzeit von zehn Minuten vorgesehen, und im Anschluß daran wird die erste Sequenz (0-506 Sekunden) erneut durchfahren. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt 31,7 km/h und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie im MVEG-Zyklus. Dagegen fällt der Stillstandsanteil mit 17,4% wesentlich geringer aus.

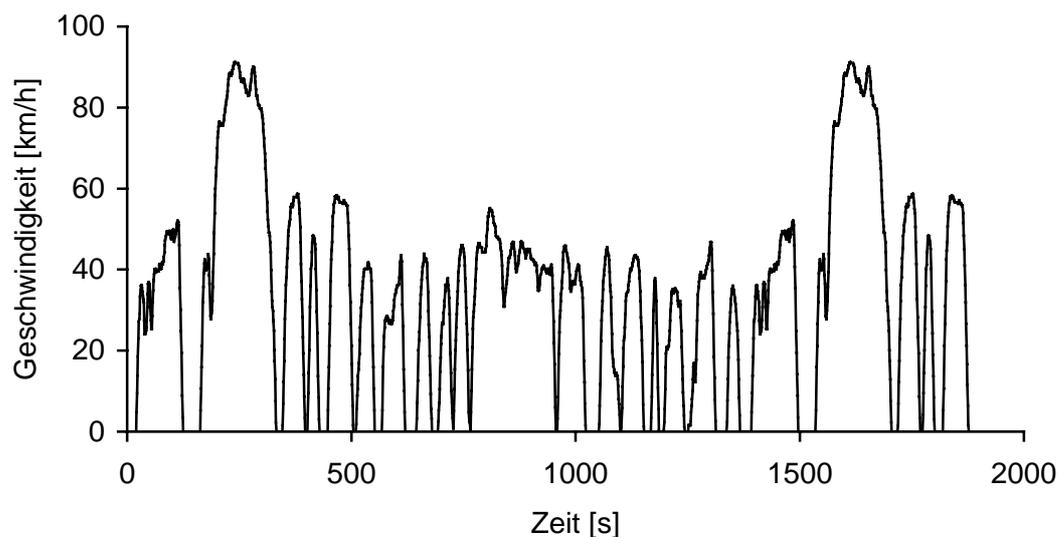


Bild 6.2: Amerikanischer Fahrzyklus (FTP75)

6.1.2 Leistungsbedarf des Fahrzeugs

Zur Fortbewegung eines Fahrzeugs gemäß eines Fahrprofils muß eine Antriebsleistung aufgebracht werden, die durch den zu überwindenden Fahrwiderstand bestimmt wird. Dieser teilt sich auf in stationäre Anteile, d.h. Fahrt bei konstanter Geschwindigkeit, und einen dynamischen Anteil, der durch die Beschleunigung sowie Verzögerung des Fahrzeugs entsteht. Der Rollwiderstand wird in der Ebene im wesentlichen durch die Formänderungsarbeit am Rad, den verwendeten Reifentyp, den Reifenluftdruck, den Straßenbelag und die Achslast bestimmt [6] und ist nahezu unabhängig von der Fahrzeuggeschwindigkeit. Diese Einflußgrößen werden im Rollwiderstandsbeiwert f_R zusammengefaßt:

$$F_{\text{Roll}} = f_R \cdot m_{\text{Fahrzeug}} \cdot g \quad (6.2)$$

Der Rollwiderstand ist um so größer, je kleiner der Reifenradius r_{dyn} und je größer die Formänderung ist, und steigt demnach mit zunehmender Belastung sowie abnehmendem Reifendruck. Außerdem muß der Luftwiderstand überwunden werden, der durch die konstruktionsabhängigen Größen c_W und A sowie durch die Fahrzeuggeschwindigkeit v bestimmt wird:

$$F_{\text{Luft}} = c_W \cdot A \cdot \frac{\rho_L}{2} \cdot v^2 \quad (6.3)$$

Bei einer Steigungsfahrt muß zusätzlich ein Steigungswiderstand überwunden werden, der sich aus der Fahrzeugmasse und dem Steigungswinkel ergibt:

$$F_{\text{Steigung}} = m_{\text{Fahrzeug}} \cdot g \cdot \sin(\alpha) \quad (6.4)$$

Die Straßensteigung ist definiert als Quotient aus vertikaler und horizontaler Fahrbahnprojektion, was dem Tangens des Steigungswinkels α entspricht. Im Straßenverkehr wird diese Steigung üblicherweise in Prozent angegeben, was bedeutet, daß ein Steigungswinkel von 45° mit einer Steigung von 100% identisch ist. Da die Fahrversuche auf ebener Strecke durchgeführt werden, kann zwar bei der Simulation auf eine weitere Betrachtung des Steigungswiderstandes verzichtet werden, dennoch ist dieser optional im Simulationsprogramm enthalten. Neben diesen stationären Widerständen treten bei Beschleunigungen bzw. Verzögerungen Trägheitskräfte auf, die sich aus translatorischen und rotatorischen Anteilen zusammensetzen und zu einem Beschleunigungswiderstand führen:

$$F_a = F_{a,\text{trans}} + F_{a,\text{rot}} = \left(\frac{\Theta}{r_{\text{dyn}}^2} + m_{\text{Fahrzeug}} \right) \cdot a \quad (6.5)$$

Das Trägheitsmoment Θ der rotierenden Teile setzt sich wiederum aus den Anteilen des Motors und der Reifen sowie dem Übersetzungsverhältnis i zusammen:

$$\Theta = 4 \cdot \Theta_{\text{Rad}} + \Theta_{\text{M}} \cdot i^2 \quad (6.6)$$

Aus der Summe der zu überwindenden Fahrwiderstände ergibt sich mit der Fahrgeschwindigkeit die aufzubringende mechanische Leistung am Rad

$$P_{\text{Rad}} = \sum F_i \cdot v \quad (6.7)$$

und unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade von Motor η_{M} und Getriebe η_{G} die elektrische Motorleistung:

$$P_{\text{M,elektrisch}} = \frac{P_{\text{Rad}}}{\eta_{\text{M}} \cdot \eta_{\text{G}}} \quad (6.8)$$

6.2 Fahrzeugkonfiguration und Aufbau des Simulationsprogramms

Das Modell des Brennstoffzellenfahrzeugs basiert auf einem sogenannten Ursache-Wirkungs-Prinzip, wobei die Abweichung zwischen der Sollgeschwindigkeit und der tatsächlichen Geschwindigkeit des Fahrzeugs als Ursache für die angestrebte Wirkung, die Geschwindigkeitsänderung des Fahrzeugs, aufzufassen ist. Den modularen Aufbau des Simulationsprogramms zeigt Bild 6.3, dessen einzelne Module sich wiederum in darunter liegende Ebenen verzweigen.

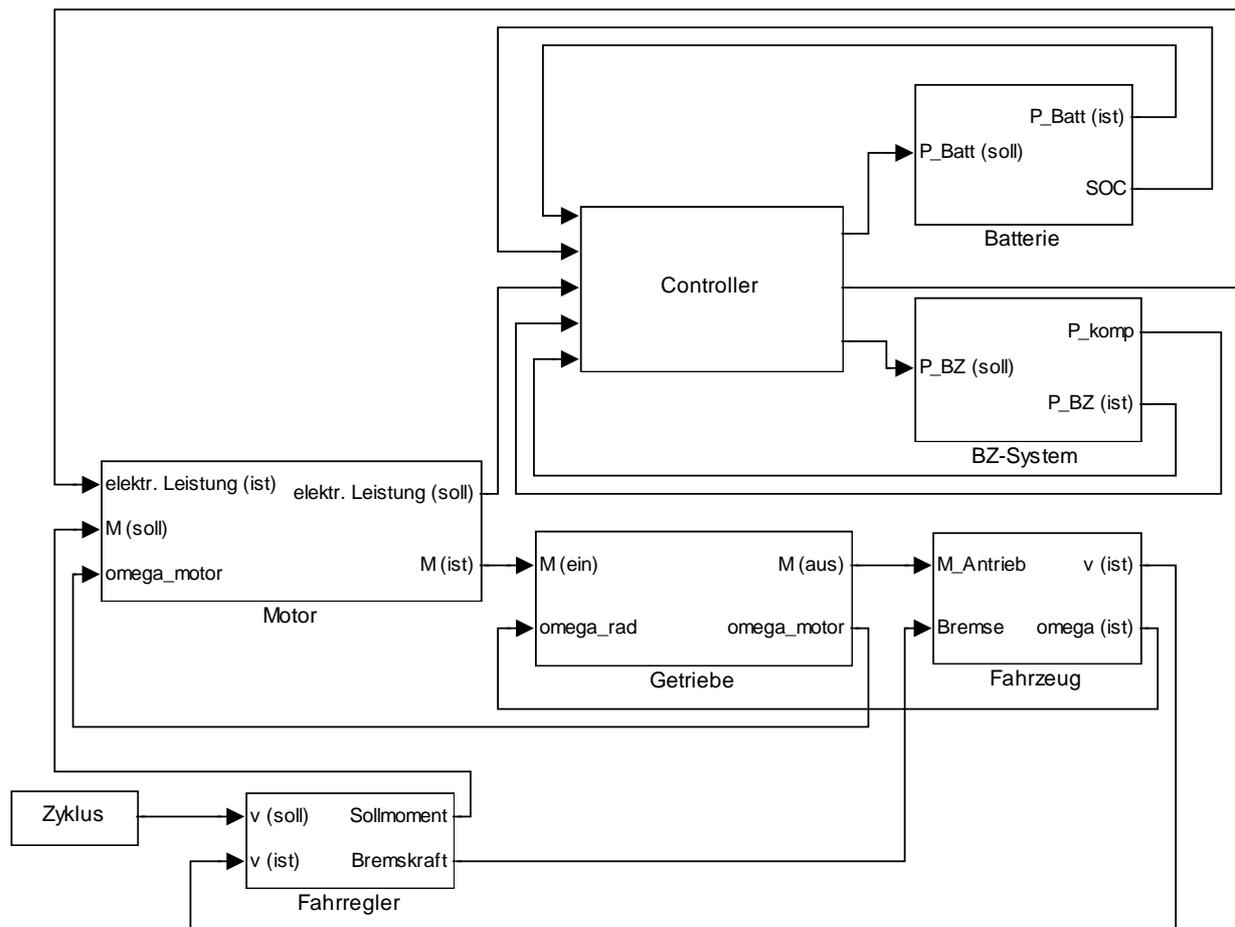


Bild 6.3: Modularer Aufbau des Simulationsprogramms

Den Ausgangspunkt der Simulation stellt der Fahrregler dar, der in diesem Fall als PI-Regler ausgeführt ist. In diesem Modul erfolgt ein relativ schneller und gleichzeitig genauer Abgleich zwischen der durch den Fahrzyklus vorgegebenen Soll- und der aktuellen Geschwindigkeit des Fahrzeugs. Entsprechend der Differenz zwischen Soll- und Ist-Geschwindigkeit wird durch das Gaspedal eine Drehmomentanforderung an das Modul „Motor“ bzw. bei einer negativen Differenz zusätzlich eine Bremskraft an das Modul „Fahrer“ aufgegeben. Im Modul „Motor“ führt die Drehmomentanforderung in Kombination mit der derzeitigen

Geschwindigkeit zu einer elektrischen Leistungsanforderung an den Controller, der diese Anforderung (Soll-Leistung) an Batterie und Brennstoffzellensystem weiterleitet. Aus der tatsächlich verfügbaren elektrischen Leistung ergibt sich mit dem Zusammenhang zwischen Motordrehzahl und Fahrzeuggeschwindigkeit

$$n_M = \frac{v_{\text{Fahrzeug}} \cdot i}{2 \cdot \pi \cdot r_{\text{dyn}}} \cdot \frac{1000}{60} \quad (6.9)$$

sowie dem entsprechenden Motorwirkungsgrad des Motorkennfeldes (vgl. Bild 3.11) das Drehmoment des Motors durch die Beziehung

$$M_M = \frac{P_{M,\text{elektrisch}} \cdot \eta_M}{2 \cdot \pi \cdot n_M} \cdot 60 \quad (6.10)$$

Das Ausgangsmoment des Motors ist identisch mit dem Eingangsmoment des Getriebes. Es wird im Modul „Getriebe“ mit konstanter Übersetzung und einem Wirkungsgrad von 96% in das Getriebeabtriebsmoment

$$M_{G,\text{aus}} = M_{G,\text{ein}} \cdot i \cdot \eta_G \quad (6.11)$$

gewandelt, das die Antriebskräfte auf die Räder überträgt. Gleichzeitig besteht zwischen der Getriebeeingangs- und der Abtriebsdrehzahl der folgende Zusammenhang:

$$n_{G,\text{aus}} = \frac{n_{G,\text{ein}}}{i} \quad (6.12)$$

Im Modul „Fahrzeug“ wird schließlich über die Summe der Fahrwiderstände zunächst ein Widerstandsmoment

$$M_W = (F_{\text{Roll}} + F_{\text{Luft}} + F_{\text{Brems}} + F_{\text{Steig}}) \cdot r_{\text{dyn}} \quad (6.13)$$

ermittelt. Über die Gleichgewichtsbeziehung zwischen dem Widerstands- und dem Getriebeabtriebsmoment läßt sich mit den entsprechenden Fahrzeugdaten die Beschleunigung des Fahrzeugs

$$a_{\text{Fahrzeug}} = \frac{M_{G,\text{aus}} - M_W}{m_{\text{Fahrzeug}} \cdot r_{\text{dyn}}^2 + \Theta} \cdot r_{\text{dyn}} \quad (6.14)$$

und durch Integration die aktuelle Fahrgeschwindigkeit

$$v_{\text{Fahrzeug}} = \int a_{\text{Fahrzeug}} dt \quad (6.15)$$

bestimmen, die dann wiederum eine Eingangsgröße des Moduls „Fahrer“ ist. Im Modul „Controller“ wird, resultierend aus der Leistungsanforderung des Motors unter Berücksichtigung des Verbrauchs der Nebenaggregate und der derzeitigen Nettoleistung der Brennstoffzelle, die Leistungsanforderung an die Batterie ermittelt. Diese Sollleistung ist in diesem Modell unter normalen Betriebsbedingungen, bedingt durch die hohe Dynamik der Traktionsbatterie, identisch mit der tatsächlich von ihr bereitgestellten Leistung. Gleichzeitig erfolgt in diesem Modul die Regelung des Brennstoffzellensystems, dessen Betriebspunkt vom Ladezustand der Batterie (SOC) abhängig ist. Ein PID-Regler vergleicht den aktuellen Ladezustand der Batterie mit dem Ausgangsladezustand und ermittelt entsprechend der Abweichung die Leistungsanforderung an das Brennstoffzellensystem.

Diese Leistungsanforderung stellt wiederum die Eingangsgröße des Moduls „BZ-System“ dar und wird nicht als kontinuierliches Signal, sondern gemäß der Betriebsstrategie des Brennstoffzellensystems in Form eines Rechtecksignals in den fünf Leistungsstufen 4, 8, 12, 16 und 20 kW abgebildet. Den einzelnen Leistungsstufen wird über ein Kennfeld die dazugehörige Kraftstoffmenge und -zusammensetzung für den Reformer zugewiesen. Hieraus wird analog dem Modell im Kapitel 5 die derzeitige Leistung der Brennstoffzelle ermittelt, die aufgrund der begrenzten Dynamik des Kompressors von der Anforderung abweicht. So reagiert das System beispielsweise auf einen sprunghaften Lastwechsel von 4 auf 8 kW mit einer rampenförmigen Verzögerung von 1,5s. Die resultierende Leistung der Brennstoffzelle verringert sich schließlich aufgrund der verlustbehafteten Transformation im DC/DC-Converter, wo die Spannung der Brennstoffzelle an die der Batterie bzw. des Motors angepaßt wird, in Abhängigkeit des Spannungsniveaus der Brennstoffzelle.

Im Modul „Batterie“ wird mit Hilfe der im Kapitel 4.4 aufgestellten Beziehungen aus der Leistungsanforderung an die Batterie über die Nennkapazität K_n , dem Ausgangsladezustand SOC_0 und dem entnommenen Strom $I(t)$ deren aktueller Ladezustand ermittelt:

$$SOC = SOC_0 - \frac{1}{3600 \cdot K_n} \int I(t) dt \quad (6.16)$$

Die bereitgestellte Leistung ist unter der Voraussetzung, daß der minimale Ladezustand von 50% nicht unterschritten und die maximal zulässigen Betriebszustände (vgl. Kap. 3.7) nicht überschritten werden, mit der angeforderten Leistung identisch und wird zusammen mit dem aktuellen Ladezustand als Ausgangsgröße dieses Moduls an den Controller zurückgegeben. In diesem Modul ist außerdem der Umrichter enthalten, der den von Batterie und Brennstoffzellensystem erzeugten Gleichstrom mit einem als konstant angenommenen Wirkungsgrad von 95% in den für den Antrieb erforderlichen Wechselstrom überführt und den Wert der zur Fortbewegung des Fahrzeugs verfügbaren Leistung an das Modul „Motor“ weitergibt.

6.3 Analyse von Lastprofilen

Die Gegenüberstellung der wesentlichen Fahrzyklen in Kap. 6.1.1 hat gezeigt, daß sich die Fahrprofile von MVEG- und FTP75-Zyklus in Bezug auf Fahrgeschwindigkeit, Beschleunigung und Stillstandsanteil relativ stark unterscheiden. Infolgedessen ergeben sich in den Zyklusverläufen voneinander abweichende Leistungsanforderungen an den Antrieb, was durch Bild 6.5 und Bild 6.5 verdeutlicht wird.

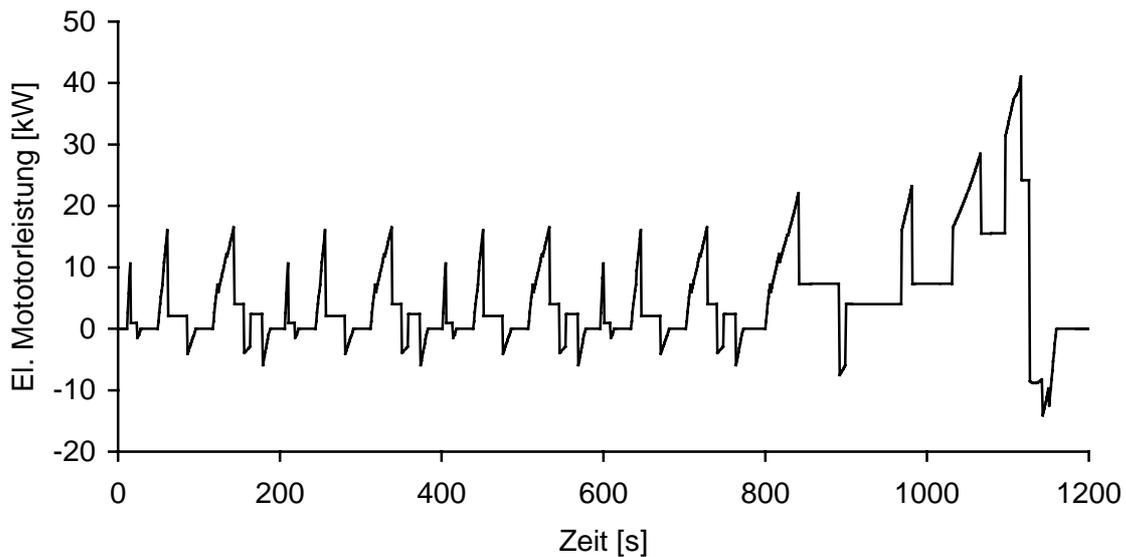


Bild 6.4: Elektrische Leistungsaufnahme des Motors im MVEG-Zyklus

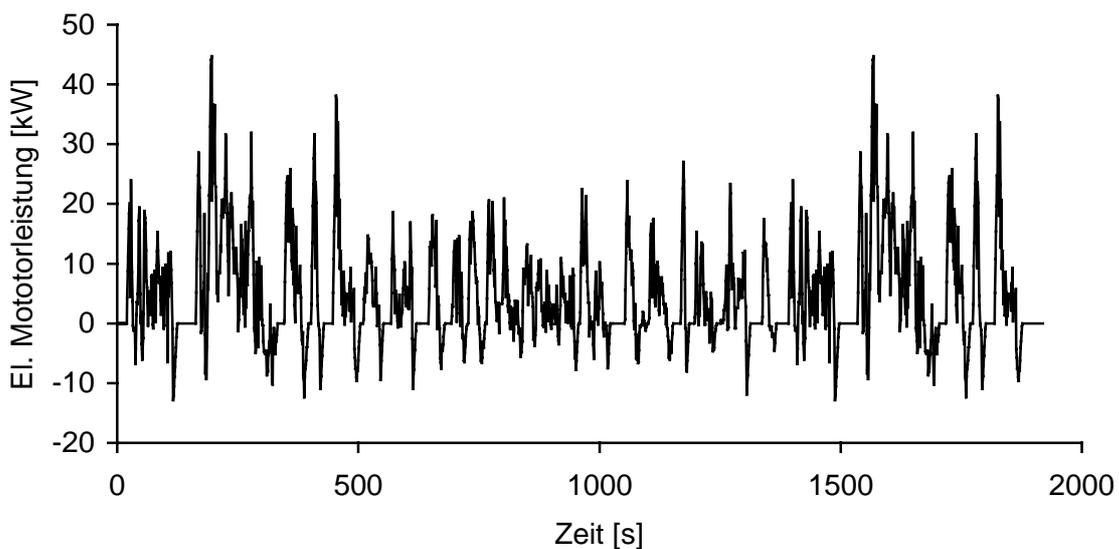


Bild 6.5: Elektrische Leistungsaufnahme des Motors im FTP-Zyklus

Zwar liegt die Höchstgeschwindigkeit im FTP75-Zyklus mit 95 km/h deutlich unterhalb der im MVEG-Zyklus (120 km/h), dennoch ergibt sich dort mit 44,7 kW gegenüber 41 kW nicht nur ein höherer Maximalwert der elektrischen Antriebsleistung am Motor, sondern gleichzeitig mit 5,4 kW im Gegensatz zu 5,1 kW auch ein höherer Mittelwert, Tabelle 6.1.

		MVEG-Zyklus	FTP75-Zyklus
$V_{\text{Benzin,100km}}$	[l/100km]	8,9	8,7
$P_{\text{M,elektrisch,mittel}}$	[kW]	5,1	5,4
$P_{\text{M,elektrisch,max}}$	[kW]	41	44,7
Stillstandsanteil	[%]	27,4	18,7
Nachlaufzeit	[s]	120	40
$\eta_{\text{BZ-System,mittel}}$	[%]	23,5	24,2
$\eta_{\text{M,mittel}}$	[%]	88,8	88,4

Tabelle 6.1: Simulationsergebnisse in MVEG- und FTP75-Zyklus

Trotz der geringeren Leistungsanforderung fällt der energieäquivalente Benzinverbrauch mit 8,9 l/100km im MVEG-Zyklus gegenüber dem Verbrauch im FTP75-Zyklus etwas höher aus. Dieser Mehrverbrauch im europäischen Testzyklus ist zum einen auf den deutlich höheren Stillstandsanteil zurückzuführen. Zum anderen wird im außerstädtischen Teil des MVEG-Zyklus die Traktionsbatterie entladen, so daß das System etwa 120 Sekunden lang nachlaufen muß, um diese wieder in den Ausgangszustand zu überführen. Da sowohl im Stillstand als auch in der Nachlaufzeit eine relativ hohe Grundlast von etwa 2,4 kW anliegt, die der Aufrechterhaltung der Funktionalität des Brennstoffzellensystems und nicht der Fortbewegung dient, erhöht sich gerade bei diesem System entsprechend dem Stillstandsanteil und der Nachlaufzeit auch der auf eine Fahrstrecke bezogene Kraftstoffverbrauch.

Entsprechend der Leistungsanforderung an den Antrieb verändert sich auch die Leistungsanforderung an das Brennstoffzellensystem. Während dieses im städtischen Teil des MVEG-Zyklus überwiegend im unteren Lastbereich betrieben wird, läuft das System im weiteren Verlauf des Zyklus überwiegend im oberen Lastbereich, Bild 6.7.

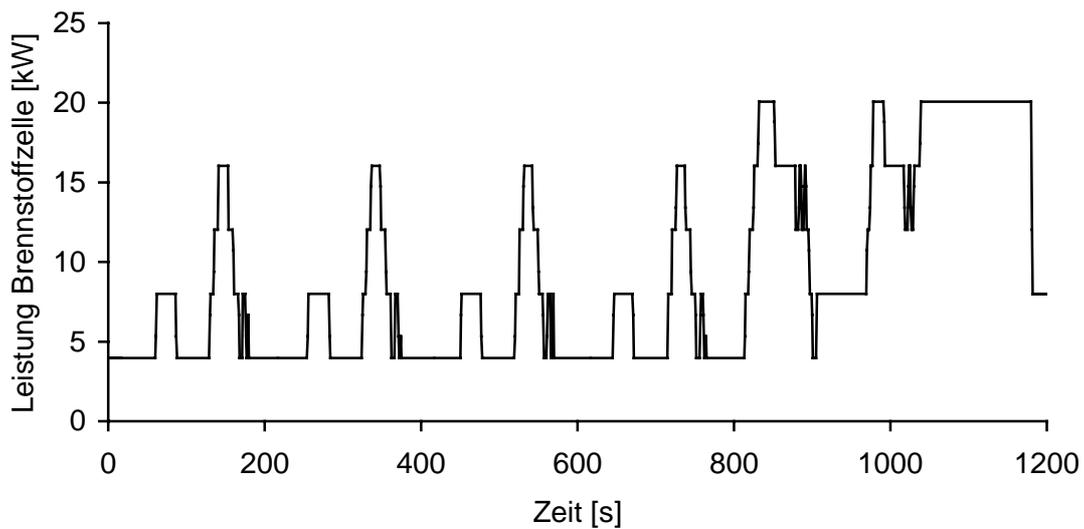


Bild 6.6: Zeitlicher Verlauf der Brennstoffzellenleistung im MVEG-Zyklus

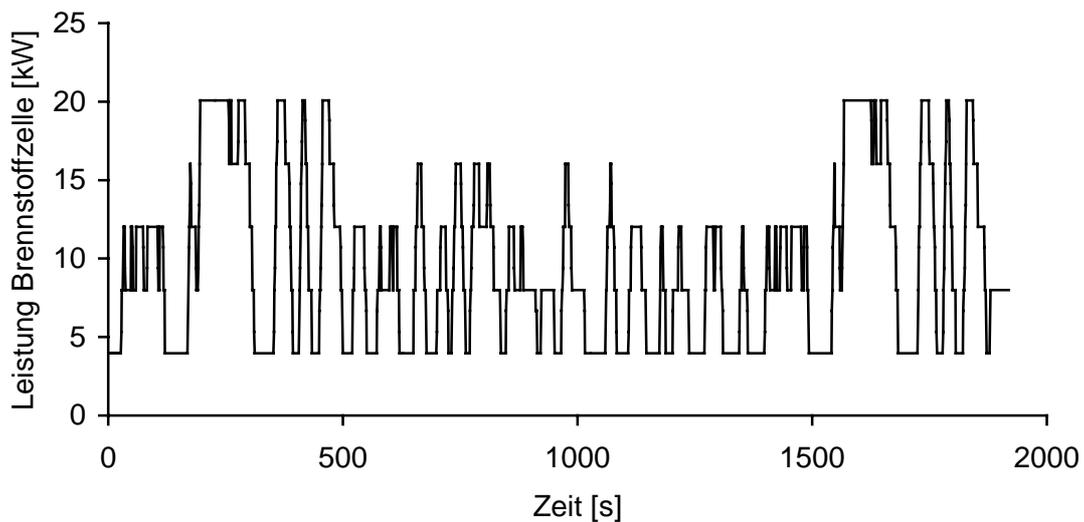


Bild 6.7: Zeitlicher Verlauf der Brennstoffzellenleistung im FTP-Zyklus

Im FTP-Zyklus werden dagegen alle Lastbereiche viel gleichmäßiger abgedeckt, was durch die in Bild 6.8 dargestellte Häufigkeitsverteilung der Brennstoffzellenleistung in beiden Fahrzyklen verdeutlicht wird. Die Untersuchungen in Kap.5 haben gezeigt, daß der Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems maßgeblich durch den Leistungsbedarf des Kompressors bestimmt wird und bei einer Brennstoffzellenleistung von etwa 12 kW den maximalen Wert erreicht. Im MVEG-Zyklus wird das System jedoch überwiegend im unteren sowie oberen Lastbereich und somit bei ungünstigen Wirkungsgraden betrieben. Dagegen liegt der Anteil, bei dem das System bei 12 kW bzw. bei maximalem Wirkungsgrad betrieben wird (vgl. Kap. 5.2), unterhalb von 7% und fällt gegenüber dem Anteil von mehr als 20% im

FTP-Zyklus deutlich geringer aus. Somit ergibt sich im MVEG-Zyklus ein geringerer mittlerer Systemwirkungsgrad, der einen zusätzlichen Kraftstoffverbrauch zur Folge hat.

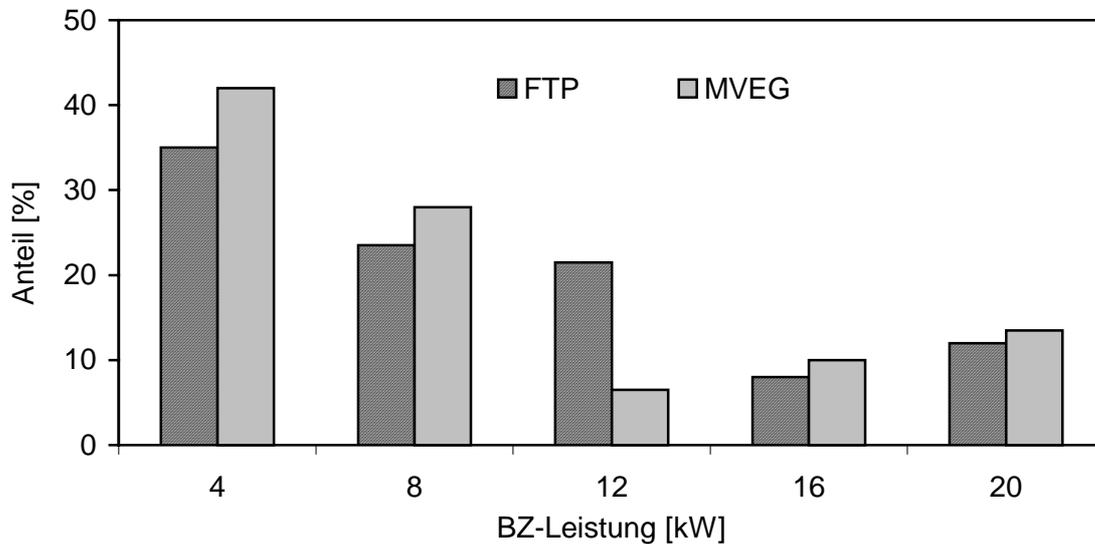


Bild 6.8: Häufigkeitsverteilung der Brennstoffzellenleistung in unterschiedlichen Fahrzyklen

Die Gegenüberstellung von Simulationsergebnissen der zwei Fahrzyklen macht deutlich, daß der Kraftstoffverbrauch vom zugrunde gelegten Fahrzyklus beeinflusst wird. Aus diesem Grund sollten zur Beurteilung und Bewertung unterschiedlicher Antriebskonzepte im Idealfall mehrere, sich grundlegend unterscheidende Fahrzyklen herangezogen werden. Auf Grundlage dieser Fahrzyklen sind die einzelnen Systemkomponenten so zu dimensionieren, daß sich ihre maximalen Wirkungsgrade in dem Lastbereich befinden, in dem das System vorwiegend betrieben wird. Gleichzeitig muß die Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung der Grundlast des Brennstoffzellensystems beim Stillstand des Fahrzeugs vorangetrieben werden.

Gegenüber einem vergleichbaren Fahrzeug mit Verbrennungsmotor, dessen Benzinverbrauch im europäischen Fahrzyklus mit durchschnittlich 7 l/100km angegeben ist, ergibt sich für das Brennstoffzellenfahrzeug ein Mehrverbrauch von nahezu zwei Litern. Während sich die Verbrauchswerte konventioneller Fahrzeuge mit hoher Genauigkeit angeben und zukünftig nur noch geringfügig reduzieren lassen, handelt es sich beim Verbrauch des Brennstoffzellenfahrzeugs um ein Simulationsergebnis, das derzeit weder im Experiment zu verifizieren noch mit Erfahrungswerten zu vergleichen ist. Aus diesem Grund sollen bei der Systemanalyse in den sich anschließenden Kapiteln nicht die absoluten Verbrauchswerte im Vordergrund stehen, sondern vielmehr das Verbesserungspotential, das sich sowohl durch Modifikationen der Betriebsstrategie und der Konfiguration des Brennstoffzellensystems ergibt, bewertet werden.

6.4 Betriebsstrategie des Brennstoffzellensystems im Zyklus

Nachdem im vorherigen Kapitel mögliche Maßnahmen zur Verbrauchsreduzierung angerissen wurden, soll in diesem Kapitel zunächst aufgezeigt werden, wie sich Modifikationen der Betriebsstrategie des Brennstoffzellensystems tendentiell auf den Kraftstoffverbrauch des Fahrzeugs auswirken, ohne daß bauliche Veränderungen am System vorgenommen werden.

6.4.1 Begrenzung der Minimalleistung des Brennstoffzellensystems

Da der Kraftstoffverbrauch eines Brennstoffzellenfahrzeugs maßgeblich vom Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems bestimmt wird und dieser wiederum in hohem Maße lastabhängig ist, sollte das System idealerweise überwiegend im mittleren Lastbereich und damit bei hohem Wirkungsgrad betrieben werden. Gleichzeitig kann die Leistung des Brennstoffzellensystems nach unten begrenzt werden, um den Betriebsbereich mit ungünstigem Wirkungsgrad zu umgehen. Im konkreten Fall wird die Minimalleistung der Brennstoffzelle auf 8 kW begrenzt und der Standardstrategie gegenübergestellt, in der die Minimalleistung 4 kW beträgt und somit nur geringfügig oberhalb des Betriebspunktes liegt, wo die Nettoleistung des Brennstoffzellensystems zu null wird. Bild 6.9 zeigt die Verläufe der Brennstoffzellennettoleistung der zwei unterschiedlichen Betriebsstrategien.

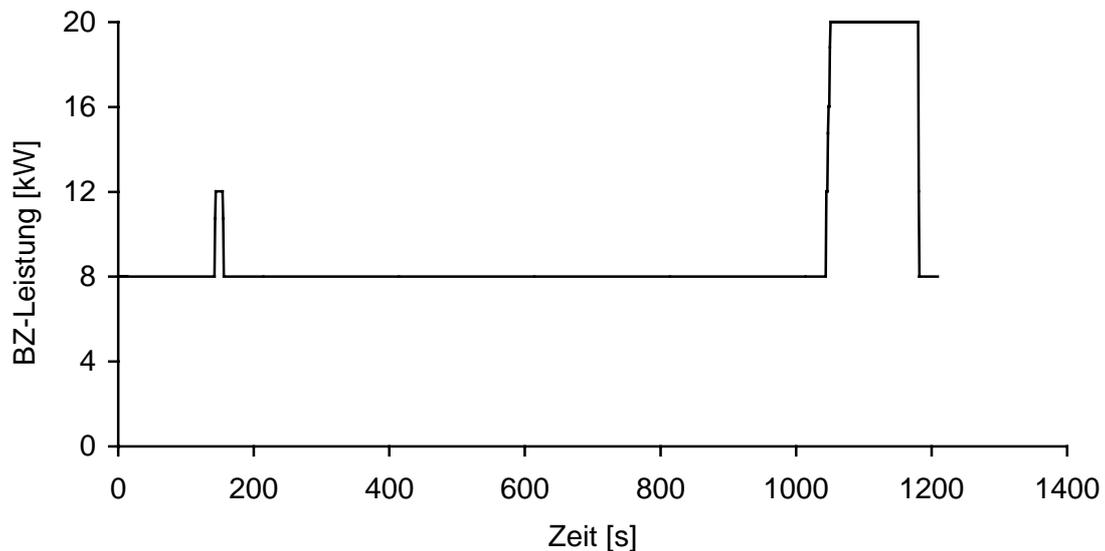


Bild 6.9: Zeitlicher Verlauf der Brennstoffzellenleistung bei Variation der Minimalleistung

Während bei der Standardstrategie das Brennstoffzellensystem relativ dynamisch betrieben wird und ein gewisser Zusammenhang zum Geschwindigkeits- bzw. Lastprofil erkennbar ist, wird das System durch die Leistungsbegrenzung auf 8 kW fast ausschließlich in diesem unteren Betriebspunkt betrieben. Dabei fungiert das Brennstoffzellensystem prinzipiell nur als Range-Extender, während die gesamte Dynamik durch die Traktionsbatterie bereitgestellt wird. Ursache hierfür ist die Regelstrategie, wonach die Leistungsanforderung an die Brennstoffzelle durch den aktuellen Ladezustand der Batterie bestimmt wird. Das führt dazu, daß gerade im städtischen Teil des Zyklus, in dem die vom Brennstoffzellensystem gelieferte Nettoleistung zumeist höher ist als die zur Fortbewegung des Fahrzeugs erforderliche Antriebsleistung, der aktuelle Ladezustand der Batterie meist oberhalb ihres Ausgangsladezustands liegt und somit keine Regelung erfolgt. Erst nach etwa 1050 Sekunden wird durch den höheren Leistungsbedarf im außerstädtischen Teil der Ausgangsladezustand der Batterie unterschritten und deshalb vom Brennstoffzellensystem zusätzliche Leistung angefordert. Diese Veränderung der Betriebsstrategie führt gegenüber der Standardstrategie zu einer Kraftstoffersparnis von 0,4 Litern, was einem Verbrauch von 8,5 l/100km entspricht, Tabelle 6.2.

$P_{BZ,min}$	[kW]	4	8
η_{BZ}	[%]	48,3	47,9
$\eta_{Reformer}$	[%]	90,8	91,2
$\eta_{Kompressor}$	[%]	56,7	61,7
$\eta_{BZ-System}$	[%]	23,5	24,9
$V_{Benzin,100km,MVEG}$	[l/100km]	8,9	8,5

Tabelle 6.2: Simulationsergebnisse bei Variation der minimalen Leistung der Brennstoffzelle

Da in beiden Fällen sowohl die fahrzeugseitige Leistungsanforderung als auch die Konfiguration des Systems identisch sind, ist die Kraftstoffersparnis ausschließlich auf den höheren mittleren Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems von 24,9% gegenüber 23,5% und somit auf die Betriebsstrategie zurückzuführen. Dieser höhere Wirkungsgrad des Systems wird wiederum weniger durch den Wirkungsgrad der Wasserstofferzeugung und der Brennstoffzelle, als vielmehr durch den Kompressor verursacht, dessen mittlerer Wirkungsgrad sich auf 61,7% erhöht.

6.4.2 Variation des Betriebsdruckes des Brennstoffzellensystems

Eine weitere Möglichkeit, die Betriebsstrategie des Brennstoffzellensystems zu modifizieren, ohne bauliche Veränderungen vorzunehmen, besteht darin, dessen Betriebsdruck der Lastanforderung anzupassen. Dabei wird das Brennstoffzellensystem, wie bereits im Kap. 5.4 beschrieben, im Teillastbereich bei geringerem Druck betrieben als bei Maximalleistung. Diese Strategie hat zur Folge, daß sich die mittleren Wirkungsgrade sowohl der Brennstoffzelle als auch des Kompressors verschlechtern, Tabelle 6.3, sich hingegen der mittlere Wirkungsgrad des Systems von 23,5% auf 24,6% verbessert und somit auch der Kraftstoffverbrauch um 0,3 Liter verringert.

		P=3bar	p=f(P _{BZ})
η_{BZ}	[%]	48,3	47,4
$\eta_{BZ\text{-System}}$	[%]	23,5	24,6
$\eta_{\text{Kompressor}}$	[%]	56,7	50,4
$E_{\text{Kompressor}}$	[MJ]	2,9	2,3
$V_{\text{Benzin,100km,MVEG}}$	[l/100km]	8,9	8,6

Tabelle 6.3: Simulationsergebnisse bei Variation des Betriebsdrucks

Dieser gegenläufige Effekt ist darauf zurückzuführen, daß sich trotz der Verschlechterung des Kompressorwirkungsgrades, bedingt durch den Zusammenhang zwischen Druckverhältnis und Leistungsaufnahme (vgl. 4.57), dessen effektiver Energiebedarf um etwa 20% verringert. Unter der Annahme, daß der Wirkungsgrad des Kompressors bei variablem und konstantem Druck identisch ist, würde sich dessen Energiebedarf noch weiter verringern und somit der Kraftstoffverbrauch zusätzlich verringern. Aus diesen Gründen stellt diese Betriebsstrategie eine echte Alternative zu den herkömmlichen Strategien dar und sollte experimentell näher untersucht werden.

Die Variation des Betriebsdrucks und der Minimalleistung des Brennstoffzellensystems macht deutlich, daß vor allem der Auslegung des Kompressors hinsichtlich einer Verbesserung des Wirkungsgrades von Brennstoffzellensystemen in Zukunft eine hohe Bedeutung zukommt. Gleichzeitig zeigt diese Gegenüberstellung aber auch, daß sich durch eine gezielte Optimierung der Betriebsstrategie der Kraftstoffverbrauch unter Umständen erheblich reduzieren läßt, ohne daß Veränderungen an der Systemkonfiguration vorzunehmen sind.

6.5 Konfiguration des Brennstoffzellensystems

Die Untersuchung der wesentlichen Systemkomponenten hat gezeigt, daß diese nicht unbedingt dem heutigen Stand der Technik entsprechen, und Veränderungen in der Systemkonfiguration zwangsläufig zur Verbesserung des Systemwirkungsgrades führen (Kap. 5.3). Deshalb soll in diesem Kapitel untersucht werden, inwieweit sich Modifikationen der Systemkonfiguration auf den Kraftstoffverbrauch im MVEG-Zyklus auswirken.

6.5.1 Verhältnis Batterie-/Brennstoffzellenleistung

Im Kapitel 2 wurden sowohl die positiven als auch die negativen Aspekte von reinen Brennstoffzellen- und Elektrofahrzeugen eingehend behandelt. Aus dieser Gegenüberstellung wird deutlich, daß zumindest zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine der beiden Antriebsvarianten für sich allein betrachtet eine echte Konkurrenz für den Verbrennungsmotor darstellt. Jedoch besitzen Batterie und Brennstoffzelle zusammen ein großes Potential, wenn in einer Hybridkonfiguration gezielt die jeweiligen Vorteile ausgenutzt und gleichzeitig die Nachteile entweder kompensiert oder unterdrückt werden.

Aufgrund der leistungsfähigen Traktionsbatterie handelt es sich beim CAPRI-Fahrzeug eher um ein Elektro- als ein Brennstoffzellenfahrzeug, das sich theoretisch, wenn auch mit stark eingeschränkter Reichweite und Maximalleistung, als reines E-Fahrzeug betreiben ließe. In zukünftigen Fahrzeugen soll dagegen entweder ganz auf die Batterie verzichtet werden oder zumindest deren Anteil an der Maximalleistung so weit verringert werden, daß diese nur noch in der Startphase, bei hohen Beschleunigungsvorgängen und zur Rekuperation bzw. Speicherung der Bremsenergie benötigt wird. Im konkreten Fall kann zwar aufgrund der unzureichenden Systemdynamik nicht vollständig auf die Batterie verzichtet werden, es soll aber dennoch tendentiell aufgezeigt werden, wie sich eine Verringerung der Batterieleistung bei gleichzeitiger Vergrößerung des Brennstoffzellensystems auf das Verhalten des Fahrzeugs im Zyklus auswirkt. Deshalb werden an dieser Stelle zusätzlich zwei Fälle untersucht, in denen die Leistung des Brennstoffzellensystems gegenüber der Standardkonfiguration (20 kW) auf 30 bzw. 40 kW erhöht und die Batterieleistung entsprechend verringert wird. Dabei werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Der Einfluß von Volumen- bzw. Gewichtsveränderung findet keine Berücksichtigung.
- Das Batteriemodell bleibt unverändert, es erfolgt jedoch neben der Leistungs- auch eine Kapazitätsbegrenzung.
- Die Anzahl der Stacks wird von zwei auf drei bzw. vier erhöht.
- Die Anzahl der Reformer wird von 24 auf 36 bzw. 48 erhöht.

Diese Annahmen erscheinen durchaus zulässig und sind im Modell relativ einfach umzusetzen. Dagegen stellt die Anpassung des Kompressors ein Problem dar, da dieser nicht wie die Brennstoffzelle oder der Reformer modular aufgebaut ist, sondern speziell für die Basiskonfiguration und somit einen bestimmten Betriebsbereich konstruiert wurde. Eine Erweiterung des Betriebsbereichs wäre zwar zumindest theoretisch über eine entsprechende Drehzahlerhöhung möglich, hätte aber zwangsläufig bei maximaler Leistung der Brennstoffzelle einen extrem schlechten relativen Wirkungsgrad kleiner als 25% zur Folge, Bild 6.10. Es besteht aber unter anderem die Möglichkeit, das Länge-Durchmesser-Verhältnis (L/D) der Rotoren zu verringern, um den Wirkungsgradverlauf des Kompressors maßgeblich zu beeinflussen [68]. Durch diese konstruktive Modifikation wird zwar keine Verbesserung des maximalen Wirkungsgrades erzielt, jedoch ergibt sich ein deutlich flacherer Wirkungsgradverlauf, mit dem Ergebnis, daß sich auch im oberen Lastbereich noch ausreichend hohe Wirkungsgrade einstellen.

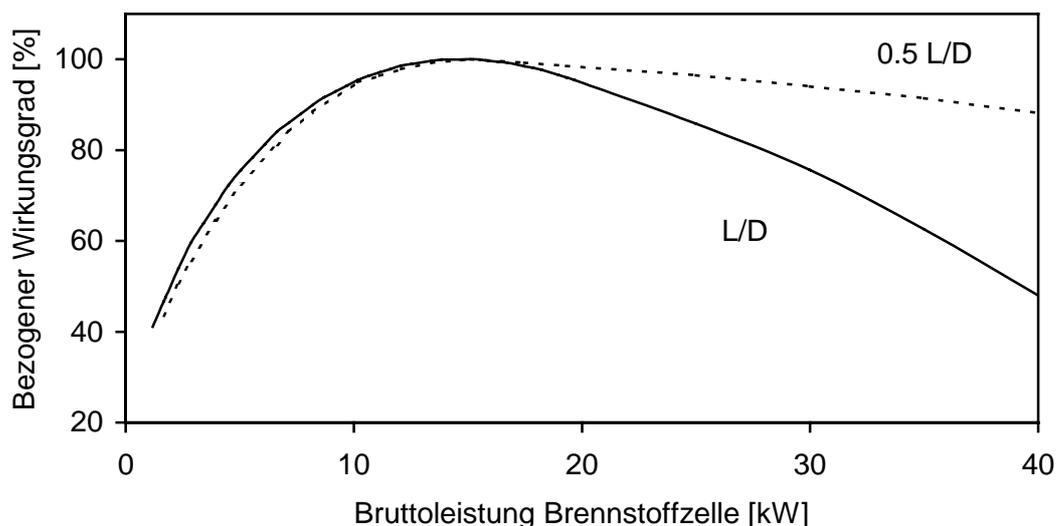


Bild 6.10: Lastabhängigkeit des Kompressorwirkungsgrades bei Veränderung der Geometrie

In Tabelle 6.4 sind die wesentlichen Simulationsergebnisse dieser Parametervariation dargestellt. Es wird deutlich, daß eine Verschiebung des Leistungsverhältnisses zugunsten des Brennstoffzellensystems (Variante II) gegenüber der Standardkonfiguration zu einer effizienteren Ausnutzung der Energie führt, was sich in einem geringeren äquivalenten Benzinverbrauch äußert. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, daß durch die Verwendung von vier Stacks (Variante II) die Stackfläche verdoppelt wird und somit bei gleicher Gesamtleistung aller Zellen jede einzelne Zelle noch weiter im Teillastbereich und somit bei einem höheren Wirkungsgrad betrieben wird. Zum anderen führt die Verdoppelung der Zellenzahl zu einem Hochsetzen der Stack-Spannung, verbunden mit einer Annäherung an

das Spannungsniveau des Motors, wodurch die Verluste im Hochsetzsteller abnehmen und sich somit dessen Wirkungsgrad verbessert.

		Standard	Variante I	Variante II
$P_{BZ,max}$	[kW]	20	30	40
$P_{Batterie,max}$	[kW]	40	30	20
$V_{Benzin,100km,MVEG}$	[l/100km]	8,9	8,2	7,8
η_{BZ}	[%]	48,3	50,2	51,3
$\eta_{Reformer}$	[%]	90,8	90,5	90,3
$\eta_{BZ-System}$	[%]	23,5	24,3	24,7
$Q_{E,Batterie}$	[Ah]	3,3	2,8	2,5

Tabelle 6.4: Simulationsergebnisse bei Variation von Batterie- und Brennstoffzellenleistung

Ein entgegengesetzter Effekt ist dagegen bei der H_2 -Erzeugung zu beobachten, da sich der Durchfluß hier auf eine größere Anzahl von Reformern aufteilt. Dies hat zur Folge, daß jedes einzelne Modul weniger ausgelastet ist und somit die H_2 -Erzeugung bei geringerem Wirkungsgrad erfolgt (vgl. Kap.5). Dieser Effekt hat jedoch einen geringeren Einfluß als der der Brennstoffzelle, was dazu führt, daß sich der Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems von 23,5% auf 24,7% verbessert.

Positiv wirkt sich bei den Varianten eins und zwei außerdem die in geringerem Umfang aus der Batterie entnommene Ladung $Q_{E,Batterie}$ aus, da Entladungs- und Ladungsvorgänge in Batterien stets mit Verlusten behaftet sind. Diese Verlustladung muß zwangsläufig vom Brennstoffzellensystem aufgebracht werden und dient nicht der Fortbewegung des Fahrzeugs, sondern ausschließlich zum Ausgleich der Ladungsverluste. Die Untersuchungen zeigen, daß eine stärkere Gewichtung des Brennstoffzellensystems gegenüber der Traktionsbatterie unter energetischen Gesichtspunkten in Zukunft durchaus anzustreben ist, wobei aber folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

- Der Fahrkomfort darf weder durch fehlende Dynamik bei Beschleunigungsvorgängen noch durch eine überdurchschnittliche Verlängerung der Startphase beeinträchtigt werden.
- Sowohl Volumen als auch Gewicht des Brennstoffzellensystems müssen erheblich reduziert werden und sollten im Idealfall niedriger liegen als bei der Batterie.
- Die größere Lastspreizung darf die Effizienz der chemischen Reaktoren und des Kompressors im gesamten Lastbereich nur unwesentlich beeinflussen, wodurch der Dimensionierung dieser Bauteile noch höhere Bedeutung zukommt.

6.5.2 Verbesserung der Systemkomponenten

Im wesentlichen wird die Effizienz des Brennstoffzellensystems durch einen nicht vollständig optimierten Kompressor und eine nicht dem derzeitigen Stand der Technik entsprechende Brennstoffzelle begrenzt. Deshalb wurden im Kap. 5.3 diese zwei Komponenten durch leistungsfähigere Versionen ersetzt, was zu einer beträchtlichen Verbesserung des Systemwirkungsgrades im gesamten Lastbereich führt. Ähnliche Ergebnisse werden im MVEG-Zyklus erzielt, wenn man die Standardkonfiguration und die im Kap. 5.3 beschriebene Konfiguration gegenüberstellt. Diese relativ einfache Veränderung der Systemkonfiguration hat zur Folge, daß sich die mittleren Wirkungsgrade von Kompressor und Brennstoffzelle wesentlich verbessern, Tabelle 6.5. Dementsprechend erhöht sich auch der mittlere Systemwirkungsgrad von 23,5% auf 27,9%, gleichbedeutend mit einer relativen Steigerung um etwa 19%.

		Standardkonfiguration	Verbesserte Konfiguration
η_{BZ}	[%]	48,3	51,2
$\eta_{Kompressor}$	[%]	56,7	70,9
$\eta_{BZ\text{-}System}$	[%]	23,5	27,9
$V_{Benzin,100km,MVEG}$	[l/100km]	8,9	7,4

Tabelle 6.5: Simulationsergebnisse bei Verwendung verbesserter Systemkomponenten

Gleichzeitig verringert sich durch diese Modifikation auch der energieäquivalente Benzinverbrauch von 8,9 auf 7,4 l/100km. Somit würde das CAPRI-Fahrzeug nur durch Verwendung eines verbesserten Kompressors und einer leistungsfähigeren Brennstoffzelle in etwa den gleichen Verbrauch wie ein vergleichbares, mit Benzin betriebenes Serienfahrzeug aufweisen. Eine weitere, durchaus realistische zukünftige Leistungssteigerung nicht nur dieser zwei, sondern auch aller anderen Systemkomponenten, verbunden mit einer zusätzlichen Verbrauchsreduzierung, zeigt, daß Brennstoffzellensysteme in Zukunft eine echte Alternative zu konventionellen Antrieben darstellen können. Um dieses Ziel zu erreichen, muß parallel zur Leistungssteigerung eine Reduzierung von Volumen und Gewicht erfolgen. Inwieweit sich letztere über die Verringerung der Fahrwiderstände auf den Leistungsbedarf des Fahrzeugs und somit auf den Kraftstoffverbrauch auswirkt, wird im folgenden Kapitel eingehend untersucht.

6.6 Variation der Fahrzeugparameter

6.6.1 Fahrzeuggewicht

Die Zusammenhänge der Fahrzeuglängsdynamik zeigen, daß Roll-, Steigungs- und Beschleunigungswiderstand proportional zur Fahrzeugmasse sind. Somit kann durch gezielte fahrzeugseitige Veränderungen die zur Fortbewegung eines Fahrzeugs erforderliche Leistungsanforderung und damit der Kraftstoffverbrauch gesenkt werden. Während sich Roll- und Luftwiderstand nur noch geringfügig verbessern lassen und diese Verbesserung eher eine Aufgabe der Fahrzeugkonstruktion ist, bietet die Verringerung des Fahrzeuggewichts noch erhebliches Verbesserungspotential. Bedingt durch das hohe Eigengewicht von Brennstoffzellensystem und Traktionsbatterie, hat das CAPRI-Fahrzeug ein Gesamtgewicht von 1680 kg, was einem Mehrgewicht von etwa 380 kg gegenüber vergleichbaren Serienfahrzeugen entspricht.

Dieses Mehrgewicht wirkt sich durch die Erhöhung der Fahrwiderstände direkt auf den Kraftstoffverbrauch des Fahrzeugs aus und sollte deshalb so gering wie möglich ausfallen. In welchem Maße sich die Verringerung des Systemgewichts auf die Leistungsanforderung und den Verbrauch auswirkt, wird durch die in Tabelle 6.6 aufgeführten Simulationsergebnisse deutlich. Bei dieser Simulation wird vorausgesetzt, daß die Verringerung des Fahrzeuggewichts ausschließlich durch eine Gewichthoptimierung des Brennstoffzellensystems erfolgt und dessen Funktionalität dadurch nicht beeinträchtigt wird.

m_{Fahrzeug}	[kg]	1635	1550	1470	1300
$m_{\text{Batterie+BZ-System}}$	[kg]	670	585	505	335
$\Delta m_{\text{Batterie+BZ-System}}$	[%]	0	13	25	50
$P_{\text{Rad,max}}$	[kW]	36,4	35,4	34,4	32,3
$P_{\text{elektrisch,max}}$	[kW]	50,2	49	47,8	45,7
$P_{\text{BZ,mittel}}$	[kW]	9	8,8	8,6	8,2
$V_{\text{Benzin,100km,MVEG}}$	[l/100km]	8,9	8,7	8,4	7,9

Tabelle 6.6: Simulationsergebnisse bei Variation der Fahrzeugmasse

Es wird deutlich, daß durch die Reduzierung des BZ-Systemgewichts um 50% die maximale mechanische Antriebsleistung um mehr als 10% verringert wird. Gleichzeitig wird dadurch auch die elektrische Gesamtleistung erheblich reduziert, was nicht nur zu einer Verbesserung der Fahreigenschaften, sondern auch zu einer Verringerung des Kraftstoffverbrauchs führt.

Dieser ist nach Bild 6.11 annähernd proportional zur Fahrzeugmasse, so daß deren Verringerung um 100 kg zu einer Abnahme des Verbrauchs um 0,3 l/100km führt.

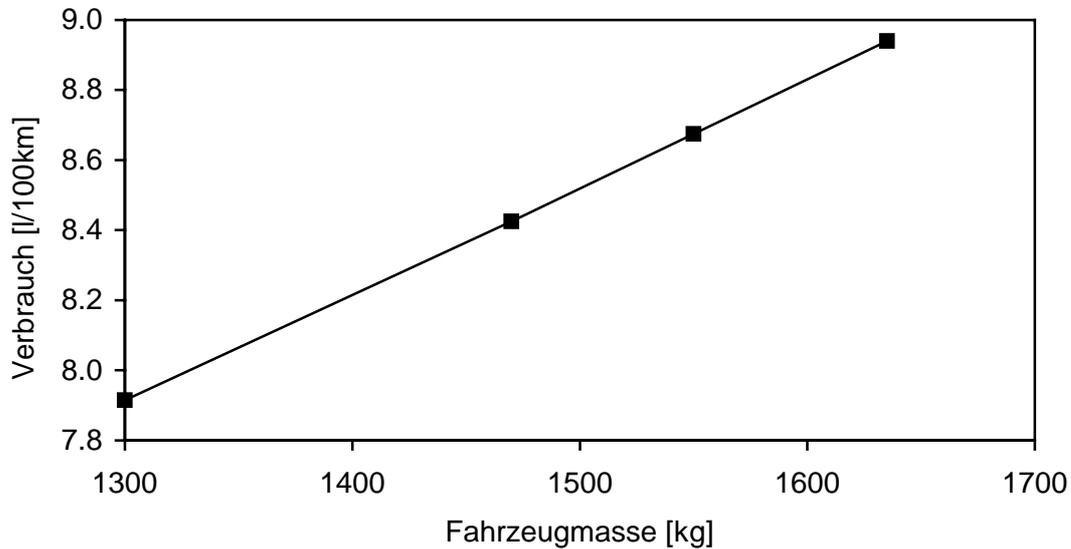


Bild 6.11: Variation der Fahrzeugmasse im MVEG-Zyklus

Wenn Brennstoffzellenfahrzeuge in naher Zukunft eine echte Alternative zu konventionellen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor sein sollen, darf sich das Gewicht dieser Fahrzeuge nur unwesentlich von dem heutiger Serienfahrzeuge unterscheiden. Aus dieser Forderung läßt sich gegenüber dem derzeitigen Systemgewicht eine Verbrauchsreduzierung von 1,0 l/100km ableiten, wenn als Zielwert ein Fahrzeuggewicht von etwa 1300 kg zugrunde gelegt wird.

6.6.2 Regeneratives Bremsen

Während bei konventionellen Fahrzeugen die bei Verzögerungsvorgängen entstehende Bremsenergie vollständig durch die mechanische Bremse vernichtet wird, besteht bei Elektrofahrzeugen grundsätzlich die Möglichkeit, einen Teil dieser Verzögerungsenergie zu nutzen, indem der Elektromotor als Generator fungiert und die Bremsenergie in elektrische Energie umwandelt. Hierfür muß im Fahrzeug allerdings ein entsprechendes Speichermedium (Traktionsbatterie oder Superkapazitäten) vorhanden sein, das diese Energie bei Bremsvorgängen speichert und bei Beschleunigungsvorgängen dem Antrieb wieder zur Verfügung stellt. Beim CAPRI-Fahrzeug beträgt der Rückspeisungsanteil in etwa 50%, so daß ungefähr die Hälfte der Bremsenergie vom Motor aufgenommen wird. Aufgrund von Verlusten bei der Energiewandlung im Elektromotor und Ladungsverlusten der Traktionsbatterie verringert sich zwar die tatsächlich nutzbare Energie, letztendlich stehen aber immerhin 0,68 MJ als zusätzliche Antriebsenergie zur Verfügung, Tabelle 6.7, was in etwa 40% der gesamten Bremsenergie entspricht.

Rückspeisungsanteil	[%]	0	50 (Basis)
E_{Antrieb}	[MJ]	5	5
$E_{\text{brems,mechanisch}}$	[MJ]	1,61	0,82
$E_{\text{brems,regenerativ}}$	[MJ]	0	0,68
$V_{\text{Benzin,100km,MVEG}}$	[l/100km]	9,6	8,9

Tabelle 6.7: Simulationsergebnisse bei Variation des Rückspeisungsanteils

Der Umfang dieser Energierückgewinnung hat zur Folge, daß vom Brennstoffzellensystem weniger Energie aufzubringen ist und sich dadurch gegenüber einem Fahrzeug, bei dem der Rückspeisungsanteil gleich null ist, eine Kraftstoffeinsparung von annähernd 0,7 l/100km ergibt. Es ist aber nicht damit zu rechnen, daß sich der Rückspeisungsanteil in Zukunft zumindest mit einer Batterie noch nennenswert erhöhen läßt, da die hohen Ladeströme für heutige Leistungsbatterien eine extreme Belastung darstellen.

Dennoch machen diese Untersuchungen deutlich, daß auch im Falle einer ausreichend hohen Dynamik des Brennstoffzellensystems bei elektrisch betriebenen Fahrzeugen grundsätzlich die Verwendung eines Energiespeichers in Erwägung zu ziehen ist, um die Bremsenergie zu nutzen und somit den Kraftstoffverbrauch deutlich zu reduzieren.

6.7 Bewertung des Antriebskonzepts

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt liegt der energieäquivalente Benzinverbrauch des CAPRI-Fahrzeugs mit 8,9 l/100km zwar deutlich oberhalb dem eines vergleichbaren benzinbetriebenen Fahrzeugs, dessen Verbrauch im Europäischen Fahrzyklus je nach Motorisierung mit durchschnittlich 7 l/100km angegeben ist. Da das Simulationsergebnis jedoch weder experimentell zu bestätigen ist noch Erfahrungswerte zum Vergleich herangezogen werden können, ist der ermittelte, absolute Verbrauchswert nur von untergeordneter Bedeutung. Weit- aus aussagekräftiger sind die Tendenzen und die damit verbundenen Verbesserungspotentiale, die sich aus den Simulationsergebnissen ableiten lassen.

Die Untersuchungen in den vorherigen Kapiteln haben gezeigt, daß durch eine Reihe von Maßnahmen eine Verbrauchsreduzierung zu erzielen ist. Um auszuschließen, daß sich die einzelnen Maßnahmen gegenseitig beeinflussen oder sich in ihrer Wirkung sogar aufheben, und gleichzeitig eine allgemeingültige Aussage über das Verbesserungspotential zukünftiger Brennstoffzellenfahrzeuge machen zu können, müssen verschiedene Maßnahmen miteinander kombiniert werden:

- Gleitdruck: Anpassung des BZ-Systemdrucks an die Leistungsanforderung (s. Kap. 6.4.2)
- Konfiguration: Verwendung eines effizienteren Kompressors und einer leistungsfähigeren Brennstoffzelle (s. Kap. 6.5.2)
- Masse: Reduzierung des BZ-Systemgewichts um 50% (s. Kap. 6.6.1)

Gegenüber der Basiskonfiguration können durch Kombination dieser Maßnahmen die Wirkungsgrade von Kompressor und Brennstoffzelle und somit auch des Brennstoffzellensystems deutlich verbessert werden, Tabelle 6.8. Dadurch verringert sich entsprechend der energieäquivalente Benzinverbrauch von 8,9 auf 6,6 l/100km, was einer Verbrauchsreduzierung von über 25% entspricht.

Es wird aber auch deutlich, daß sich die einzelnen Maßnahmen zumindest in geringem Umfang gegenseitig beeinflussen. So ist die Gleitdruckstrategie mit einer Verringerung der Wirkungsgrade von Brennstoffzelle und Kompressor verbunden, während die Reduzierung des Systemgewichts zur Verschiebung der Leistungsanforderung in den energetisch ungünstigeren Teillastbereich und somit zu einem niedrigeren Systemwirkungsgrad führt. Das hat zur Folge, daß durch Kombination aller verbrauchsreduzierenden Maßnahmen ein schlechterer BZ- Systemwirkungsgrad erzielt wird als bei der Verwendung eines effizienteren Kompressors und einer leistungsfähigeren Brennstoffzelle. Dennoch ergibt sich aufgrund der Gewichtsreduzierung ein geringerer Verbrauchswert, der sich durch entsprechende Auslegung des Brennstoffzellensystems zusätzlich verbessern ließe.

	Basis	Gleitdruck	Masse	Konfiguration	Kombination
$\eta_{\text{BZ}} [\%]$	48,3	47,4	48,7	51,2	50,5
$\eta_{\text{Kompressor}} [\%]$	56,7	50,4	55,8	70,9	67
$\eta_{\text{BZ-System}} [\%]$	23,5	24,6	23,2	27,9	27,2
$V_{\text{Benzin,100km,MVEG}} [l/100km]$	8,9	8,6	7,9	7,4	6,6

Tabelle 6.8: Simulationsergebnisse unterschiedlicher verbrauchsreduzierender Maßnahmen

Die durchgeführten Untersuchungen verdeutlichen das Verbesserungspotential dieses Antriebskonzepts. Gleichzeitig zeigen die ermittelten Verbrauchswerte, die mit dem für den Necar3 angegebenen Verbrauch von 7 l/100km [34] vergleichbar sind, daß mit Methanol betriebene Brennstoffzellenfahrzeuge in Zukunft eine mögliche Alternative zu konventionellen Fahrzeugen darstellen können.

Ein weiteres Kriterium zur Bewertung von Antriebskonzepten sind die beim Fahrbetrieb zwangsläufig auftretenden CO₂-Emissionen. Über den Kraftstoffverbrauch lassen sich unter der Voraussetzung, daß der gesamte im Kraftstoff gebundene Kohlenstoff als CO₂ aus dem Prozeß hervorgeht, die auf die Fahrstrecke bezogenen CO₂-Emissionen in g/km bestimmen:

$$\text{CO}_2 \text{ – Emissionen} = M_{\text{CO}_2} \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{s} \int \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} dt \quad (6.17)$$

Auf der Grundlage des durchschnittlichen Benzinverbrauchs von 7 l/100km ergibt sich für ein konventionelles Fahrzeug ein Vergleichswert von etwa 165 gCO₂/km, der gegenüber den CO₂-Emissionen des Brennstoffzellenfahrzeugs in der Basiskonfiguration von 185 g CO₂/km wesentlich geringer ausfällt. Da die CO₂-Emissionen direkt proportional zum Kraftstoffverbrauch sind und Methanol im Vergleich zu Benzin einen geringeren Kohlenstoffanteil aufweist, führen die Verbesserungsmaßnahmen im Brennstoffzellensystem zu einer Reduzierung der lokalen CO₂-Emissionen auf etwa 140 gCO₂/km. Unter Berücksichtigung der gesamten Energieumwandlungskette (EUK) von Rohöl zu Benzin bzw. von Erdgas zu Methanol relativiert sich aber diese Aussage. Während sich für Benzin aufgrund der Verluste durch Herstellung, Speicherung und Verteilung ein Bereitstellungsnutzungsgrad von 86,5% ergibt, liegt dieser bei Methanol unterhalb von 60% [68]. Somit weist ein mit Methanol betriebenes Brennstoffzellenfahrzeug gegenüber einem konventionellen Fahrzeug mit Verbrennungsmotor lediglich Vorteile in bezug auf die Rohemissionen sowie die lokalen CO₂-Emissionen auf.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde durch die Modellbildung und Simulation eines Brennstoffzellenfahrzeugs mit autothermer Methanolreformierung ein geeignetes Werkzeug geschaffen, um Aussagen über die Leistungsanforderung an ein Brennstoffzellensystem im realen Fahrbetrieb machen zu können. Neben der Maximalleistung ist vor allem die mittlere Leistung von großer Bedeutung, da diese einen wesentlichen Einfluß auf den Kraftstoffverbrauch des Fahrzeugs hat. Gleichzeitig lassen sich durch die Simulation energetisch ungünstige und kritische Betriebszustände der einzelnen Komponenten und des Brennstoffzellensystems identifizieren, um letztendlich Verbesserungspotentiale aufzuzeigen, die entweder eine Veränderung der Betriebsstrategie oder eine Modifikation der Systemkonfiguration beinhalten.

Ausgangspunkt der Systemsimulation ist die Modellbildung und Simulation der Hauptkomponenten des Brennstoffzellensystems, um deren Betriebsverhalten im gesamten Lastbereich zu untersuchen und gleichzeitig den Einfluß wesentlicher Betriebsparameter, wie z.B. Gaszusammensetzung und Betriebsdruck, zu erfassen.

Im Methanolreformer erfolgt die Produktion des wasserstoffhaltigen Gasgemisches für die Brennstoffzelle, dessen Qualität (hohe H_2 - und niedrige CO-Konzentration) maßgeblich durch die Durchflußrate sowie die Kraftstoffzusammensetzung am Eintritt des Reaktors bestimmt wird. Während eine Erhöhung des Wassergehalts im Kraftstoffgemisch über die Wassergas-Shiftreaktion im gesamten Lastbereich generell zu höheren Wasserstoffausbeuten und geringeren CO-Konzentrationen führt, erfolgt die Umsetzung von Methanol bei Luftzahlen größer als 0,5 überwiegend durch die Partielle Oxidation, was über den Anstieg der Reaktortemperatur hohe CO- und gemäß der Stöchiometrie der chemischen Reaktion geringe H_2 -Konzentrationen zur Folge hat. Dagegen wird dem Reaktor bei Luftzahlen kleiner als 0,4 intern nicht ausreichend Energie zur Verfügung gestellt, so daß die Umsetzung des Methanols nur unvollständig erfolgt und entsprechend weniger Wasserstoff erzeugt wird. Bei konstanter Kraftstoffzusammensetzung steigt die CO-Konzentration von 1,3% im unteren Lastbereich nahezu proportional zur Durchflußrate bis auf 2,4% bei Vollast an, während sich die auf die eingesetzte Methanolmenge bezogene H_2 -Ausbeute kontinuierlich verschlechtert. Im unteren Lastbereich erhöht sich der Einfluß der Konvektionsverluste. Um ein Absinken der Reaktortemperatur und die damit verbundene unvollständige Umsetzung von Methanol zu verhindern, muß bei geringen Durchflußraten die Luftzahl größer als 0,5 sein, was zwangsläufig zur Verringerung sowohl der H_2 -Ausbeute als auch des Wirkungsgrades in unteren Betriebsbereich führt. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich im Reformer ein maximaler Wirkungsgrad von etwa 93% im mittleren Lastbereich.

Die CO-Konzentration wird durch Selektive Oxidation in vier separaten Stufen auf unter 20ppm reduziert. In den Stufen eins und zwei erfolgt die Grobreinigung, so daß hier 55% bzw. 30% des Kohlenmonoxids entfernt werden. Während hier aufgrund der verhältnismäßig hohen CO-Konzentrationen die CO-Selektivität oberhalb von 50% liegt, gestaltet sich die Feinreinigung gerade in der letzten Stufe, in der die CO-Konzentration von etwa 400ppm auf unter 20ppm reduziert wird, weitaus schwieriger, da hier lediglich eine Selektivität im Bereich von 20% erreicht wird. Bezogen auf die gesamte Einheit der Selektiven Oxidation nehmen sowohl Selektivität als auch Wirkungsgrad mit steigendem Durchsatz kontinuierlich ab, was vor allem auf die höhere CO-Konzentration des Methanolreformers im oberen Lastbereich zurückzuführen ist. Da mehr Kohlenmonoxid umzusetzen ist, erhöhen sich automatisch auch die H₂-Umsätze und es kommt zu einer Verringerung des Wirkungsgrades von 95% im unteren Lastbereich auf etwa 92,5% bei Vollast. Gleichzeitig gehen höhere CO- und H₂-Umsätze, bedingt durch die Exothermie der Reaktionen, mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur einher, was wiederum einen Selektivitätsverlust zur Folge hat.

In der Brennstoffzelle erfolgt die direkte Umwandlung der im Wasserstoff enthaltenen chemischen Energie in elektrische Energie. Bereits im stromlosen Zustand weicht die Klemmenspannung der Zelle deutlich von der theoretischen Maximalspannung ab. Mit Erhöhung der Stromentnahme wird die Differenz kontinuierlich größer, so daß der Wirkungsgrad aufgrund der Proportionalität zur Klemmenspannung bei maximaler Leistung am kleinsten ausfällt. Die Verlust- bzw. Überspannungen der belasteten Zelle werden von der Kinetik der Elektrodenreaktionen, der Geometrie der Zelle und dem Elektrolyten bestimmt, wobei die Vorgänge an der Kathode den größten Verlustfaktor darstellen. Sowohl durch konstruktive Veränderungen der Zellgeometrie, als auch durch gezielte Variation der Betriebsbedingungen lassen sich die Überspannungen erheblich reduzieren. Grundsätzlich führt die Erhöhung des Betriebsdrucks sowie die Verwendung von Gasen mit hohen Wasserstoff- bzw. Sauerstoffanteilen zur Erhöhung der Zellspannung und damit auch zur Verbesserung des Wirkungsgrades. Dieser kann auch dadurch verbessert werden, daß bei Vergrößerung der Stackfläche bzw. Erhöhung der Zellzahl die Leistungsausnutzung der einzelnen Zellen verringert und dadurch deren Wirkungsgrad erhöht wird.

Über einen zweistufigen Schraubenverdichter werden Methanolreformer, Gasreinigung, Brennstoffzelle und Katalytischer Brenner mit komprimierter Luft versorgt. Aufgrund von Drossel-, Leckage- und mechanischen Reibungsverlusten kann bei Kompressionsvorgängen die eingebrachte elektrische Energie nicht vollständig zur Verdichtung genutzt werden. Während Leckageverluste umgekehrt proportional zur Drehzahl sind und sich deshalb nur im unteren Drehzahlbereich auswirken, steigen die Drossel- und Reibungsverluste proportional zum Quadrat der Drehzahl an. Aus diesem Grund ergibt sich im mittleren Drehzahlbereich generell ein maximaler Wirkungsgrad. Seine Lage in Abhängigkeit der Drehzahl und des

Druckverhältnisses wird im wesentlichen durch die Geometrie des Kompressors bzw. der Rotoren bestimmt und kann deshalb gemäß der Betriebsstrategie bei der Auslegung und Konstruktion gezielt beeinflußt werden. In diesem Projekt wurde der Kompressor so dimensioniert, daß bei einem Druck von 3 bar der maximale Wirkungsgrad von 68% im oberen Drehzahlbereich erzielt wird und sich dementsprechend bei niedrigen Drehzahlen geringere Wirkungsgrade unterhalb von 50% ergeben.

Durch Kombination der Teilmodelle wurde ein Modell des Brennstoffzellensystems erzeugt, um das Zusammenwirken der Komponenten und deren Einfluß auf die Effizienz bzw. den Wirkungsgrad des Systems im gesamten Lastbereich zu untersuchen. Unter Berücksichtigung der Leistungsaufnahme des Kompressors und der anderen Nebenverbraucher wird im System ein maximaler Nettowirkungsgrad von rund 27% bei einer Brennstoffzellenleistung von 12 kW sowie von ca. 24% bei der Maximalleistung der Brennstoffzelle von 20 kW erreicht. Im unteren Lastbereich erhöht sich der Einfluß des Kompressors sowie der 12V/24V-Komponenten, so daß hier der Wirkungsgrad deutlich abfällt und bei 2,5 kW zu null wird, da hier die von der Brennstoffzelle erzeugte Leistung vollständig durch die elektrischen Verbraucher aufgezehrt wird. Aufgrund der niedrigen Wirkungsgrade im Teillastbereich liegt der auf den gesamten Lastbereich bezogene mittlere arithmetische Wirkungsgrad mit 22% deutlich unterhalb des Maximalwertes.

Die deutlichen Schwächen des Systems sind vor allem auf die hohe Leistungsaufnahme des Kompressors zurückzuführen, die sich gerade im Teillastbereich verstärkt bemerkbar macht. Maßgeblicher Faktor hierbei ist das Verdichtungsverhältnis. Daher kann durch Variation des Betriebsdrucks bzw. Veränderung der Betriebsstrategie eine Verbesserung des Systemwirkungsgrades herbeigeführt werden. Ohne grundlegende Modifikationen an der Systemkonfiguration vorzunehmen, läßt sich der Betriebsdruck an den Luftdurchsatz des Kompressors bzw. an die Leistung der Brennstoffzelle koppeln. Dadurch wird das System im unteren Lastbereich bei einem Druck geringfügig oberhalb des Umgebungsdrucks betrieben und dieser mit Erhöhung der Brennstoffzellenleistung proportional zum Luftdurchsatz bis auf 3,2 bar im oberen Lastbereich erhöht. Durch diese Fahrweise verringert sich zwar der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle, dennoch wird der maximale Systemwirkungsgrad nicht nur weiter in den Teillastbereich verschoben, sondern gleichzeitig auf über 28% angehoben, so daß sich auch der mittlere Wirkungsgrad auf 24% erhöht.

Neben der Variation der Betriebsstrategie führt eine Modifikation der Systemkonfiguration zu einer deutlichen Verbesserung der Systemeffizienz, wenn optimierte bzw. leistungsfähigere Komponenten eingesetzt werden. Während sich der Wirkungsgrad der aus Methanolreformer und Gasreinigung bestehenden Einheit zur Wasserstoffherzeugung im gesamten Lastbereich nur geringfügig ändert und mit durchschnittlich 87% relativ hoch zu bewerten ist, bieten

sowohl Kompressor als auch Brennstoffzelle noch erhebliches Verbesserungspotential. Durch Verwendung eines optimierten Kompressors mit einem maximalen Wirkungsgrad von 75% im mittleren Lastbereich und dem Einsatz eines dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden, leistungsfähigeren Stacks wird der Wirkungsgrad des Systems im gesamten Lastbereich deutlich angehoben. Sowohl die hiermit erzielbare Verbesserung des maximalen Wirkungsgrades auf 31% als auch die seines Mittelwerts auf 27% verdeutlicht, daß zukünftige Systeme im gesamten Lastbereich wesentlich effektiver betrieben werden können.

Zum Abschluß dieser Arbeit wurde das Modell des Brennstoffzellensystems in ein Fahrzeugmodell integriert und die Leistungsanforderung in standardisierten Fahrzyklen ermittelt, um eine optimale Auslegung von Brennstoffzellensystemen zu ermöglichen bzw. zukünftig zu erleichtern. Gleichzeitig lassen sich dadurch Verbesserungspotentiale aufzeigen und letztendlich ein qualitativer Vergleich zu konventionellen Fahrzeugen herbeiführen.

Grundsätzlich reicht die im CAPRI-Fahrzeug installierte Leistung aus, um gängige Fahrprofile nachzufahren, die in der Regel bei konventionellen Fahrzeugen zur Ermittlung des Kraftstoffverbrauchs und der Emissionen herangezogen werden. Im Neuen Europäischen Fahrzyklus ergibt sich jedoch trotz einer geringeren durchschnittlichen Leistungsanforderung ein geringfügig höherer Kraftstoffverbrauch als im amerikanischen FTP-Zyklus, weil das Brennstoffzellensystem im MVEG-Zyklus überwiegend bei ungünstigen Wirkungsgraden betrieben wird. Folglich ist die Auslegung eines Brennstoffzellensystems hinsichtlich des Kraftstoffverbrauchs von großer Bedeutung und ist deshalb an die Anwendung anzupassen. Unter der Voraussetzung, daß der städtische Teil des MVEG-Zyklus das reale Fahrverhalten im städtischen Betrieb wiedergibt und Brennstoffzellenfahrzeuge überwiegend im Stadtverkehr eingesetzt werden, liegt der maximale Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems in diesem Fahrzeug bei einer zu hohen Leistung.

Im Vergleich zum konventionellen Fahrzeug fällt der energieäquivalente Benzinverbrauch des CAPRI-Fahrzeugs zwar höher aus, jedoch ergeben sich angesichts des derzeitigen Entwicklungsstandes sowohl am derzeitigen System als auch zukünftig eine Reihe von Maßnahmen, um eine deutliche Verbrauchsreduzierung herbeizuführen. Ohne umfangreiche konstruktive Veränderungen am System vorzunehmen, ließe sich beispielsweise der Verbrauch durch den Betrieb des Brennstoffzellensystems bei variablem Betriebsdruck um etwa 4% herabsetzen. Eine Alternative stellt weiterhin die Begrenzung der Minimalleistung des Systems dar. Durch diese Betriebsstrategie wird der Betrieb im Bereich der Grundlast bei entsprechend geringen Wirkungsgraden verhindert und somit der Kraftstoffverbrauch um 3% gesenkt.

Wesentlich stärker wirken sich Modifikationen der Hardware auf den Kraftstoffverbrauch aus, was weniger für das bestehende System, als vielmehr für eine Bewertung des Potentials zukünftiger Systeme von Bedeutung ist. Beispielsweise wird durch eine Halbierung des Gewichts von Brennstoffzellensystem und Batterie das Fahrzeuggewicht vergleichbarer konventioneller Fahrzeuge erreicht und dadurch der Verbrauch um etwa 11% reduziert, ohne daß die Funktionalität des Systems verändert wird. Durch Verwendung eines optimierten Kompressors sowie einer leistungsfähigeren Brennstoffzelle ließe sich der Verbrauch sogar um fast 17% verringern. Eine weitere mögliche Maßnahme besteht darin, die installierte Leistung des Brennstoffzellensystems von derzeit 20 kW zukünftig auf 40 kW zu erhöhen und gleichzeitig die Traktionsbatterie entsprechend zu verkleinern, so daß die Brennstoffzelle überwiegend im Teillastbereich bei entsprechend höheren Wirkungsgraden betrieben wird. Gleichzeitig wird durch eine Erhöhung der Zellzahl das Spannungsniveau des Stacks deutlich angehoben und dadurch die Differenz zum Spannungsniveau des Antriebs verringert, so daß Transformationsverluste deutlich reduziert werden und letztendlich der Verbrauch gegenüber der Basiskonfiguration um 12% gesenkt wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Systemanalyse verdeutlicht am konkreten Beispiel des CAPRI-Fahrzeugs das relativ frühe Entwicklungsstadium des Brennstoffzellensystems. Gleichzeitig wird durch die Vielzahl an Verbesserungsmaßnahmen, die in der Summe zu einer deutlichen Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs führen, aber auch das zukünftige Potential dieses alternativen Antriebskonzepts aufgezeigt. Unter der Voraussetzung, daß in Zukunft auch der einwandfreie Betrieb unter Extrembedingungen sichergestellt ist und parallel dazu eine deutliche Reduzierung der Systemkosten erfolgt, kann die Brennstoffzelle in naher Zukunft eine Alternative zu konventionellen Antriebskonzepten darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt: Daten zur Umwelt 1992/93
Umweltbundesamt, Berlin, 1994
- [2] Kolke, R.: The Contribution of Fuel Cells to Environmental Transport Goals
Workshop „Fuel Cell Policy – Politische Aspekte von Brennstoffzellen
Berlin, Juni 2000
- [3] Noreikat, K.E.: Brennstoffzellenfahrzeuge: NEBUS, NECAR I, NECAR II, ...
6. Aachener Kolloquium: Fahrzeug- und Motorentechnik ,97
- [4] MATLAB Reference Guide
The Mathworks Inc., 1993
- [5] SIMULINK Users Guide
The Mathworks Inc., 1993
- [6] Klarhöfer, C.
Persönliche Information, Volkswagen AG, Wolfsburg, 2000
- [7] Bosch Kraftfahrtechnisches Taschenbuch
Robert Bosch GmbH 1999
- [8] Zittel, W.; Wurster, R.: Wasserstoff in der Energiewirtschaft
<http://www.HyWeb.de>
- [9] Heinrich, H., Decker, G., Wegener, R.: Kraftstoffe der Zukunft
Vortragsmanuskript, Volkswagen AG, Wolfsburg, 2000
- [10] Gasfahrzeuge - die clevere Alternative
Umweltbundesamt, Mai 1999
<http://www.umweltdaten.de>
- [11] Aktuelle Bewertung des Einsatzes von Rapsöl/RME im Vergleich zu Dieselkraftstoff"
Texte des Umweltbundesamtes, Nr. 79/99
- [12] BMW läutet mit Clean Energy Projekt das Wasserstoff-Zeitalter ein
Die Wasserstoffgazette; 16.05.00
<http://www.HyWeb.de>
- [13] Das Erdgasfahrzeug: Sparsam, Sicher, Sauberer
<http://www.erdgasfahrzeuge.de>

-
- [14] Prassek, A.: Traktionsbatterien: Energiebilanz und Ladezustand
TU München, IfE Schriftenreihe Heft 29
- [15] Honda sieht keine Zukunft für Batterieautos
Die Wasserstoffgazette; 04.05.99
<http://www.HyWeb.de>
- [16] Kalberlah, A.: Elektro-Hybridantriebe für Straßenfahrzeuge
In: Elektrische Straßenfahrzeuge : Technik, Entwicklungsstand und Einsatzbereiche
expert-Verlag., 1994
- [17] Vezzini, A.: Optimierung des elektrischen Antriebssystems für ein Hybrid-Fahrzeug
Dissertation ETH Zürich 1996
- [18] Lehna, M., Heidl, R.: Moderne Antriebskonzepte : Hybridfahrzeug Audi Duo;
Audi AG, Ingolstadt 1997
- [19] Paefgen, F., Lehna, M.: Der Audi Duo: das erste serienmäßige Hybridfahrzeug
Automobiltechnische Zeitschrift 99, 1997, 6
- [20] Kordesch, K.; Simader, G.: Fuel Cells and their application
VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1996
- [21] Beutler, M.; Krumm, H.: Brennstoffzellen - Eine alternative Antriebstechnik für den
Verkehrssektor
Studie der Deutschen Shell AG, 1999
- [22] Colsmann, G.: Verfahrenstechnische Optimierung der Brenngaserzeugung für
Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen
Dissertation RWTH Aachen, 1995, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3127
- [23] Ganser, B.: Verfahrensanalyse: Wasserstoff aus Methanol und dessen Einsatz in
Brennstoffzellen für Fahrzeugantriebe
Dissertation RWTH Aachen, 1993, Berichte des Forschungszentrums Jülich 2748
- [24] Stimming, U., Schmidt, V.M., Biedermann, P.: Polymermembran-Brennstoffzellen für
Elektroantriebe in Fahrzeugen
StromDISKUSSION 180, 1997
- [25] Römpp Basislexikon Chemie
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1999

- [26] Dicks, A.: Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow
Journal of Power Sources 61 (1996) S. 113-124
- [27] Mayer, J.
Persönliche Information, Volkswagen AG, Wolfsburg, 2000
- [28] Friedrich, J. Friedlmeier, G., Panik, F.: NECAR4 - Testing of a Fuel Cell Vehicle
Vortragsmanuskript, DaimlerChrysler AG, 1999
- [29] Ippen, H.: Brennstoffzelle: Nur noch Wasser tanken
Autozeitung 7, 1999
- [30] General Motors präsentiert neues Brennstoffzellenfahrzeug Precept, stoppt Produktion von Batteriefahrzeugen
Die Wasserstoffgazette; 18.01.00
<http://www.HyWeb.de>
- [31] Schmidt, C.: Opel-Zafira: Kompakt Van mit Brennstoffzellen-Antrieb
Brennstoffzellenfahrzeuge: Veranstaltungsunterlagen / Haus der Technik - Essen, 1999
- [32] Status of Fuel Cell Electric Vehicle (FCEV) Developments in the world
Asia-Pacific Automotive Report - automotive market & technologies analysis
Volume 306, Tokyo 1999
- [33] Mok, P., Martin, A.: Automotive Fuel Cells – Clean Power for tomorrow's Vehicles
Society of Automotive Engineers 1999-01-0320
- [34] Dircks, K.: Recent advances in fuel cells for transportation
ISATA magazine 1999,6
- [35] Solicitation for financial assistance application No. DE-SC02-98EE50526 for research and development for fuel cells, direct injection engines and fuels
U.S. Department of Energy, 1998
- [36] Amphlett, J.C., Creber, K., Davis, J., Mann, R.: Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells
Int. Journal of Hydrogen Energy, Vol.19, No.2, 1994
- [37] Düsterwald, H.G.: Untersuchung eines Methanolreformerkonzepts unter den besonderen Bedingungen der Dynamik und Langzeitstabilität beim Einsatz im Brennstoffzellen-PKW
Dissertation RWTH Aachen 1998, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3452

-
- [38] Frost, J.C.: Fuel processing and electrodes for low-temperature Fuel Cell systems
European Fuel Cell News, Vol.6, No.1, April 1999
- [39] Golunski, S.: HotSpot™ Fuel Processor
Platinum Metals Rev., 1998, 42, (1)
- [40] Carpenter, I.; Edwards, N.; Ellis, S.; Frost, J.; Golunski, S.: On-board Hydrogen
Generation for PEM Fuel Cells in Automotive Applications, SAE Paper 1999-01-1320
- [41] Kahlich, M.J.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J.: Kinetics of the Selective Oxidation in H₂-
Rich Gas on Pt/Al₂O₃
Journal of catalysis 171, 93-105 (1997)
- [42] Kahlich, M.J.; Gasteiger, H.A.; Behm, R.J.: Preferential Oxidation of CO over Pt/γ-
Al₂O₃ and Au/α-Fe₂O₃
J. New Mat. Electrochem. Syst. (noch nicht veröffentlicht)
- [43] Myers, D., Lee, S., Kumar, R., Carter, J.D., Krumpelt, M.: Fuel Cells for
Transportation Program
National Laboratory Annual Progress Report 1998
- [44] Springer, T. E.: Polymer Electrolyte Fuel Cell Model
Journal of Electrochemical Society, Vol. 138, No.8 (1991), S 2334-2342
- [45] Baehr, H.: Thermodynamik: Eine Einführung in die Grundlagen und ihre technischen
Anwendungen
Springer Verlag, Berlin; 1981
- [46] Löffler, H.J.: Thermodynamik
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1969
- [47] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: Elektrochemie I+II
Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim 1981
- [48] Hermann, I.: Oxidationskatalysatoren zur Methanol-/Wasserstoffumsetzung in der
Prozeßwärmequelle eines Brennstoffzellenantriebs
Dissertation RWTH Aachen, 1998, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3524
- [49] König, A.; Ekdunge, P.; Mallant, R.; Golunski, S.: Das CAPRI-Projekt. Ein
Hybridfahrzeugkonzept mit autothermem Methanolreformer und Brennstoffzelle
Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2000
- [50] Braun, C.: Modeling the CSM hybrid electric vehicle using Simulink
SAE technical paper series: Hybrid electric vehicle challenge.-Warrendale, PA1995

- [51] Golunski, S.
Persönliche Information, Johnson Matthey, 1999
- [52] Frauhammer, J.: Numerische Lösung von eindimensionalen parabolischen Systemen mit adaptiven Gittern
Diplomarbeit Universität Stuttgart, 1992
- [53] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- [54] CAPRI-Car Autothermal Process Reactor Initiative
Six Monthly Progress-Report, June 1997
- [55] Bernardi, D.; Verbrugge, M.: A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell
Journal of Electrochemical Society, Vol. 139, No.9 (1992), S 2477-2491
- [56] Amphlett, J.C., Baumert, R., Mann, R., Peppley, B., Roberge, P.: Performance Modelling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell
Journal of Electrochemical Society, Vol. 142, No.1 (1995), S 1-8
- [57] Slattery, J., Bird, B.: Calculation of the Diffusion Coefficient of Dilute Gases
AIChE Journal, Vol. 4, No.2 (1958), S 137-142
- [58] Bernardi, D.; Verbrugge, M.: Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte
AIChE Journal, Vol. 37, No.8 (1991), S 1151-1163
- [59] Williams, K.R.: An Introduction to Fuel Cells
Elsevier Amsterdam 1966
- [60] Wang, J.T.; Savinell, R.F.: Simulation Studies on the fuel electrode of a H₂-O₂ polymer electrolyte fuel cell
Electrochim. Acta, 37, 2737, 1992
- [60] Mosig, J.: Dreidimensionale mathematische Modellierung der PEM-Brennstoffzelle
Dissertation, RWTH Aachen, 1998
- [61] Parthasarathy, A.: Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion® Interface
Journal of Electrochemical Society, , Vol. 139, No.9 (1992), S 2530-2537

-
- [62] Nguyen, T., White, R.E.: A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells
Journal of Electrochemical Society, Vol. 140, No.8 (1993), S 2178-2186
- [63] Löffler, H.J.: Thermodynamik Band II, Gemische und chemische Reaktionen
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1969
- [64] Hinsenkamp, G.: Berechnung und Optimierung adiabater Schrauben-Expansionsmaschinen als Grundlage für den Kennvergleich mit Turbinen kleiner Wellenleistung
Dissertation Universität Karlsruhe 1993
- [65] Hinsenkamp, G.
Persönliche Mitteilung, Volkswagen AG
- [66] Persson, J.-G.: Performance Mapping vs`Design Parameters for Screw Compressors and other Displacement Compressor Types
VDI-Berichte, Nr. 859, 1990
- [67] Kauder, K.; Weckes, N.: Optimierung geometrischer und thermodynamischer Kenngrößen von Schraubenladern
VDI-Berichte, Nr. 1135, 1994
- [68] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen: Ganzheitliche Systemuntersuchung zur Energiewandlung durch Brennstoffzellen
Heft 657, 1998

Verwendete Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen:

A	Fläche	m^2
a	Aktivität	-
a	Beschleunigung	m/s^2
a_v	Spezifische Katalysatoroberfläche	m^2/m^3
c	Konzentration	mol/m^3
c_1	Konstanten in Glg (4.53)	min^2
c_2	Konstanten in Glg (4.54)	min
c_3	Konstanten in Glg (4.55)	-
c_p	Wärmekapazität	$kJ/(kg K)$
c_w	Luftwiderstandsbeiwert	-
D	Diffusionskoeffizient	cm^2/s
E	Energie	MJ
E_A	Aktivierungsenergie	$kJ/kmol$
F	Kraft	N
f_R	Rollwiderstandsbeiwert	-
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	$kJ/kmol$
ΔG^0	Freie Standard-Reaktionsenthalpie	$kJ/kmol$
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
H_i	Henry-Konstante	$mol_i/(cm^3 \cdot bar)$
H_P	Heizwert	$kJ/kmol$
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	$kJ/kmol$
ΔH	Enthalpie	$kJ/kmol$
Δh_v	Verdampfungsenthalpie	kJ/kg
I	Stromstärke	A
i	Stromdichte	A/cm^2
i_0	Austauschstromdichte	A/cm^2
i	Übersetzungsverhältnis	-
K_ψ	Gleichgewichtskonstante	-
K_n	Nennkapazität	Ah
k	Geschwindigkeitskonstante	$\frac{mol}{kg_{kat} \cdot s} \left(\frac{m^3}{mol} \right)^2$
k_0	Präexponentieller Faktor	$\frac{mol}{kg_{kat} \cdot s} \left(\frac{m^3}{mol} \right)^2$

l	Länge	mm
L	Reaktorlänge	m
M	Molmasse	kg/kmol
M	Drehmoment	Nm
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	g/s
N_i	Molstromdichte	mol/(cm ² ·s)
n	Drehzahl	min ⁻¹
n	Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen	-
\dot{n}	Molenstrom	mol/s
P	Leistung	kW
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck	bar
$p_{S,i}$	Dampfdruck	bar
Δp	Druckverlust	bar
R_i	Innenwiderstand	Ω
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/kg _{Kat} s
r, R	Radius	m
S	Selektivität	mol/mol·100
ΔS	Reaktionsentropie	kJ/(kmol K)
ΔS^0	Standardentropie (298,15 K; 1,013 bar)	J/(mol·K)
T	Absolute Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Umsatz	%
U_0	Gleichgewichtspotential	V
ΔU_{KL}	Klemmenspannung	V
η_D	Durchtrittsverlust	V
η_Ω	Widerstandsverlust	V
η_0	Mischpotential	V
V	Volumen	m ³
V_{100km}	Kraftstoffverbrauch	l/100km
v	Geschwindigkeit	m/s
w	Massenkonzentration	kg/kg
x_j	Konzentration der Komponente j	mol/mol
x	Laufänge	m

Griechische Formelzeichen:

α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{kW}/(\text{m}^2 \text{K})$
α	Durchtrittsfaktor, Steigungswinkel	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
ε	Hohlraumanteil	-
ν	stöchiometrischer Koeffizient	-
ρ	Dichte	kg/m^3
η	Wirkungsgrad	-
η_{H_2}	Wasserstoffausnutzungsgrad	-
λ	Luft-, Wasserzahl	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{kW}/(\text{m K})$
σ	Ionenleitfähigkeit	$1/(\Omega \cdot \text{cm})$
Λ	Leistungszahl	-
κ		-
Π	Druckverhältnis	-
Θ	Trägheitsmoment	kg m^2
τ	Verlustfaktor	-
τ	Verweilzeit	s

Konstanten:

F	Faraday-Konstante	96484 As/mol
N_{A}	Avogadrozahl	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
π	Pi	3,1416
\mathfrak{R}	Allgemeine Gaskonstante	8,315 J/(mol K)

Abkürzungen und Indices:

a	Außen
A	Anode
ad	Adiabat
AFC	Alkaline Fuel Cell
aus	Austritt
BZ	Brennstoffzelle
CAPRI	Car Autothermal Process Reactor Initiative
CNG	Compressed Natural Gas
DC	Direct Current
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DR	Dampfreformierung
dyn	Dynamisch
E	Entladung
ECE	Economic Commission for Europe
ein	Eintritt
EU	Europäische Union
EUDC	Extra Urban Drive Cycle
EUK	Energieumwandlungskette
FC	Fuel Cell
FTP	Federal Test Procedure
G	Gasphase, Getriebe
HC	Gesamt-Kohlenwasserstoffe
i	Innen
is	Isentrop
j	Komponente
k	Reaktion
K	Kathode
KB	Katalytischer Brenner
LEV	Low Emission Vehicle
LNG	Liquified Natural Gas
M	Membran, Motor
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
MS	Methanolspaltung
MVEG	Motor Vehicle Emission Group
Necar	New Electric Car
NEDC	New European Drive Cycle

NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NiMH	Nickel-Metallhydrid
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PDEX	Partial Differential Equation Solver
PEM	Proton Exchange Membrane
PO	Partielle Oxidation
ppm	Parts per million
ref	Referenz
RME	Rapsmethylester
S	Feststoff
SOC	State of Charge
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Umg	Umgebung
W	Wand, Widerstand
ZEV	Zero Emission Vehicle

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit, die während meiner Tätigkeit als Doktorand in der Aggregate-Forschung der Volkswagen AG entstanden ist, beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Stimming für die Möglichkeit der Durchführung und die Betreuung der Doktorarbeit., die er stets mit Anregungen und Ratschlägen förderte. Gleichzeitig danke ich Herrn Prof. Dr. Ing. D. Hein für die hochschulseitige Betreuung der Arbeit sowie die Unterstützung bei der Abwicklung der Formalitäten.

Ein besonderer Dank gilt außerdem Herrn Dr. O. Dübel, der bei der Volkswagen AG nicht nur als mein Betreuer fungierte, sondern durch Anregungen und Diskussionen in hohem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Außerdem danke ich meinem damaligen Abteilungsleiter Herrn Dr. A. König, durch dessen Initiative meine Arbeit überhaupt erst ins Leben gerufen wurde.

Ebenso bin ich Herrn Dr. H. Kerskes und Herrn Dr. C. Klarhöfer für ihre Anregungen zur Modellbildung bzw. Fahrzeugsimulation sowie Herrn J. Schulenburg für die Hilfe bei der Beschaffung von Daten bzw. der Herstellung von Kontakten im Hause Volkswagen zu großem Dank verpflichtet.

Weiterhin danke ich allen weiteren Kolleginnen und Kollegen bei der Volkswagen AG und den europäischen Projektpartnern ECN, Johnson Matthey und Volvo, die mir Kennfelder und experimentelle Daten zur Verfügung gestellt haben.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei meiner Frau bedanken, die gerade während des Schreibens auf Vieles verzichten mußte und mich dennoch in allen Bereichen unterstützt hat.