

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 51008/2018 (51) Int. Cl.: **H01M 8/0612** (2016.01)
(22) Anmeldetag: 19.11.2018 **H01M 8/04223** (2016.01)
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2020 **H01M 8/04746** (2016.01)
H01M 8/124 (2016.01)
H01M 8/0432 (2016.01)

(56) Entgegenhaltungen:
EP 2199255 A1
US 2015086887 A1
WO 2011012942 A1

(73) Patentinhaber:
AVL List GmbH
8020 Graz (AT)

(72) Erfinder:
Soukup Nikolaus Dipl.Ing. BSc
8010 Graz (AT)
Hauth Martin Dipl.Ing. Dr.
8020 Graz (AT)
Seidl Michael Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)
Weissensteiner Stefan MSc
8020 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Hartinger Mario Dipl.Ing.
8020 Graz (AT)

(54) **Verfahren zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems sowie Brennstoffzellensystem**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems (1a; 1b; 1c; 1d), aufweisend wenigstens einen Brennstoffzellenstapel (2) mit einem Anodenabschnitt (3) und einem Kathodenabschnitt (4) sowie einen Reformer (5) stromaufwärts des Anodenabschnitts (3) zur Dampfreformierung unter Verwendung eines Brennstoffes, wobei der Reformer (5) einen Nickel-basierten Katalysator umfasst, aufweisend die Schritte: Starten eines Aufheizvorgangs zum Aufheizen des Brennstoffzellensystems (1a; 1b; 1c; 1d) mit einer Heizvorrichtung (6) und Leiten eines kohlenstoffhaltigen Fluids sowie Leiten von Wasserdampf durch den Nickel-basierten Katalysator des Reformers (5) während des Aufheizvorgangs. Ferner betrifft die Erfindung ein Brennstoffzellensystem (1a; 1b; 1c; 1d), das zum Ausführen eines erfindungsgemäßen Verfahrens konfiguriert ist.

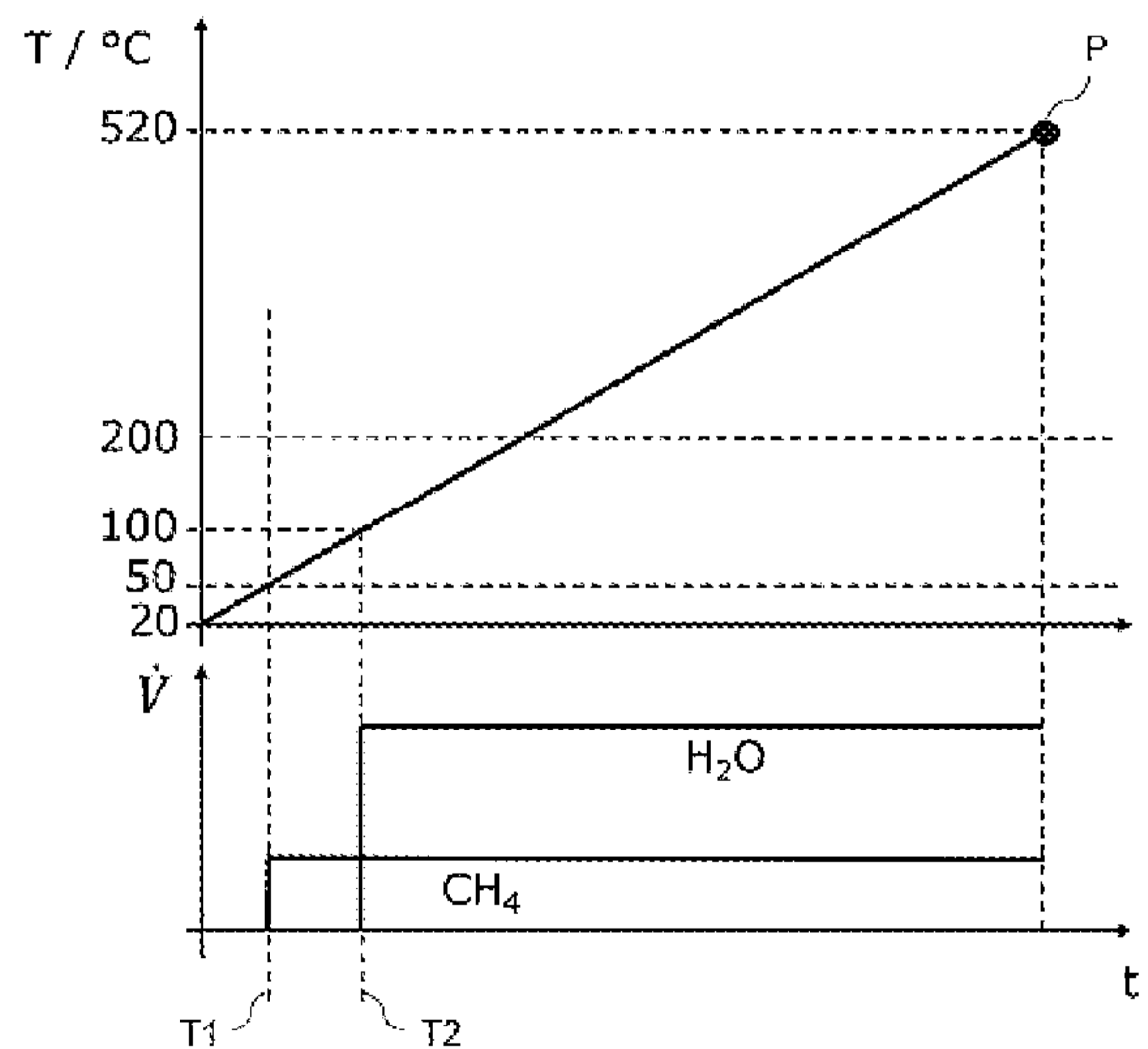


Fig. 5

Beschreibung

VERFAHREN ZUM AUFHEIZEN EINES BRENNSTOFFZELLENSYSTEMS SOWIE BRENNSTOFFZELLENSYSTEM

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems, insbesondere eines SOFC-Systems sowie ein zugehöriges Brennstoffzellensystem.

[0002] Bevor ein SOFC-System mit voller Leistung betrieben werden kann, muss es auf Betriebstemperatur gebracht werden. Dies findet im Rahmen eines Aufheiz- bzw. Startbetriebs des SOFC-Systems statt. Bekannte SOFC-Systeme weisen wenigstens einen Brennstoffzellenstapel mit einem Anodenabschnitt und einem Kathodenabschnitt sowie einen Reformer stromaufwärts des wenigstens einen Brennstoffzellenstapels auf. Ferner ist es bekannt, dass der Reformer für eine Dampfreformierung mit einem Nickel-basierten Katalysator ausgestattet ist bzw. der Reformer in Form eines Nickelreformers ausgestaltet ist. Um zu verhindern, dass der Nickel während des Aufheizbetriebs aufoxidiert, wird der Nickel-basierte Katalysator bekannter Systeme mit einem Spülgas bzw. Schutzgas, beispielsweise in Form eines kohlenstoffhaltigen Gases, umströmt. D.h., am Nickel-basierten Katalysator wird während des Aufheizbetriebs eine entsprechend reduzierende Umgebung geschaffen. Um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden, kann dem kohlenstoffhaltigen Gas zusätzlich sauerstoffhaltiges Gas zugeführt werden. Dadurch kann der Kohlenstoff des kohlenstoffhaltigen Gases oxidiert und in Form von Kohlendioxid aus dem Reformer transportiert werden. D.h., durch das Zuführen eines sauerstoffhaltigen Gases während des Aufheizbetriebs kann Kohlenstoff des kohlenstoffhaltigen Gases gebunden werden. Kohlenstoffablagerungen können entsprechend vermieden werden.

[0003] Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei der Verwendung von Nickel-basierten Katalysatoren zusätzliche Maßnahmen erforderlich sind, um Nickel während des Aufheizbetriebs reduziert zu halten und nicht aufoxidieren zu lassen.

[0004] Verfahren, welche versuchen diese Problematik zu lösen, sind beispielsweise aus der EP 2199255 A1 und der US 2015086887 A1 bekannt.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, der voranstehend beschriebenen Problematik zumindest teilweise Rechnung zu tragen. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems mit Nickel-basiertem Katalysator im Reformer zur Verfügung zu stellen, durch welches während eines Aufheizbetriebs des Brennstoffzellensystems Nickel im System auf einfache Weise reduziert bleibt und nicht aufoxidiert. Ferner ist es eine Aufgabe, ein entsprechend konfiguriertes Brennstoffzellensystem zur Durchführung eines solchen Verfahrens zur Verfügung zu stellen.

[0006] Die voranstehende Aufgabe wird durch die Patentansprüche gelöst. Insbesondere wird die voranstehende Aufgabe durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 sowie das Brennstoffzellensystem gemäß Anspruch 9 gelöst. Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen. Dabei gelten Merkmale und Details, die im Zusammenhang mit dem Verfahren beschrieben sind, selbstverständlich auch im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystem und jeweils umgekehrt, sodass bezüglich der Offenbarung zu den einzelnen Erfindungsaspekten stets wechselseitig Bezug genommen wird bzw. werden kann.

[0007] Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems, aufweisend wenigstens einen Brennstoffzellenstapel mit einem Anodenabschnitt und einem Kathodenabschnitt sowie einen Reformer stromaufwärts des Anodenabschnitts zur Dampfreformierung unter Verwendung eines Brennstoffes, wobei der Reformer einen Nickel-basierten Katalysator umfasst, zur Verfügung gestellt. Das Verfahren weist die folgenden Schritte auf:

[0008] - Starten eines Aufheizvorgangs zum Aufheizen des Brennstoffzellensystems mit einer Heizvorrichtung und

[0009] - Leiten eines kohlenstoffhaltigen Fluids sowie Leiten von Wasserdampf durch den Nickel-basierten Katalysator des Reformers während des Aufheizvorgangs.

[0010] Durch den Wasserdampf wird dem Nickel-basierten Katalysator während des Aufheizvorgangs Sauerstoff zugeführt. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik bekannten Verfahren ist der Sauerstoff im Wasserdampf jedoch chemisch gebunden bereitgestellt. Dadurch kann verhindert werden, dass der Sauerstoff mit reduziertem Nickel sofort eine Verbindung eingeht.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde herausgefunden, dass der im Wasserdampf gebundene Sauerstoff wie ungebundener Sauerstoff dazu geeignet ist, entstehenden Kohlenstoff zu binden und entsprechende Ablagerungen zu vermeiden und der übrigbleibende Wasserstoff dafür sorgt, dass Nickel reduziert bleibt und nicht aufoxidiert. Zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen wird der Wasserdampf mit einem vordefinierten Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis zugeführt, wobei der Wasseranteil etwas höher als für einen Gleichgewichtszustand gewählt werden kann, um eine gewisse Sicherheit zu schaffen.

[0012] Bei der vorliegenden Erfindung ist es weiter vorgesehen, dass als kohlenstoffhaltiges Fluid während des Aufheizvorgangs der Brennstoff mit einer Brennstoffmenge zwischen 5% und 20% der während einer Dampfreformierung in einem Normalbetrieb des Brennstoffzellensystems genutzten Brennstoffmenge verwendet wird. D.h., die verwendete Brennstoffmenge wird im Vergleich zum Normalbetrieb relativ niedrig gehalten. Dadurch kann verhindert werden, dass der wenigstens eine Brennstoffzellenstapel stromabwärts des Reformers durch die endotherme Reformierung gekühlt wird und der Aufheizvorgang entsprechend gebremst wird.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft vorzugsweise ein Verfahren zum Aufheizen eines SOFC-Systems, insbesondere eines stationären SOFC-Systems. Das Verfahren wird bevorzugt mit einem Nickel-basierten Katalysator mit ca. 30-70, vorzugsweise ca. 50 Gewichtsprozent Nickel betrieben. D.h., der Nickel-basierte Katalysator ist ein Katalysator, der einen entsprechenden Nickelanteil aufweist.

[0014] Unter dem Aufheizvorgang kann ein Vorgang zum Aufheizen des Brennstoffzellensystems, insbesondere im Rahmen eines Startvorgangs des Brennstoffzellensystems, verstanden werden. Der Aufheizvorgang wird bevorzugt durchgeführt, bis der Reformer auf eine vordefinierbare Betriebstemperatur, beispielsweise in einem Bereich zwischen 400°C und 600°C, insbesondere in einem Bereich zwischen 500°C und 550°C, aufgeheizt ist.

[0015] Ab einer Temperatur von ca. 50°C würde es im Reformer unter Anwesenheit von Sauerstoff zur Oxidation von Nickel kommen. Dies ist nicht erwünscht. Der oxidierte Nickel müsste während des Betriebs des Brennstoffzellensystems wieder reduziert werden, damit eine Dampfreformierung zu einer Gleichgewichtszusammensetzung führen kann. D.h., der gesamte Katalysator müsste wieder reduziert werden. Dies kann lange dauern und die Struktur des Katalysators kann dabei beschädigt werden. Um die Nickeloxidation auf einem minimalen, reversiblen Level zu halten, wird der Reformer bzw. der Nickel-basierte Katalysator des Reformers erfindungsgemäß mit dem kohlenstoffhaltigen Fluid beaufschlagt, durch welches Sauerstoff am Katalysator verdrängt werden kann.

[0016] Unter dem Brennstoff ist insbesondere ein kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff zu verstehen. Die Heizvorrichtung kann mehrere Heizmittel an unterschiedlichen Stellen im Brennstoffzellensystem aufweisen.

[0017] Das kohlenstoffhaltige Fluid und der Wasserdampf werden durch eine Fluidfördervorrichtung durch den Nickel-basierten Katalysator des Reformers geleitet. Die Fluidfördervorrichtung kann eine Pumpe und/oder ein Gebläse zum Fördern bzw. Leiten eines flüssigen und/oder gasförmigen Fluids aufweisen.

[0018] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bei einem Verfahren möglich, dass der Wasserdampf ab einer vordefinierbaren Schwellentemperatur im Brennstoffzellensystem durch den Nickel-basierten Katalysator geleitet wird. Die Schwellentemperatur wird vorzugsweise abhängig von der Umgebung des Brennstoffzellensystems bzw. von Umge-

ungsparametern und/oder Betriebszuständen des Brennstoffzellensystems vordefiniert. Ziel ist es, dass der Wasserdampf möglichst gasförmig bleibt, um Wasserablagerungen zu vermeiden. Bei Umgebungsdruck und auch sonst unauffälligen Umgebungsbedingungen und/oder Betriebszuständen kann die Schwellentemperatur demnach auf einen Wert von mindestens 100°C festgelegt werden. Bevorzugt wird die Schwellentemperatur auf einen Wert zwischen ca. 100°C und ca. 110°C vordefiniert. Um den vorteilhaften Effekt des Wasserdampfes möglichst frühzeitig bzw. lange nutzen zu können, soll die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden. Bei Versuchen im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich gezeigt, dass geringe Wasserablagerungen in Kauf genommen werden können, da das Brennstoffzellensystem diese geringen Wasserablagerungen während des Aufheizvorgangs lokal verdampfen kann, ohne Schäden anzurichten.

[0019] Weiterhin ist es möglich, dass bei einem erfindungsgemäßen Verfahren als kohlenstoffhaltiges Fluid der Brennstoff, insbesondere Methan, Erdgas oder LPG, verwendet wird. D.h., es wird der gleiche Brennstoff wie im späteren Normalbetrieb, also einem Betrieb, bei welchem mittels des Brennstoffzellensystems Strom erzeugt wird, des Brennstoffzellensystems verwendet. Durch die Verwendung des gleichen Brennstoffs für den Startbetrieb sowie den Normalbetrieb kann das Brennstoffzellensystem effizient betrieben werden. Auf separate und/oder zusätzliche Brennstoffspeicher und/oder Brennstoffquellen kann verzichtet werden. Um auf einen Verdampfungsschritt zu verzichten, wird vorzugsweise nur gasförmiger Brennstoff verwendet.

[0020] Darüber hinaus kann bei einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung die Heizvorrichtung einen Wärmetauscher am Reformer sowie einen Nachbrenner zum Verbrennen von Kathodenabgas und/oder Anodenabgas aus dem wenigstens einen Brennstoffzellenstapel aufweisen, wobei einer heißen Seite des Wärmetauschers stromabwärts des Nachbrenners zum Aufheizen des Reformers während des Aufheizvorgangs Nachbrennerabgas zugeführt wird. Unter Verwendung des Nachbrennerabgases kann der Reformer besonders effizient geheizt werden. Der Nachbrenner ist stromabwärts des wenigstens einen Brennstoffzellenstapels angeordnet und steht jeweils mit einem Fluidausgang des Anodenabschnitts und einem Fluidausgang des Kathodenabschnitts in Fluidverbindung.

[0021] Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren ist es zudem möglich, dass der Wasserdampf und das kohlenstoffhaltige Fluid in Form von Brennstoff als Brennstoff/Wasserdampf-Gemisch über eine Anodengaszuführleitung stromaufwärts des Reformers zum Reformer geleitet werden. D.h., der Wasserdampf und der Brennstoff werden stromaufwärts des Reformers, insbesondere stromaufwärts einer ebenfalls stromaufwärts des Reformers angeordneten Fluidfördervorrichtung als Brennstoff-Wasserdampf-Gemisch bereitgestellt und von dort durch die Anodengaszuführleitung in Richtung des Reformers geleitet. Dadurch kann ein besonders platzsparendes und gewichtsreduziertes Prozessfluidleitungssystem für das Brennstoffzellensystem bereitgestellt werden. Unter der Anodengaszuführleitung ist eine Fluidleitung zu verstehen, durch welche im Normalbetrieb des Brennstoffzellensystems zu reformierender Brennstoff bzw. ein Brennstoffgemisch zum Reformer geleitet wird. Die Anodengaszuführleitung ist stromaufwärts der optionalen Fluidfördervorrichtung, stromabwärts der Fluidfördervorrichtung sowie entsprechend stromaufwärts des Reformers ausgestaltet.

[0022] Gemäß einer weiteren Ausgestaltungsvariante der vorliegenden Erfindung kann bei einem Verfahren stromaufwärts des Reformers in der Anodengaszuführleitung eine wie vorstehend beschriebene Fluidfördervorrichtung zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer und neben der Anodengaszuführleitung eine Wasserdampfzuführleitung zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung ausgestaltet sein, wobei der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs durch die Wasserdampfzuführleitung geleitet und stromabwärts der Fluidfördervorrichtung in die Anodengaszuführleitung eingebracht und mit dem Brennstoff vermischt wird. Dadurch, dass der Wasserdampf über die separate Wasserdampfzuführleitung erst stromabwärts der Fluidfördervorrichtung der Anodengaszuführleitung zugeführt wird, muss die Fluidfördervorrichtung nur zum Transport bzw. zur Förderung des vorzugsweise gasförmigen Brennstoffs ausgestaltet sein, wodurch an dieser Stelle Kosten gespart werden können. Zur Förderung des Wasserdampfes kann eine dafür geeignete weitere Fluidfördervorrichtung in der Wasserdampfzuführleitung bereitgestellt sein. Die weitere Fluidfördervorrichtung muss nur während des Startbetriebs bzw. Auf-

heizvorgangs aktiviert sein, wodurch eine mit Bezug auf die Lebenszeit des Brennstoffzellensystems relativ lange Haltbarkeit der weiteren Fluidfördervorrichtung erreicht werden kann.

[0023] Zudem ist es bei einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung möglich, dass stromaufwärts des Reformers in der Anodengaszuführleitung eine Fluidfördervorrichtung zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer und neben der Anodengaszuführleitung eine Wasserdampfzuführleitung zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung ausgestaltet sind, wobei der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs durch die Wasserdampfzuführleitung geleitet und stromaufwärts der Fluidfördervorrichtung in die Anodengaszuführleitung eingebracht und mit dem Brennstoff vermischt wird. Durch das Einbringen des Wasserdampfes stromaufwärts der Fluidfördervorrichtung, insbesondere direkt stromaufwärts der Fluidfördervorrichtung in die Anodengaszuführleitung, lassen sich mit einer einfachen und kompakten Bauweise des Brennstoffzellensystems strömungsdynamische Vorteile erzielen.

[0024] Ferner können bei einem erfindungsgemäßen Verfahren stromaufwärts des Reformers in der Anodengaszuführleitung eine Fluidfördervorrichtung zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer und neben der Anodengaszuführleitung eine Wasserdampfzuführleitung zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung ausgestaltet sein, wobei in der Wasserdampfzuführleitung eine heiße Seite eines Abgaswärmetauschers ausgestaltet ist und der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs durch die Wasserdampfzuführleitung und die heiße Seite des Abgaswärmetauschers geleitet, stromabwärts oder stromaufwärts der Fluidfördervorrichtung in die Anodengaszuführleitung eingebracht und mit dem Brennstoff vermischt wird. Dadurch kann der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs auf effiziente Weise vorgeheizt werden. Der Abgaswärmetauscher, bzw. die heiße Seite des Abgaswärmetauschers kann stromabwärts einer heißen Seite eines Reformerwärmetauschers, bzw. des Wärmetauschers am Reformer, bereitgestellt sein. Der Abgaswärmetauscher kann ferner stromabwärts einer heißen Seite eines Kathodengaswärmetauschers, der stromabwärts des Nachbrenners, insbesondere in einer Kathodengaszuführleitung, angeordnet ist, bereitgestellt sein. D.h., der Abgaswärmetauscher ist ein Wärmetauscher, der ohnehin im Brennstoffzellensystem genutzt bzw. benötigt wird.

[0025] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ferner ein Brennstoffzellensystem zur Verfügung gestellt, das zum Ausführen eines wie vorstehend beschriebenen Verfahrens konfiguriert ist. Das Brennstoffzellensystem weist wenigstens einen Brennstoffzellenstapel mit einem Anodenabschnitt und einem Kathodenabschnitt sowie einen Reformer stromaufwärts des Anodenabschnitts zur Dampfreformierung eines Brennstoffes auf, wobei der Reformer einen Nickelbasierten Katalysator umfasst.

[0026] Damit bringt ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellensystem die gleichen Vorteile mit sich, wie sie ausführlich mit Bezug auf das erfindungsgemäße Verfahren beschrieben worden sind. Wie vorstehend bereits beschrieben, kann die Heizvorrichtung einen Wärmetauscher am Reformer sowie einen Nachbrenner zum Verbrennen von Kathodenabgas und/oder Anodenabgas aus dem wenigstens einen Brennstoffzellenstapel aufweisen. Stromaufwärts des Reformers kann in der Anodengaszuführleitung eine Fluidfördervorrichtung zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer angeordnet sein. Neben der Anodengaszuführleitung kann eine Wasserdampfzuführleitung zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung ausgestaltet sein. In der Wasserdampfzuführleitung kann eine heiße Seite eines Abgaswärmetauschers ausgestaltet sein, wobei der Abgaswärmetauscher stromabwärts einer heißen Seite eines Kathodengaswärmetauschers, der stromabwärts des Nachbrenners, insbesondere in einer Kathodengaszuführleitung, angeordnet ist, bereitgestellt sein.

[0027] Weitere, die Erfindung verbessernde Maßnahmen ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung zu verschiedenen Ausführungsbeispielen der Erfindung, welche in den Figuren schematisch dargestellt sind. Es zeigen jeweils schematisch:

[0028] Figur 1 ein Blockschaltbild zum Erläutern eines Brennstoffzellensystems gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,

- [0029]** Figur 2 ein Blockschaltbild zum Erläutern eines Brennstoffzellensystems gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,
- [0030]** Figur 3 ein Blockschaltbild zum Erläutern eines Brennstoffzellensystems gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,
- [0031]** Figur 4 ein Blockschaltbild zum Erläutern eines Brennstoffzellensystems gemäß einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und
- [0032]** Figur 5 ein Kurvendiagramm zum Erläutern eines erfindungsgemäßen Verfahrens zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems.

[0033] Elemente mit gleicher Funktion und Wirkungsweise sind in den Figuren 1 bis 4 jeweils mit denselben Bezugszeichen versehen.

[0034] In Fig. 1 ist schematisch ein Brennstoffzellensystem 1a gemäß einer ersten Ausführungsform dargestellt. Das Brennstoffzellensystem 1a weist einen Brennstoffzellenstapel 2 mit einem Anodenabschnitt 3 und einem Kathodenabschnitt 4 sowie einen Reformer 5 stromaufwärts des Anodenabschnitts 3 zur Dampfreformierung eines Brennstoffes auf. Der Reformer 5 umfasst einen Nickel-basierten Katalysator. Zum Temperieren des Brennstoffzellensystems 1a ist eine Heizvorrichtung 6 bereitgestellt. Die Heizvorrichtung 6 umfasst einen Wärmetauscher am Reformer 5, einen Nachbrenner 7 zum Verbrennen von Kathodenabgas und/oder Anodenabgas aus dem Brennstoffzellenstapel 2 sowie einen Kathodengaswärmetauscher 12 in einer Kathodengaszuführleitung 13.

[0035] Darüber hinaus können der Heizvorrichtung 6 noch weitere Heizelemente und Funktionsbauteile zugeordnet sein, die vorliegend jedoch nicht weiter beschrieben werden.

[0036] Die Kathodengaszuführleitung 12 ist zum Zuführen von Kathodenzuführgas zum Kathodenabschnitt 4 bereitgestellt. Unter Kathodenzuführgas kann insbesondere Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Fluid verstanden werden. Stromaufwärts des Anodenabschnitts 3 ist eine Anodengaszuführleitung 8 ausgestaltet. Durch die Anodengaszuführleitung kann Anodengas bzw. ein Prozessfluid für den Anodenabschnitt in Richtung des Reformers und/oder des Anodenabschnitts geleitet werden. D.h., durch die Anodengaszuführleitung kann nicht nur Gas, sondern auch ein anderes Prozessfluid für den Anodenabschnitt geleitet werden.

[0037] Der Nachbrenner 7 ist stromabwärts des Brennstoffzellenstapels 2 und stromaufwärts einer heißen Seite des Kathodenwärmetauschers 12 angeordnet. In der Anodengaszuführleitung 8 ist stromaufwärts des Reformers 5 eine Fluidfördervorrichtung 9 zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer 5 ausgestaltet. Das Brennstoffzellensystem 1a weist ferner einen Rezirkulationspfad 14 auf, durch welchen Brennstoffzellenabgas, insbesondere Anodenabgas aus dem Anodenabschnitt 3, stromabwärts des Brennstoffzellenstapels 2 wiederverwendet bzw. dem Anodenabschnitt wieder zugeführt werden kann.

[0038] In Fig. 2 ist ein Brennstoffzellensystem 1b gemäß einer zweiten Ausführungsform dargestellt. Das in Fig. 2 dargestellte Brennstoffzellensystem 1b entspricht im Wesentlichen dem in Fig. 1 dargestellten Brennstoffzellensystem 1a, wobei neben der Anodengaszuführleitung 8 eine Wasserdampfszuführleitung 10 zum Zuführen von Wasserdampf stromabwärts der Fluidfördervorrichtung 9 in die Anodengaszuführleitung 8 ausgestaltet ist.

[0039] Fig. 3 zeigt ein Brennstoffzellensystem 1c gemäß einer dritten Ausführungsform. Das in Fig. 3 dargestellte Brennstoffzellensystem 1b entspricht im Wesentlichen dem in Fig. 1 dargestellten Brennstoffzellensystem 1a, wobei neben der Anodengaszuführleitung 8 eine Wasserdampfszuführleitung 10 zum Zuführen von Wasserdampf stromaufwärts der Fluidfördervorrichtung 9 in die Anodengaszuführleitung 8 ausgestaltet ist.

[0040] In Fig. 4 ist ein Brennstoffzellensystem 1d gemäß einer vierten Ausführungsform dargestellt. Das in Fig. 4 dargestellte Brennstoffzellensystem 1d entspricht im Wesentlichen dem in Fig. 1 dargestellten Brennstoffzellensystem 1a, wobei neben der Anodengaszuführleitung 8 eine Wasserdampfszuführleitung 10 zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung 8 und in der Wasserdampfszuführleitung 10 eine heiße Seite eines Abgaswärmetauschers 11 ausgestal-

tet sind. Dadurch kann der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs durch die Wasserdampfzuführleitung 10 und die heiße Seite des Abgaswärmetauschers 11 geleitet, anschließend in die Anodengaszuführleitung 8 eingebracht und mit dem Brennstoff vermischt werden.

[0041] Mit Bezug auf Fig. 5 wird anschließend ein Verfahren zum Aufheizen eines wie in Fig. 4 gezeigten Brennstoffzellensystems 1d gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beschrieben. Hierzu wird mittels der Heizvorrichtung 6 zunächst der Aufheizvorgang zum Aufheizen des Brennstoffzellensystems 1d eingeleitet. Ab einer Temperatur T_1 von ca. 50°C , zugehörig zu einem Zeitpunkt Z_1 , wird dem Reformer 5 durch die Anodengaszuführleitung 8 Methan mit einer Brennstoffmenge von ca. 10% der während einer Dampfreformierung in einem Normalbetrieb des Brennstoffzellensystems 1d genutzten Brennstoffmenge zugeführt. Sobald zu einem Zeitpunkt Z_2 im Brennstoffzellensystem eine Schwellentemperatur T_2 von über 100°C erreicht ist, wird dem Reformer 5 bzw. dem darin befindlichen Nickel-basierten Katalysator über die Wasserdampfzuführleitung 10, die heiße Seite des Abgaswärmetauschers 11 und anschließend die Anodengaszuführleitung 8 Wasserdampf zugeführt. Bei 200°C könnte eine Kohlenstoffbildung und eine entsprechende Ablagerung beginnen, welche jedoch durch die Zufuhr des Wasserdampfes verhindert wird. Sobald das Brennstoffzellensystem 1d einen Betriebspunkt P erreicht hat, bei welchem eine Temperatur von ca. 520°C erreicht wurde, wird der Aufheizbetrieb beendet.

[0042] Wenn durch das Brennstoffzellensystem 1d kein Strom mehr erzeugt werden soll, wird das Brennstoffzellensystem 1d heruntergefahren. Hierzu wird zunächst der elektrische Verbraucher (nicht dargestellt) des Brennstoffzellensystems 1d abgeschaltet, wodurch der Strom gegen Null geht. Daraufhin wird das Brennstoffzellensystem 1d mit Luft gekühlt. Die Brennstoffzufuhr kann beispielsweise auf ca. 10% der Nennleistung gedrosselt werden. Zudem kann Wasser nach Gleichgewichtsbedingungen ohne Kohlenstoff eingebracht werden. Die Luft wird anschließend auf eine möglichst kleine Temperatur im Nachbrenner 7, bei welcher noch eine vollständige Oxidation eines Reformatgases möglich ist, geregelt. Dadurch kühlt das Brennstoffzellensystem 1d aus. Sobald die Temperatur des Reformers eine Zieltemperatur von beispielsweise ca. 200°C erreicht, wird eine Rezirkulation des Brennstoffzellenabgases, welche während des Abschaltvorgangs durchgeführt wird, gestoppt und der Rezirkulationspfad 14 wird mit Brenngas gespült, um Wasser und Kohlenmonoxid aus dem Brennstoffzellensystem zu bekommen und zu oxidieren. Ferner werden dadurch die Bildung von Nickeloxid sowie das Kondensieren von Wasserdampf im Reformer 5 verhindert oder zumindest minimiert. Daraufhin werden der Nachbrenner 7 deaktiviert und das Brennstoffzellensystem 1d wird vollständig mit Luft aktiv abgekühlt oder natürlich abgekühlt. Hierdurch kann der Reformer vor Schäden bewahrt werden und die notwendige Reduzierung des Katalysators kann bei der nächsten Inbetriebnahme des Brennstoffzellensystems 1d entfallen oder verkürzt werden. Geringe Mengen an Kohlenstoff, die sich hierbei ggf. bilden, können in Kauf genommen werden, da sie bei der nächsten Inbetriebnahme des Brennstoffzellensystems 1d regeneriert werden.

[0043] Die Erfindung lässt neben den dargestellten Ausführungsformen weitere Gestaltungsgrundsätze zu. D. h. die Erfindung soll nicht auf die mit Bezug auf die Figuren erläuterten Ausführungsbeispiele beschränkt betrachtet werden.

BEZUGSZEICHENLISTE

- 1a-1d Brennstoffzellensystem
- 2 Brennstoffzellenstapel
- 3 Anodenabschnitt
- 4 Kathodenabschnitt
- 5 Reformer
- 6 Heizvorrichtung
- 7 Nachbrenner
- 8 Anodengaszufuhrleitung
- 9 Fluidfördervorrichtung
- 10 Wasserdampfzufuhrleitung
- 11 Abgaswärmetauscher
- 12 Kathodengaswärmetauscher
- 13 Kathodengaszufuhrleitung
- 14 Rezirkulationspfad

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufheizen eines Brennstoffzellensystems (1a; 1b; 1c; 1d) aufweisend wenigstens einen Brennstoffzellenstapel (2) mit einem Anodenabschnitt (3) und einem Kathodenabschnitt (4) sowie einen Reformer (5) stromaufwärts des Anodenabschnitts (3) zur Dampfreformierung unter Verwendung eines Brennstoffes, wobei der Reformer (5) einen Nickelbasierten Katalysator umfasst, aufweisend die Schritte:
 - Starten eines Aufheizvorgangs zum Aufheizen des Brennstoffzellensystems (1a; 1b; 1c; 1d) mit einer Heizvorrichtung (6) und
 - Leiten eines kohlenstoffhaltigen Fluids sowie Leiten von Wasserdampf durch den Nickelbasierten Katalysator des Reformers (5) während des Aufheizvorgangs,
dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Fluid während des Aufheizvorgangs der Brennstoff mit einer Brennstoffmenge zwischen 5% und 20% der während einer Dampfreformierung in einem Normalbetrieb des Brennstoffzellensystems (1a; 1b; 1c; 1d) genutzten Brennstoffmenge verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampf ab einer vordefinierbaren Schwellentemperatur im Brennstoffzellensystem (1a; 1b; 1c; 1d) durch den Nickel-basierten Katalysator geleitet wird.
3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Fluid der Brennstoff, insbesondere Methan, Erdgas oder LPG, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Heizvorrichtung (6) einen Wärmetauscher am Reformer (5) sowie einen Nachbrenner (7) zum Verbrennen von Kathodenabgas und/oder Anodenabgas aus dem wenigstens einen Brennstoffzellenstapel (2) aufweist, wobei einer heißen Seite des Wärmetauschers stromabwärts des Nachbrenners (7) zum Aufheizen des Reformers (5) während des Aufheizvorgangs Nachbrennerabgas zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampf und das kohlenstoffhaltige Fluid in Form von Brennstoff als Brennstoff/Wasserdampf-Gemisch über eine Anodengaszuführleitung (8) stromaufwärts des Reformers (5) zum Reformer (5) geleitet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass stromaufwärts des Reformers (5) in der Anodengaszuführleitung (8) eine Fluidfördervorrichtung (9) zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer (5) und neben der Anodengaszuführleitung (8) eine Wasserdampfszuführleitung (10) zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung (8) ausgestaltet sind, wobei der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs durch die Wasserdampfszuführleitung (10) geleitet und stromabwärts der Fluidfördervorrichtung (9) in die Anodengaszuführleitung (8) eingebracht und mit dem Brennstoff vermischt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass stromaufwärts des Reformers (5) in der Anodengaszuführleitung (8) eine Fluidfördervorrichtung (9) zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer (5) und neben der Anodengaszuführleitung (8) eine Wasserdampfszuführleitung (10) zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung (8) ausgestaltet sind, wobei der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs durch die Wasserdampfszuführleitung (10) geleitet und stromaufwärts der Fluidför-

dervorrichtung (9) in die Anodengaszuführleitung (8) eingebracht und mit dem Brennstoff vermischt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass stromaufwärts des Reformers (5) in der Anodengaszuführleitung (8) eine Fluidfördervorrichtung (9) zum Fördern des Brennstoffs zum Reformer (5) und neben der Anodengaszuführleitung (8) eine Wasserdampfzuführleitung (10) zum Zuführen von Wasserdampf in die Anodengaszuführleitung (8) ausgestaltet sind, wobei in der Wasserdampfzuführleitung (10) eine heiße Seite eines Abgaswärmetauschers (11) ausgestaltet ist und der Wasserdampf während des Aufheizvorgangs durch die Wasserdampfzuführleitung (10) und die heiße Seite des Abgaswärmetauschers (11) geleitet, stromabwärts oder stromaufwärts der Fluidfördervorrichtung (9) in die Anodengaszuführleitung (8) eingebracht und mit dem Brennstoff vermischt wird.
9. Brennstoffzellensystem (1a; 1b; 1c; 1d), das zum Ausführen eines Verfahrens nach einem der voranstehenden Ansprüche konfiguriert ist, aufweisend wenigstens einen Brennstoffzellenstapel (2) mit einem Anodenabschnitt (3) und einem Kathodenabschnitt (4) sowie einen Reformer (5) stromaufwärts des Anodenabschnitts (3) zur Dampfreformierung eines Brennstoffes, wobei der Reformer (5) einen Nickel-basierten Katalysator umfasst.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

2/3

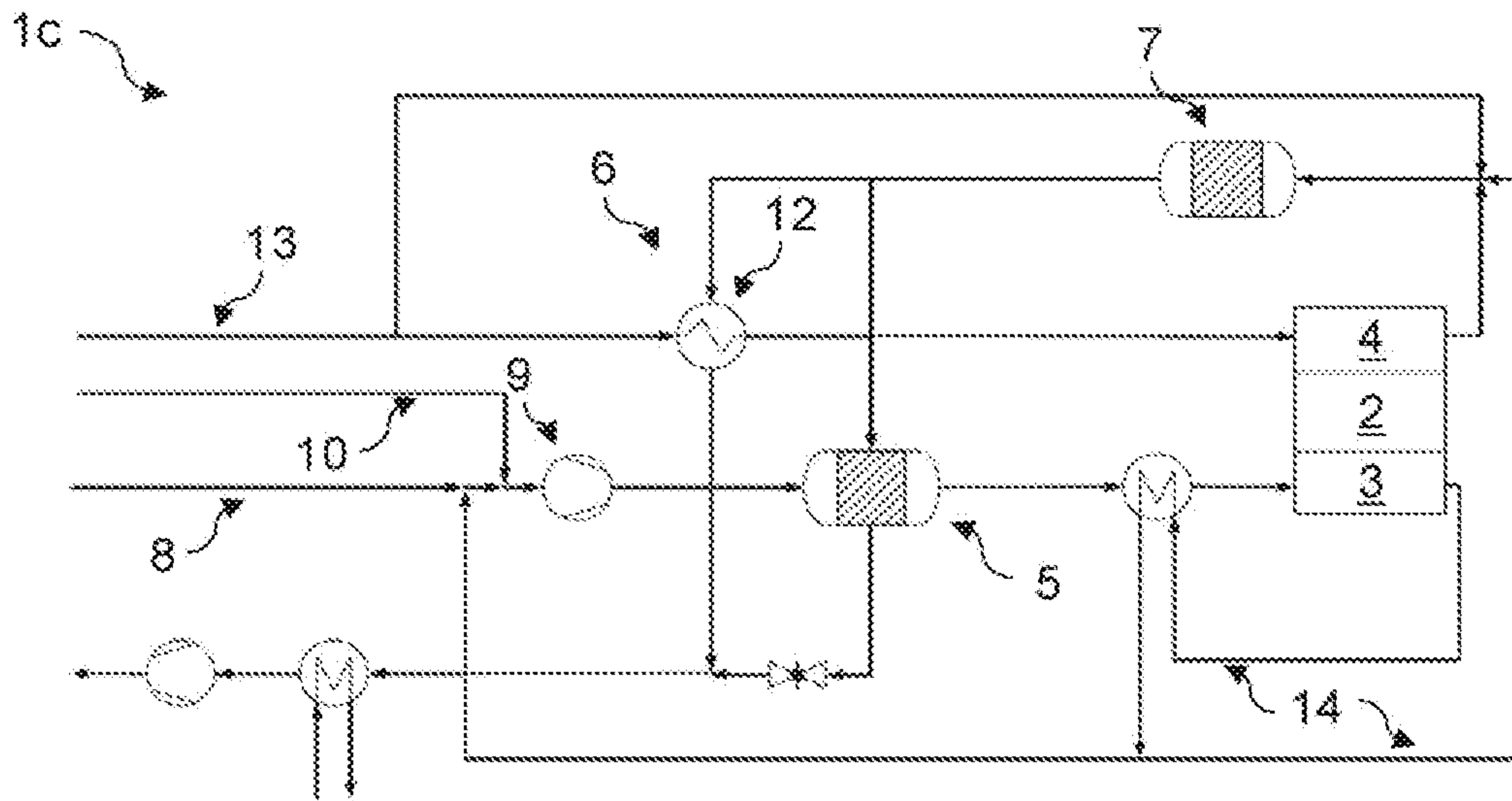


Fig. 3

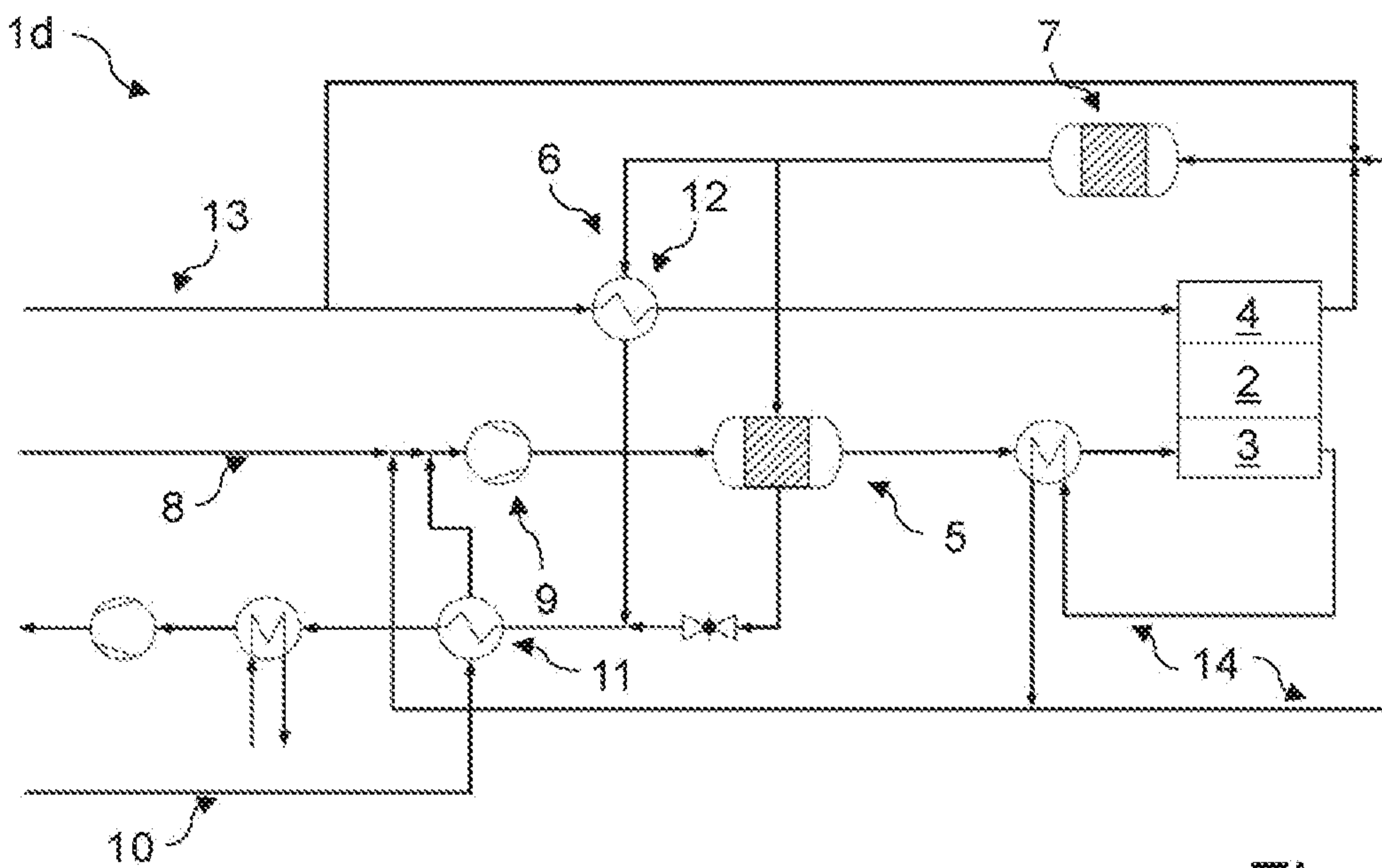


Fig. 4

3/3

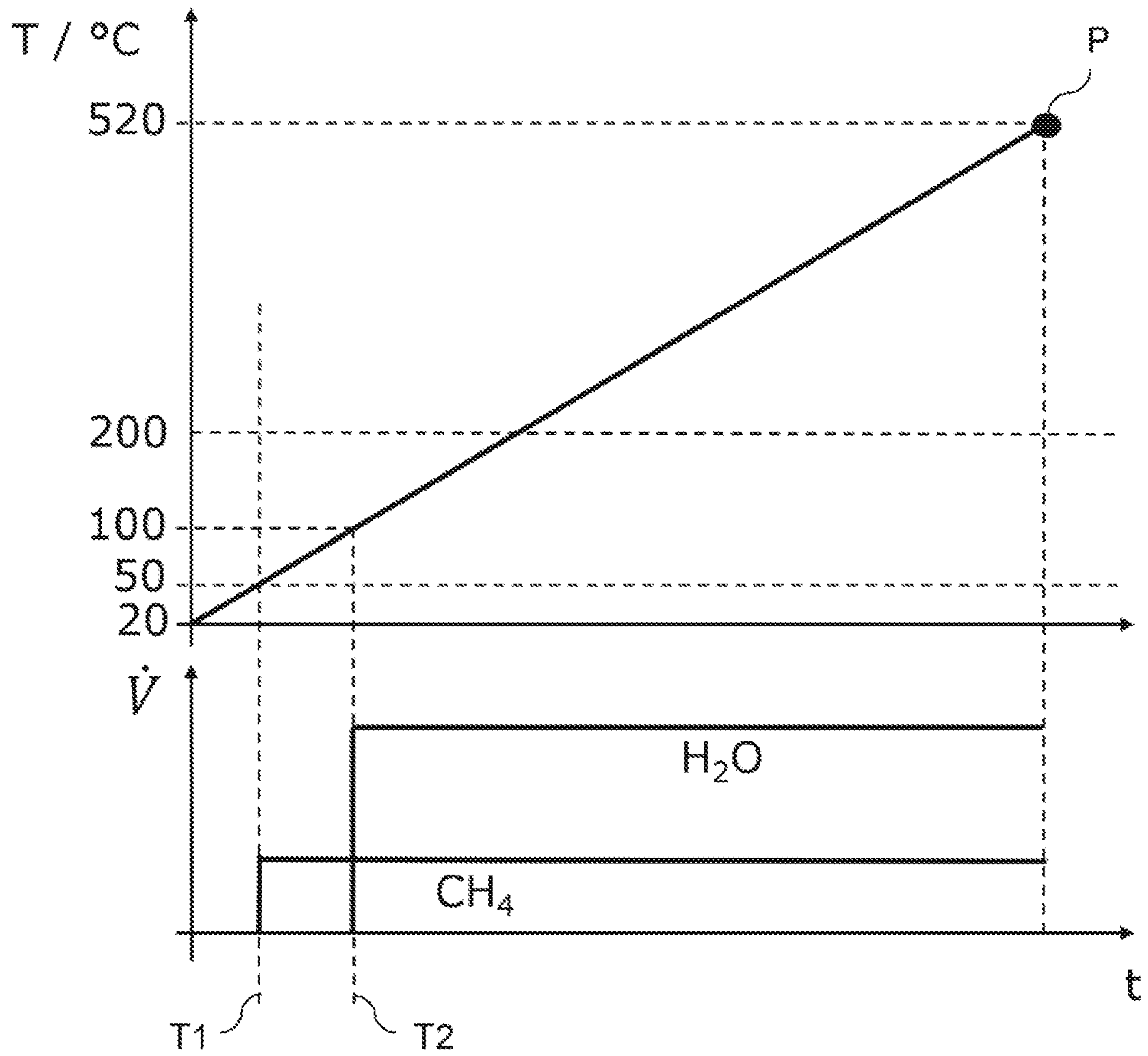


Fig. 5