

Abschlussbericht

SOFC für regenerative Brennstoffe aus hydrothermalen Vergasung

Ellen Ivers-Tiffée, André Leonide, André Weber
Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE)

Xiaowei Huang
Karlsruher Institut für Technologie
Engler-Bunte-Institut, Bereich Gas, Erdöl und Kohle (EBI-GEK)

E. Dinjus, N. Boukis, U. Galla
Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Technische Chemie (ITC)

Förderkennzeichen ZO4B 26013 - ZO4B 26014

Laufzeit: 1.10.2006 bis 30.9.2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Brennstoffzelle“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Dezember 2009

Gesamtzusammenfassung

Das Ziel dieses Projektes war es, den Nachweis zu erbringen, dass hydrothermale Vergasung und SOFC zur Stromerzeugung sinnvoll und effektiv gekoppelt werden können. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag in der Identifikation von Gaszusammensetzungen und Betriebsbedingungen, unter denen ein stabiler Betrieb der SOFC möglich ist. Deshalb wurden SOFC-Einzelzellen mit den am FZK (jetzt KIT Campus Nord) über hydrothermale Vergasung hergestellten Brenngasen (im Nachfolgenden als „Biogas“ bezeichnet) betrieben. Die Leistungsfähigkeit und die Stabilität der SOFC wurden in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung und der Betriebsparameter der Zelle ermittelt.

Im Laufe des Projektes hat sich herausgestellt, dass zwar hohe Leistungsdichten ($1.26\text{W}/\text{cm}^2$ bei $T=793^\circ\text{C}$ und $S/C=4$) erreicht werden können, jedoch ein kohlenstofffreier Betrieb unter typischen SOFC Betriebsbedingungen nicht möglich ist.

Versuche, die Gasqualität anlagenseitig zu erhöhen, sprich die Kohlenstoffketten in Richtung C1-Komponenten zu verschieben, wurden am Institut für Technische Chemie (ITC-CPV) nicht unternommen weil nicht von technischer Relevanz.

Aus diesem Grund wurde seitens des Engler Bunte Instituts (EBI) der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Kohlenstoffbildung gelegt. Durch systematische Untersuchungen mit unterschiedlichen Modellgasen konnte der Einfluss einzelner Kohlenwasserstoffkomponenten auf die Kohlenstoffbildung ermittelt werden. Die Untersuchungen zeigten, dass die im Brenngas enthaltenen Kohlenwasserstoffe wie z. B. Ethan, Propan und n-Butan homogen umgesetzt werden können, wenn die Temperatur in der Gaszuleitung bzw. im Anodengaskanal über 600°C liegt. Die dabei entstehenden ungesättigten Olefine können während der internen Dampfreformierung an der Anodenoberfläche der SOFC eine starke Kohlenstoffablagerung verursachen, wie am Einzellteststand nachgewiesen. Außerdem ändert sich die Zusammensetzung des kohlenwasserstoffhaltigen Rohgases durch die homogene Gasphasenreaktion, so dass diese die anschließende interne Reformierung bzw. die elektrochemische Oxidation beeinflusst. Die Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung haben schließlich gezeigt, dass das Rohgas aus hydrothormaler Vergasung durch einen Konditionierungsschritt von den höheren Kohlenwasserstoffen (größer als C_2) gereinigt werden muss, bevor es als Brenngas in der SOFC eingesetzt werden kann. Dies könnte durch externe Dampfreformierung, partielle Oxidation oder Autotherme Reformierung realisiert werden.

Parallel zu den zuvor geschilderten Untersuchungen am EBI, wurden am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) SOFC - Einzelzellen mittels Impedanzspektroskopie und Strom/Spannungskennlinien elektrochemisch charakterisiert. Eine hochauflösende Messdatenauswertung ermöglichte eine eindeutige Identifizierung aller zum Gesamtwiderstand der Einzelzelle beitragenden Verlustprozesse. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein eindimensionales stationäres Modell zur Vorhersage

des Strom/Spannungsverhaltens von planaren anodengestützten SOFC Einzelzellen entwickelt. Die Simulationsresultate zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Durch die gerechtfertigte Annahme, dass die Elektrooxidation der Brenngase ausschließlich über den Wasserstoffpfad abläuft, ist das Modell in der Lage, bei bekannter lokaler Gaszusammensetzung, das Stromspannungsverhalten der Zelle im Biogasbetrieb sehr gut wiederzugeben. Das entwickelte elektrochemische Modell kann zukünftig ohne weiteres in ein Gesamtmodell, welches dann auch die heterogene Katalyse von kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen beinhaltet, integriert werden.

Ausblick zum Gesamtprojekt

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse haben gezeigt, dass die im Biogas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe eine verstärkte Degradation der Zelle hervorrufen. Dies erfordert eine Vorkonditionierung (Reformierung) der Brenngase, die ohne energetische Verluste in den Prozess der hydrothermalen Vergasung integrierbar sein sollte. Für die Entwicklung, Auslegung und Integration eines Reformers zur Reduzierung höherer Kohlenwasserstoffe in die am ITC-CPV installierte VERENA-Anlage sind Informationen bezüglich der Umsetzung der betreffenden chemischen Komponenten in Abhängigkeit von Reformerbetriebsbedingungen wie auch die Anforderungen an die Restkohlenwasserstoffkonzentration im Brenngas notwendig. Dazu wären zukünftige Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe an einem der Brennstoffzelle vorgeschalteten Katalysator notwendig um die für die Brennstoffzelle akzeptablen Konzentrationen an höheren Kohlenwasserstoffen bestimmen zu können.

Inhaltsverzeichnis

1	Organisatorisches	13
1.1	Projektmeetings im Berichtszeitraum	13
1.2	Meilensteine	13
2	Einleitung	15
2.1	Literatur	16
3	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse IWE (HBZ Projekt ZO4B 26013).....	17
3.1	Messtechnik und Messobjekt	17
3.1.1	Einzelzellmessplatz (allgemeine Informationen)	17
3.1.2	Externe Befeuchtungseinheit	18
3.1.3	Messobjekt	20
3.2	Charakterisierungsmethoden	22
3.2.1	Strom-Spannungskennlinie	22
3.2.2	Impedanzmessungen	22
3.3	Spezielle Impedanzelemente	25
3.3.1	RQ-Element.....	25
3.3.2	Gerischer-Element	27
3.3.3	Das Generalized Finite Length Warburg-Element (GFLW).....	28
3.4	Entwickeltes Ersatzschaltbildmodell.....	29
3.5	Elektrochemie im Reformatbetrieb	30
3.6	Stationäres Modell.....	31
3.6.1	Modellbeschreibung und Parameterbestimmung	31
3.6.2	Simulationsergebnisse	54
3.7	Degradation.....	61
3.8	Zusammenfassung und Ausblick	66
3.9	Anhang	68
3.9.1	Nomenklatur	68
3.9.2	Literatur	70
4	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse EBI (HBZ Projekt ZO4B 26013).....	73
4.1	Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierungen	73
4.1.1	Homogene Gasphasenreaktionen.....	73
4.1.2	Untersuchung zur Kohlenstoffbildung und Kohlenstoffablagerung	76
4.2	Zusammenfassung und Ausblick	92
4.2.1	Zusammenfassung.....	92
4.2.2	Ausblick.....	93

4.3	Anhang	93
4.3.1	Literatur	93
5	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse am ITC – CPV (HBZ Projekt ZOB4 26014)	97
5.1	Gaserzeugung in der Pilot-Anlage VERENA.....	97
5.2	Experimentelles	99
5.2.1	Versuch mit Maissilage / Ethanol	99
5.2.2	Ergebnisse (Edukt Maissilage / Ethanol).....	100
5.2.3	Versuch mit Glyzerin	100
5.2.4	Ergebnisse Glyzerin	101
5.3	Bemerkungen zur Qualität des Produktgases.....	102
5.4	Zusammenfassung.....	103
5.5	Publikationen.....	103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1 Prinzipieller Aufbau der Einzelzelmessplatzes bestehend aus dem im Ofen integrierten Housing mit der Zelle, einer Gasmischbatterie zur Bereitstellung verschiedener Oxidations- und Brenngasmischungen, einer elektronischen Last zur elektrischen Belastung der Zelle, Digitalmultimeter zur Erfassung von Spannungen, Strömen und Temperaturen und ggf. einem Impedanzmessgerät (FRA Frequency Response Analyzer) für Impedanzmessungen..... 17

Abbildung 3.2 Integration der externen Befeuchtungseinheit in den Einzelzelmessplatz. 19

Abbildung 3.3: Detaillierter Aufbau der externen Befeuchtungseinheit..... 19

Abbildung 3.4: (a)Schematische Darstellung der hier untersuchten anodengestützten SOFC - Einzelzellen mit einer Zellfläche von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ mit 1 cm^2 Arbeitselektrodenfläche und zwei Referenzelektroden in Gasflussrichtung vor und nach der Arbeitselektrode (Maßeinheit: mm). (b) Photo einer unreduzierten Einzelzelle vor dem Einbau (Draufsicht) und REM – Aufnahme der Zelle (Seitenansicht [1]).21

Abbildung 3.5: Messaufbau zur Charakterisierung anodengestützter Einzelzellen. Die Zelle wird mit einem Goldrahmen auf der Kathodenseite zwischen Elektrolyt und hochreinem Al_2O_3 -Housing gedichtet, die Kontaktierung erfolgt anodenseitig über Nickel- und kathodenseitig über Goldnetze. Der Aufbau befindet sich unter einer Al_2O_3 -Haube die mit N_2 gespült wird.....22

Abbildung 3.6: (a)Elektrische Ersatzschaltbilder einer Brennstoffzelle. In Serie zur Quellenspannung U_0 liegt der komplexe Innenwiderstand Z der Brennstoffzelle. In (b) ist Z ersetzt durch eine Kette von N RC-Elementen dargestellt plus einem Serienwiderstand R_023

Abbildung 3.7: (a) Nyquistdiagramm und (b) ermittelte Verteilungsfunktion einer Impedanzmessung für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)[13].....24

Abbildung 3.8: (a) Nyquistdarstellung eines RQ-Elements für verschiedene Exponenten n und (b) die dazugehörigen Relaxationszeitenverteilungen.26

Abbildung 3.9: (a) Leiterstrukturmodell. Daraus lässt sich der Impedanzausdruck einer Gerischer Impedanz herleiten. (b) Simulierte Impedanzkurve einer Gerischer Impedanz für $k=1910 \text{ s}^{-1}$ und $Z_0=15.898 \text{ } \Omega \text{ s}^{0.5}$27

Abbildung 3.10: (a) Simulierte Impedanzkurve einer Warburg Impedanz für $T=0.0783 \text{ s}$, $R_w = 21.8 \text{ m}\Omega$ und $\alpha = 0.465$ und (b) zugehörige Relaxationszeitenverteilung.29

Abbildung 3.11: a) Benutztes Ersatzschaltbild für den CNLS-Fit der Impedanzdaten. b) CNLS-Fit des imaginären Teils eines Impedanzspektrums. c) Tabelle mit den bekannten in der Zelle ablaufenden Prozesse sowie deren Temperatur- und Frequenzbereich und die Größenordnung des realen Widerstandsteiles.30

Abbildung 3.12: Aktivierungspolarisationswiderstand im H₂/H₂O/CO/CO₂ Betrieb und im normalen H₂/H₂O Betrieb bei 750°C. Die ausgewerteten Widerstandswerte zeigen keinen nennenswerten Unterschied mit der Variation der Leerlaufspannung.....31

Abbildung 3.13: Ohmscher Widerstand R_{Ohm} [$\Omega \cdot cm^{-2}$] in Abhängigkeit der Temperatur.....34

Abbildung 3.14: Aus den Impedanzkurven errechnete DRTs. a) DRTs bei verschiedenen Wasserstoffpartialdrücken an der Anode ($p_{H_2,An} = 0.05, 0.20, 0.40, 0.80$ atm) und bei konstanten $p_{H_2O,An} = 0.20$ atm, $p_{O_2,Kat} = 0.21$ atm (Luft) und $T=800^\circ C$. b) DRTs bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken an der Anode ($p_{H_2O,An} = 0.04, 0.12, 0.20, 0.40$ atm) und bei konstanten $p_{H_2,An} = 0.60$ atm, $p_{O_2,Kat} = 0.21$ atm (Luft) und $T=800^\circ C$42

Abbildung 3.15: Ermittlung der Parameter a und b. a) $R_{Akt,An}$ in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes in doppellogarithmischem Maßstab b) $R_{Akt,An}$ in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes in doppellogarithmischem Maßstab.....44

Abbildung 3.16: Ermittlung des Parameters m. a) DRTs bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken an der Kathode ($p_{O_2,Kat} = 0.01, 0.02, 0.04, 0.21$ atm) und bei konstanten $p_{H_2O,An} = 0.60$ atm, $p_{H_2,An} = 0.40$ atm und Temperatur $T=800^\circ C$. b) $R_{Akt,Kat}$ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes in doppellogarithmischem Maßstab46

Abbildung 3.17: DRTs bei unterschiedlichen Temperaturen ($T=798, 721, 671, 621, 571^\circ C$) und bei konstanten $p_{H_2O,An}=0.20$ atm, $p_{H_2,An}=0.80$ atm und $p_{O_2,Kat}=0.21$ atm (Luft).47

Abbildung 3.18: Aktivierungspolarisationswiderstände $R_{Akt,An}$ und $R_{Akt,Kat}$ [$\Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$] in Abhängigkeit der Temperatur T.48

Abbildung 3.19: Ermittlung des Ladungstransferkoeffizienten: DRTs bei verschiedenen Stromdichten ($j=0.0, 0.4, 1.0, 2.2A/cm^2$) und bei konstanten $p_{H_2O,An}=0.60$ atm, $p_{H_2,An}=0.40$ atm, $p_{O_2,Kat}=0.21$ atm (Luft) und $T=800^\circ C$50

Abbildung 3.20: Ermittlung des Ladungstransferkoeffizienten: $dR_{Akt,An}$ und $dR_{Akt,Kat}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j.....51

Abbildung 3.21: Ermittlung des Ladungstransferkoeffizienten α_{Ei} : $\eta_{Akt,An}$ und $\eta_{Akt,Kat}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j.....52

Abbildung 3.22: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Stromspannungskennlinien bei drei verschiedenen Temperaturen $T=821, 721, 621^\circ C$ und bei konstanten $p_{O_2,Kat}=0.21$ atm (Luft) $p_{H_2,An}=0.80$ atm und $p_{H_2O,An}=0.20$ atm.55

Abbildung 3.23: Simulierte (Linien) (mit den Modell-Parametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Strom/Spannungskennlinien bei 4 verschiedenen Wasserdampf- und Wasserstoffpartialdrücken an der Anode ($p_{H_2,An}; p_{H_2O,An}$) = [(0.08;0.17), (0.17;0.18), (0.31;0.19), (0.80;0.20)] atm, Rest N₂), $p_{O_2,Kat} = 0.21$ atm (Luft), und $T=800^\circ C$57

Abbildung 3.24: Simulierte (mit den Modellparametern $a=1$ & $b=1$ (Ansatz aus [6,8,18]) bzw. $a=1$ & $b=0.5$ (Ansatz aus [41])) sowie den restlichen Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene

(Symbole) Stromspannungskennlinien bei vier verschiedenen Befeuchtungen an der Anode ($p_{H_2O_{An}}=0.096, 0.144, 0.40, 0.60 \text{ atm}$) und bei konstanten $p_{O_2, Kat}=0.21 \text{ atm}$ (Luft) und $T=800^\circ\text{C}$ 58

Abbildung 3.25: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Stromspannungskennlinien bei vier verschiedenen Befeuchtungen an der Anode ($p_{H_2O_{An}}=0.096, 0.144, 0.40, 0.60 \text{ atm}$) und bei konstanten $p_{O_2, Kat}=0.21 \text{ atm}$ (Luft) und $T=800^\circ\text{C}$ 59

Abbildung 3.26: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern (mit Ausnahme des Parameters m) aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbol) Stromspannungskennlinien bei $T=721^\circ\text{C}$, $p_{H_2, An}=0.80 \text{ atm}$, $p_{H_2O_{An}}=0.20 \text{ atm}$ und $p_{O_2, Kat}=0.21 \text{ atm}$. Die durchgezogene Linie zeigt die Vorhersage des Modells für $m=0.22$, die gestrichelte Linie für $m=0.5$ und die Punkt-Strich-Linie für $m=1$ 60

Abbildung 3.27: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Stromspannungskennlinien bei drei verschiedenen Temperaturen $T=793, 743, 693^\circ\text{C}$ im Biogasbetrieb bei einem $S/C=4$ und konstantem $p_{O_2, Kat}=0.21 \text{ atm}$ (Luft).[Zelle Z2_144; Biogas aus Maissilage (GF11)]..... 61

Abbildung 3.28: Schematischer Messablauf zur Untersuchung der Degradationsrate im Biogasbetrieb ($S/C=4$). Die einzelnen Impedanzmessungen (IS) wurden ausschließlich im H_2 -Betrieb ($5.5 \% H_2O$) zu unterschiedlichen Zeiten vor und nach dem 14-Stündigen Biogasbetrieb aufgenommen. [Biogas aus Maissilage (GF11)]..... 62

Abbildung 3.29: a) Impedanzmessungen und b) entsprechende DRTs vor und nach dem Biogasbetrieb. 1. Messung: 100 h vor dem Biogasbetrieb. 2. Messung: Unmittelbar vor dem Biogasbetrieb. 3. Messung: Direkt nach dem Biogasbetrieb. [$p_{H_2O_{(anode)}} = 0.055 \text{ atm}$ (Rest H_2), $T = 800^\circ\text{C}$]. [Zelle Z2_152; Biogas aus Maissilage (GF11)]. 63

Abbildung 3.30: Degradationsverhalten der flächenspezifischen Widerstandsanteile. Im Biogasbetrieb hat man, verglichen zum H_2 -Betrieb, einen starken Anstieg der Degradationsraten. [Zelle Z2_152; Biogas aus Maissilage (GF11)]. 64

Abbildung 3.31: Anodensubstratoberfläche nach Betrieb mit Biogas aus Hydrothermaler Vergasung. Das Nickel wird durch die Kohlenstoffablagerung aus der Ni/8YSZ-Matrix herausgelöst (metal-dusting). Eine irreversible Zerstörung der Anode ist die Folge. 65

Abbildung 4.1: Zusammensetzung des Produktgases G aus hydrothermaler Vergasung..... 73

Abbildung 4.2: Homogene Gasphasenreaktion des Modellgases ohne Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung bzw. Versuchsbedingung siehe Tabelle 2.1 bzw. 2.2 im Jahresbericht 2008) (Linien mit gefüllten Symbolen: berechnete Ergebnisse, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse) 75

Abbildung 4.3: Thermische Spaltung von Benzol und Toluol ($p_{ges} = 1,6 \text{ bar}$, Verweilzeit $\tau(1100^\circ\text{C}) = 0,5/1 \text{ s}$ Gaszusammensetzung y_i (Vol.-%, feucht): 40% H_2 , 20% H_2O , 0,6% C_6H_6/C_7H_8 , Rest N_2). 75

Abbildung 4.4 Kohlenstoffbildung von Buten auf Nickelfolie [10] ($p_{C_4H_8} = 13,33 \text{ kPa}$, $p_{H_2} = 3,33 \text{ kPa}$) .. 77

Abbildung 4.5 Mechanismus zur Bildung der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Gasphase nach Franklach [17].....	79
Abbildung 4.6 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung für das Modellgas bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen.....	82
Abbildung 4.7 Thermodynamisch berechnete Produktgasverteilung des Modellgases bei unterschiedlichen Temperaturen (Wasserdampfanteil y_{H_2O} : 16,0%).....	83
Abbildung 4.8 Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung mit Produktgas G (Produktgas aus hydrothermalen Vergasung von Glycerin) bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen.....	85
Abbildung 4.9 Untersuchungen zur Minimierung der Kohlenstoffbildung mit Produktgas G (Produktgas aus hydrothermalen Vergasung von Glycerin) durch Erhöhung des Wasserdampfanteils.....	86
Abbildung 4.10: Kohlenstoffbildung bei Modellgas 1 und bei Modellgas 2 bei 25% Wasserdampfanteil (Gaszusammensetzung und Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2.4 und Tabelle 2.5).....	88
Abbildung 4.11: Rußausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht für das Modellgas 1 bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen.....	88
Abbildung 4.12: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung für das Modellgas 2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen.....	89
Abbildung 4.13: Zusammenwirkung von Ethan und Propan auf die Kohlenstoffbildung bei 25% Wasserdampfanteilen (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 4.7).....	90
Abbildung 4.14: Einfluss des Propananteils auf die Kohlenstoffbildung bei $T=850^{\circ}C$ und einem Wasserdampfanteil von 25 %	91
Abbildung 4.15: Rußausbeute im Langzeitversuch mit Modellgas 0 bei $850^{\circ}C$ und 25% Wasserdampfanteil	92
Abbildung 5.1: Pilot-Anlage VERENA.....	98
Abbildung 5.2: Unterer Heizwert (LHV) des Produktgases und des Eduktes (Methanol) als Funktion der Methanolkonzentration. Die Kurve "consumption" stellt die Energieabgabe des Rauchgases an das Reaktionssystem dar.....	98
Abbildung 5.3: Gaszusammensetzung aus der Vergasung von Glycerin. (FZK-Messung).....	102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Meilensteine	13
Tabelle 3.1: Tabelle mit den Partialdrücken des beigemischten inerten Gases (in unserem Fall Stickstoff) in Abhängigkeit der Partialdrücke des Brenngases bzw. des Sauerstoffs	41
Tabelle 3.2: Erhaltene Modellparameter	54
Tabelle 3.3: Tabelle mit simulierten Strom/Spannungswertepaaren ($j=0, 0.2$ und $0.4A/cm^2$) sowie deren prozentualen Abweichungen von den gemessenen Strom/Spannungswertepaaren (aus Abbildung 3.22).....	56
Tabelle 4.1: Die Mechanismen der Kohlenstoffbildung.....	80
Tabelle 4.2: Die durchgeführten Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Produktgas G	84
Tabelle 4.3: Erweiterung der Versuche mit Produktgas G (Wasserdampfanteil $y_{H_2O} = 30\% - 50\%$).....	85
Tabelle 4.4: Parameter der Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Modellgas 1	87
Tabelle 4.5: Parameter der Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Modellgas 2	87
Tabelle 4.6: Die durchgeführten Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Ethan und Propan	89
Tabelle 4.7: Variation des Propananteils zur Untersuchung seines Einflusses auf die Kohlenstoffbildung	90

1 Organisatorisches

1.1 Projektmeetings im Berichtszeitraum

Thema:	Projektplanung
Datum:	25. Februar 2009, 8. Mai 2009, 8 Juli 2009
Teilnehmer:	Dipl.-Ing. André Leonide (IWE), Dipl.-Ing. Xiaowei Huang (EBI), Dr.-Ing. André Weber (IWE)
Inhalte:	Planung und Koordination zukünftiger Arbeiten

1.2 Meilensteine

Nr.	Meilenstein (zuständiges Institut)	fällig	Ergebnisse
M1	Festlegung der Einsatz-Gaszusammensetzung durch ITC-CPV, IWE und EBI	06.11.2006	abgeschlossen
M2	Identifikation von sicheren Betriebspunkten der SOFC (IWE, EBI)	31.03.2007	abgeschlossen (siehe jedoch M5)
M3	Datenbasis für Modellierungsarbeiten (IWE)	31.09.2007	abgeschlossen
M4	Ergebnisse der Experimentellen Untersuchungen (EBI, IWE)	31.03.2008	IWE: Abgeschlossen. EBI: Erste Ergebnisse (siehe M5)
M5	Abschluss der Modellerstellung (IWE, EBI)	31.09.2008	IWE: Abgeschlossen EBI: Modell für homogene Gasphasenreaktion ist aufgestellt. Modellierung der heterogenen Katalyse in der SOFC wegen instabilen Betriebs durch Rußablagerung nicht möglich.
M6	Nachweis der Funktionalität (IWE, EBI)	31.03.2009	Bei Betrieb der SOFC mit Brenngas aus hydrothermalen Vergasung ist die Rußablagerung nicht zu vermeiden. Deshalb ist eine vorgeschaltete Gaskonditionierung unumgänglich.

Tabelle 1.1: Meilensteine

2 Einleitung

Angesichts der CO₂-Problematik und schwindender Reserven fossiler Brennstoffe ist es notwendig, in den kommenden Jahrzehnten ein nachhaltiges und damit zukunftsfähiges Energiesystem aufzubauen. Auf der Suche nach Lösungen für das postfossile Zeitalter nimmt die Brennstoffzelle zur effizienten und umweltverträglichen Energiewandlung seit einigen Jahren einen wichtigen Platz in Wissenschaft und Technik ein [1]. Die Brennstoffzelle benötigt als Brenngas in der Regel Wasserstoff, der jedoch zurzeit nicht ausreichend verfügbar ist und außerdem hohe technische Anforderungen an Lagerung und Transport stellt. Die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC kann aufgrund ihrer hohen Betriebstemperatur neben Wasserstoff auch Kohlenstoffmonoxid elektrochemisch oxidieren und Kohlenwasserstoffe intern zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid reformieren. Dies ermöglicht den direkten Einsatz von kohlenwasserstoffhaltigen Rohgasen. Die am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) verfolgte hydrothermale Vergasung stellt einen effizienten Prozess zur energetischen Nutzung nachwachsender, feuchter Biomasse dar. Bei der Anwendung der hydrothermalen Vergasung von Biomasse ergeben sich aufgrund der besonderen Eigenschaften des Wassers im überkritischen Zustand wesentliche Vorteile gegenüber anderen Verfahren. Diese sind:

1. geringe Bildung von Teer und von Koks
2. hohe H₂-Ausbeute
3. Trocknung der „nassen Biomasse“ ist nicht notwendig
4. anorganische Bestandteile werden vom wässrigen Effluent aufgenommen
5. hohe Raum-Zeit-Ausbeute

Der hohe Umsatz der Schadstoffe sowie die geringe Teerbildung erlauben es bei diesem Verfahren, auf eine aufwändige Reinigung des Produktgases weitestgehend zu verzichten.

Neben dem geringeren Gasreinigungsaufwand ist ein weiterer positiver Aspekt dieses Verfahrens, dass das Wasser nicht nur Lösungsmittel für Teere, sondern auch gleichzeitig Reaktant ist. Damit können höhere Wasserstoffausbeuten und somit höhere Wirkungsgrade als bei der klassischen thermo-chemischen Vergasung realisiert werden.

Daher eignet sich das Verfahren der hydrothermalen Vergasung insbesondere für die Erzeugung eines Einsatzgases für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. Die im Gas enthaltenen Rest-Kohlenwasserstoffe können prinzipiell intern in der SOFC umgesetzt werden, so dass sowohl auf eine Reformereinheit als auch auf eine Brenngasreinigung verzichtet werden kann. So kann ein höherer Gesamtsystemwirkungsgrad erzielt werden als bei Einsatz einer Niedertemperaturbrennstoffzelle.

Im Produktgas der hydrothermalen Vergasung von Biomasse ist neben den Permanentgasen noch ein Spektrum von Kohlenwasserstoffen (C₁ bis C₈) enthalten. Trotz der kleinen Abmessungen der Anodengaskanäle und der Brenngaszuleitung laufen in ihnen nicht nur heterogene (Wand-) Reaktionen, sondern auch homogene Reaktionen unter den Kohlenwasserstoffen ab. Die beeinflussen

einerseits die nachfolgenden katalytischen Reformierreaktion an den Anodenoberflächen und die elektrochemischen Reaktionen an der Dreiphasengrenze, und sie führen andererseits zu Kohlenstoffbildung an den Anodenoberflächen [2-4]. Deshalb wurden die homogenen Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoff/Dampf-Gemischen in einem Laborreaktor untersucht und begleitend mit Hilfe des Softwarepakets CHEMKIN® simuliert.

Die Umsetzung und der Einfluss der Kohlenwasserstoffkomponenten auf die Stabilität der Zelle wurden noch nicht systematisch untersucht. Die hierzu in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit einigen gezielt ausgewählten Modellkomponenten am Einzelzellteststand sollen zu einem besseren Verständnis der beim Einsatz eines biogenen Brenngases an der Anode ablaufenden Vorgänge führen. Insbesondere gilt es noch, die im Produkt nach der hydrothermalen Vergasung enthaltenen Restkohlenwasserstoffe auf ihre Kohlenstoffbildungsneigung in der SOFC zu untersuchen. Da die Messungen für verschiedene Einsatzgaszusammensetzungen durchgeführt werden, können die gewonnenen Ergebnisse auch auf andere Einsatzgase übertragen werden.

Das Ziel des Projekts ist es, den Nachweis zu erbringen, dass hydrothermale Vergasung und SOFC zur Stromerzeugung sinnvoll und effektiv gekoppelt werden können. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt in der Identifikation von Gaszusammensetzungen und Betriebsbedingungen, unter denen ein stabiler Betrieb der SOFC möglich ist. Dazu sollen SOFC-Zellen mit den am FZK über hydrothermale Vergasung hergestellten Brenngasen betrieben werden. Die Leistungsfähigkeit und die Stabilität der SOFC soll in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Betriebsparameter der Zelle ermittelt werden. Begleitende Simulationsarbeiten sollen zu einem besseren Verständnis der in der SOFC ablaufenden Vorgänge führen und dabei helfen, optimale Betriebsbedingungen zu erkennen.

2.1 Literatur

- [1] C. Jungbluth: Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen in Wohngebäuden im zukünftigen Energiesystem, Diss. Aachen, RWTH, p. 1-2, 2006
- [2] G. K. Gupta, Ethan S. Hecht, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee: Gas-phase reactions of methane and natural-gas with air and steam in non-catalytic regions of a solid-oxide fuel cell, Journal of Power Sources, Vol.156, p.434–447, 2006
- [3] C. Y. Sheng, A. M. Dean: Importance of Gas-Phase Kinetics within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell, J. Phys. Chem. A, Vol. 180, p. 3772-3783, 2006
- [4] G. K. Gupta, A. M. Dean, K. Ahn, R. J. Gorte: Comparison of conversion and deposit formation of ethanol and butane under SOFC conditions, Journal of Power Sources, Vol. 158, p. 497-498, 2006

Zellspannung sowie weitere Referenz- und Verlustspannungen werden über ein Digitalmultimeter gemessen. Die Temperatur der Zelle wird an verschiedenen Punkten über Thermoelemente aufgenommen. Im Folgenden wird die im Gasraum an der Kathodenseite gemessene Temperatur als Betriebstemperatur der Zelle angegeben. Der gesamte Messplatz wird über einen PC gesteuert.

In der Messphase wird die Leistungsfähigkeit der Zellen unter verschiedenen Betriebsbedingungen erfasst. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Arbeitsspannung einer BSZ wird anhand von Strom/Spannungs-Kennlinien ermittelt. Dabei wird in der Regel die Stromdichte schrittweise bis zu einem vorgegebenen Endwert bzw. bis zum Erreichen einer minimalen Zellspannung erhöht. Der komplexe, differentielle Innenwiderstand der Zelle kann über einen weiten Frequenzbereich (10 mHz – 1 MHz) mit dem Verfahren der Impedanzspektroskopie, das eine Aufteilung der Verluste auf die verschiedenen elektrochemischen Teilprozesse ermöglicht, bestimmt werden.

3.1.2 Externe Befeuchtungseinheit

Um eine Aufkohlung durch die im Biogas enthaltenen instabilen höheren Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, muss dem Brenngas ausreichend Wasserdampf zugegeben werden. Dies muss bereits vor Eintritt des Biogases in den heißen Bereich des Ofens (bei Temperaturen $< 300\text{ °C}$) erfolgen. Andernfalls würden die langkettigen Kohlenwasserstoffe schon vor Eintritt in die Zelle gecrackt, so dass eine Kohlenstoffablagerung bereits in den Zuleitungen erfolgen würde.

Aus diesem Grund wurde der vorhandene Messplatz durch eine speziell für dieses Projekt entwickelte externe Befeuchtungseinheit erweitert (siehe Abbildung 3.2). Diese Einheit besteht aus einer Brennkammer, in der bei Raumtemperatur eine kontrollierte Knallgasreaktion ($\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) abläuft. Der dabei erzeugte Wasserdampf wird dem Biogas bei einer Temperatur von $> 100\text{ °C}$ vor Eintritt in den Ofen zugemischt.

Diese externe Befeuchtungseinheit erlaubt es, im Gegensatz zu den konventionellen Konzepten, die Wasserdampfmenge im Anodengas über einen weiten Bereich genau und zeitlich konstant einzustellen. Ein weiterer Vorteil dieser Einheit besteht darin, die Zelle am gleichen Messplatz, neben dem Biogasbetrieb, gleichzeitig im Wasserstoffbetrieb zu charakterisieren. Durch eine genaue Dosierung der zugeführten Sauerstoffmenge können verschiedene $\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2$ -Verhältnisse eingestellt werden. Dies kann zur Simulation unterschiedlicher Brenngasausnutzungen, die im realen Betrieb einer SOFC-Einzelzelle auftreten, verwendet werden.

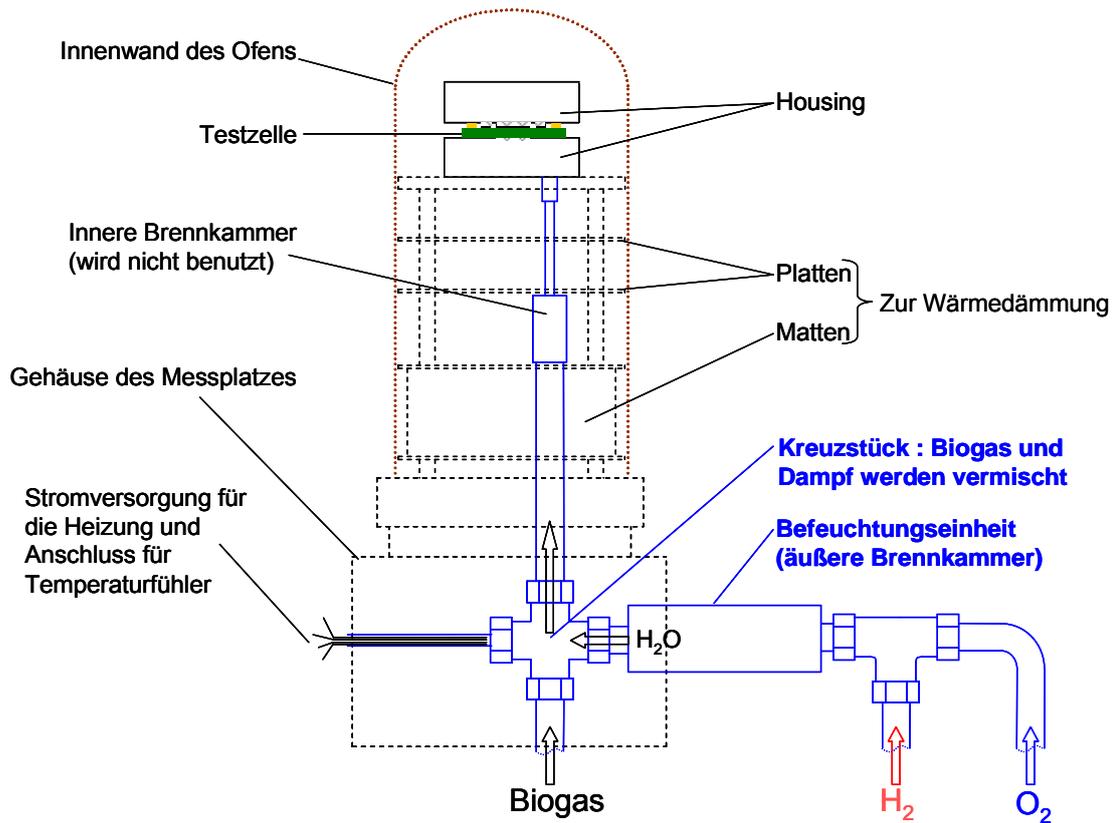


Abbildung 3.2 Integration der externen Befeuchtungseinheit in den Einzelzellmessplatz.

In Abbildung 3.3 ist eine detaillierte Zeichnung der externen Befeuchtungseinrichtung dargestellt. Um eine gefährliche Knallgasbildung zu vermeiden, erfolgt die Mischung der beiden Reaktionspartner an einem Platinnetz, welches über die sauerstoffführende Kapillare gestülpt ist.

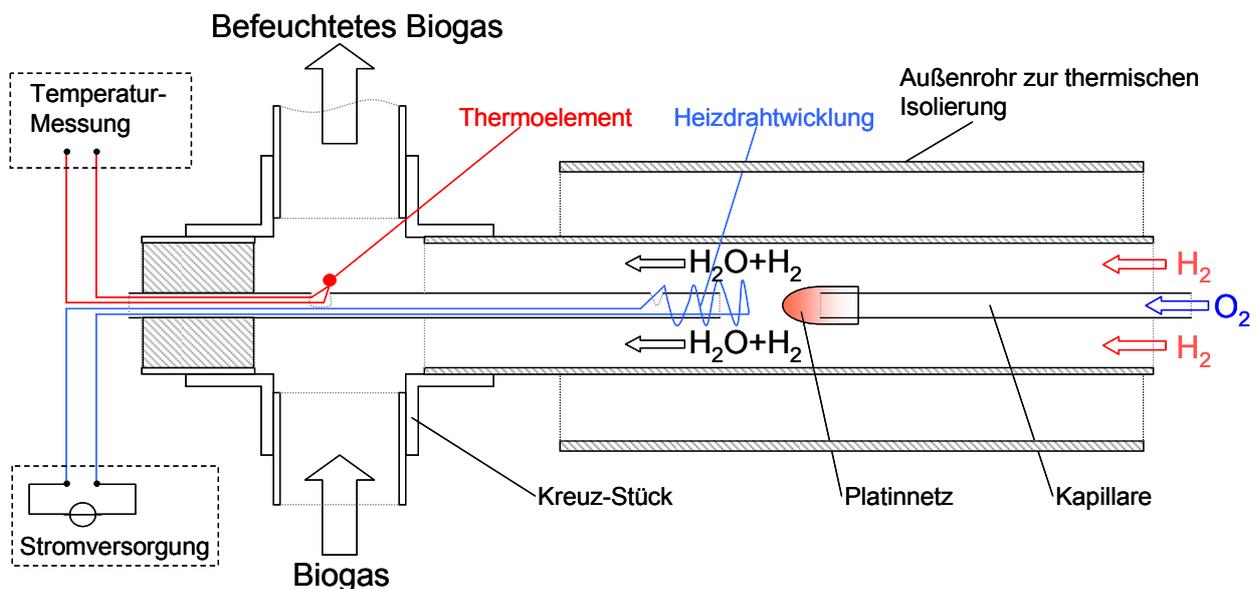


Abbildung 3.3: Detaillierter Aufbau der externen Befeuchtungseinheit.

Die katalytischen Eigenschaften von Platin (Pt) führen dazu, dass die Reaktion von H_2 und O_2 beschleunigt wird und die Reaktionspartner selbst bei Raumtemperatur sofort miteinander zu Wasserdampf reagieren.

Eine in die Befeuchtungseinheit integrierte Heizwicklung stellt sicher, dass der Bereich vom Reaktionsort (Pt-Netz) bis zum Kreuzstück, an dem das Biogas mit dem erzeugten Wasserdampf aufeinander trifft, über eine Temperatur von $100^\circ C$ gehalten wird. Dies vermeidet eine eventuelle Kondensation des Wasserdampfes in der Zuleitung, welche eine ungenaue und ungleichmäßige Befeuchtung des Biogases zur Folge hätte. Die Heizwicklung verhindert gleichzeitig, je nach Betriebszustand, dass das entstehende Wasser direkt am Pt-Netz kondensiert und es benetzt, was eine Deaktivierung des Pt-Katalysators zur Folge hätte und zwangsläufig zu einem Ausfall der gesamten Einheit führen würde.

3.1.3 Messobjekt

Im Rahmen dieses Projekts werden anodengestützte Zellen (ASC) des Forschungszentrums Jülich GmbH am IWE untersucht. Das Anodensubstrat ist 1-1,5 mm dick. Darauf wird eine ca. $10\mu m$ dicke Anodenfunktionsschicht und ein ca. $7\mu m$ dünner Elektrolyt aufgebracht. Die lateralen Abmessungen betragen $50 \times 50\text{ mm}^2$. Auf den Elektrolyten ist vollflächig eine CGO-Schicht mittels Siebdruck aufgebracht. Auf diese Schicht wurde anschließend das Kathodenmaterial aufgebracht und danach gesintert [1]. Abmessungen, Querschnitt und Aufsicht der Zellen ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die beiden Kontakte zur Messung der EMK (Elektromotorischen Kraft) liegen in Gasflussrichtung vor und hinter der Arbeitskathode. Sie erlauben die Bestimmung der Gasdichtigkeit und den Gasumsatz durch den Stromfluss durch die Zelle. Der Einbau dieser Zellen ist in Abbildung 3.5 schematisch gezeichnet. Die Zelle liegt mit der Anode auf einem $1 \times 1\text{ cm}^2$ großen Nickelnetz auf. Über Gaskanäle unter dem Nickelnetz wird die Zelle im Betrieb mit Brenngas versorgt. Im äußeren Bereich liegt die Anode auf dem Housing auf. Die Abdichtung der beiden Gasräume von Anode und Kathode gegeneinander erfolgt bei der Charakterisierung anodengestützter Einzelzellen über einen Goldrahmen, der kathoden-seitig zwischen den Elektrolyten bzw. die CGO-Schicht und den Fügerahmen gelegt wird.

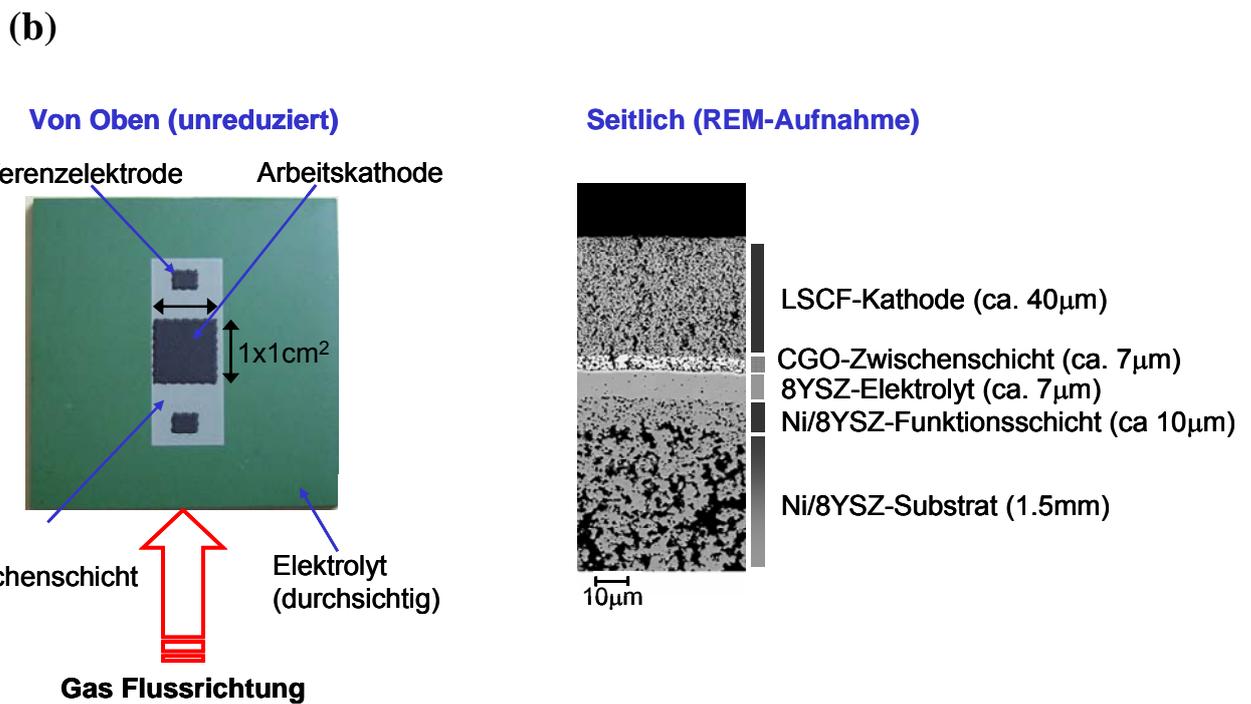
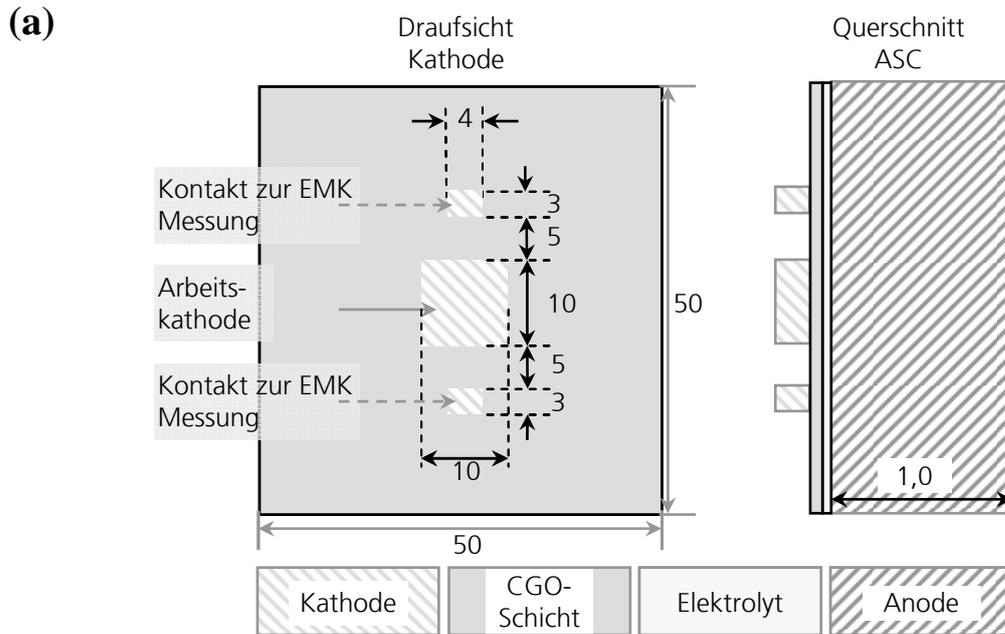


Abbildung 3.4: (a) Schematische Darstellung der hier untersuchten anodengestützten SOFC - Einzelzellen mit einer Zellfläche von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ mit 1 cm^2 Arbeitselektrodenfläche und zwei Referenzelektroden in Gasflussrichtung vor und nach der Arbeitselektrode (Maßeinheit: mm). (b) Photo einer unreduzierten Einzelzelle vor dem Einbau (Draufsicht) und REM - Aufnahme der Zelle (Seitenansicht [1]).

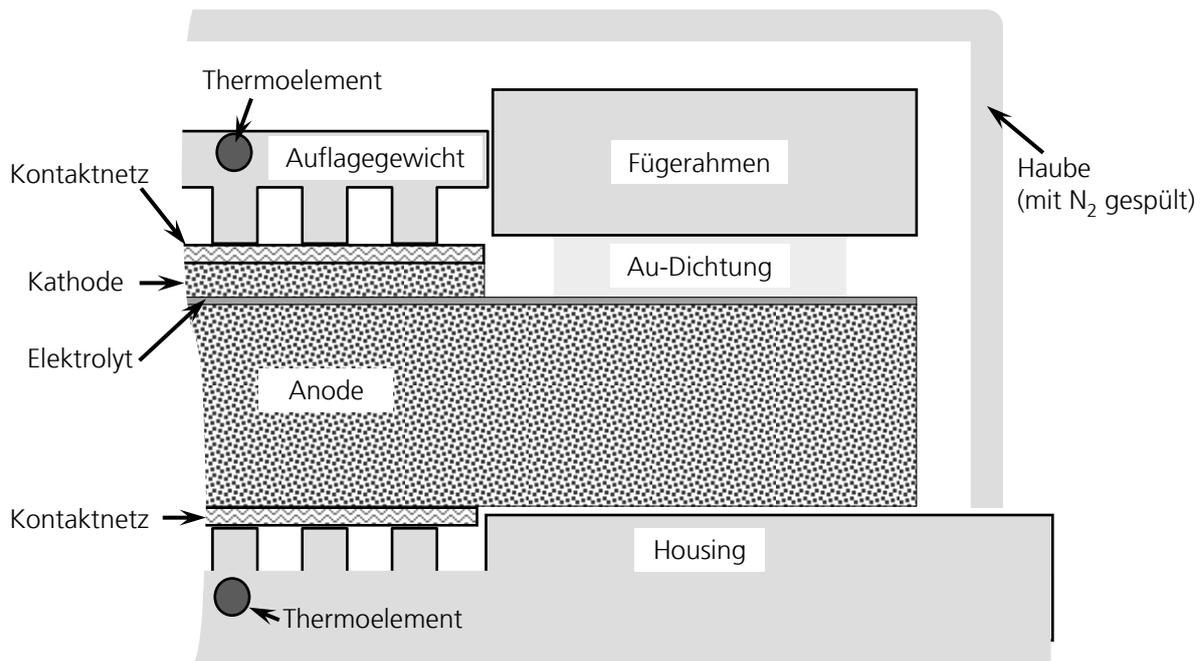


Abbildung 3.5: Messaufbau zur Charakterisierung anodengestützter Einzelzellen. Die Zelle wird mit einem Goldrahmen auf der Kathodenseite zwischen Elektrolyt und hochreinem Al_2O_3 -Housing gedichtet, die Kontaktierung erfolgt anodenseitig über Nickel- und kathodenseitig über Goldnetze. Der Aufbau befindet sich unter einer Al_2O_3 -Haube die mit N_2 gespült wird.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Strom-Spannungskennlinie

Die Leistungsfähigkeit der Zellen unter verschiedenen Betriebsbedingungen wird anhand von Strom/Spannungs-Kennlinien erfasst. Dabei wird die Stromdichte schrittweise bis zu einem vorgegebenen Endwert (2.0 A/cm^2) bzw. bis zum Erreichen einer minimalen Zellspannung (0.55 V) erhöht. Daraus lässt sich der Innenwiderstand R_{gesamt} und die Leistung einer SOFC berechnen. Die Leistung wird üblicherweise bei 0.7 V bzw. einer definierten Stromdichte (0.3 bzw. 0.6 A/cm^2) bestimmt. Aus dem Innenwiderstand R_{gesamt} kann nicht auf die Verluste an den elektrochemisch aktiven Zonen und den ohmschen Verlusten geschlossen werden. Mehr Aufschluss bieten dazu Impedanzmessungen.

3.2.2 Impedanzmessungen

Die messtechnische Separation und Identifikation der einzelnen Verlustmechanismen ist eine entscheidende Voraussetzung für die Entwicklung eines elektrochemischen Modells der Festkörperelektrolytbrennstoffzelle (SOFC). Zur Separation der Verlustmechanismen wird häufig die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie verwendet. Dabei wird die Zelle mit einem periodischen Signal (Strom bzw. Spannung) mit unterschiedlichen Frequenzen angeregt. Aus den resultierenden

Antwortsignalen (Spannung bzw. Strom) lässt sich die komplexe Impedanz $Z(\omega)$ der Brennstoffzelle bestimmen, welche im Ersatzschaltbild in Serie zur Quellenspannung U_0 liegt (Abbildung 3.6).

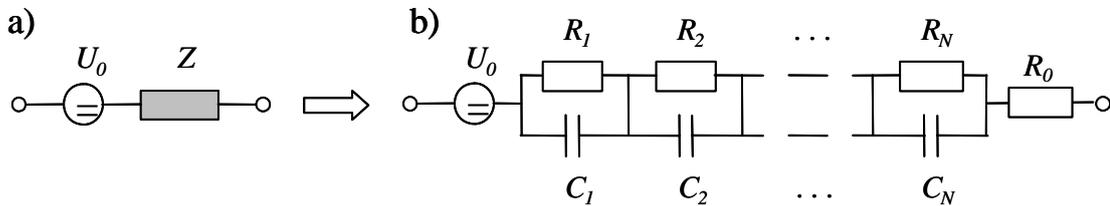


Abbildung 3.6: (a) Elektrische Ersatzschaltbilder einer Brennstoffzelle. In Serie zur Quellenspannung U_0 liegt der komplexe Innenwiderstand Z der Brennstoffzelle. In (b) ist Z ersetzt durch eine Kette von N RC-Elementen dargestellt plus einem Serienwiderstand R_0 .

Die Idee des Verfahrens ist die Separation der einzelnen Verlustmechanismen anhand ihrer Zeitkonstanten. Im einfachsten Fall zeigen die einzelnen elektrochemischen Teilreaktionen kapazitiven Charakter und sind als Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator darstellbar. Bei der Betrachtung der Impedanzmessung in einem Nyquistdiagramm sind RC-Glieder als Halbkreise zu erkennen. Liegen die Relaxationszeiten verschiedener Verlustanteile aufgrund der hohen Komplexität des betrachteten Systems nahe beieinander, überlagern sich deren Halbkreise. Die beteiligten Einzelprozesse sind dann nicht mehr direkt aus dem Nyquistdiagramm zu entnehmen (Abbildung 3.7a).

Das übliche Vorgehen bei der Auswertung von Impedanzmessungen ist anhand eines heuristischen Modells ein elektrisches Ersatzschaltbild aufzustellen. Die freien Parameter des Modells werden dann an die Impedanzmessungen angepasst. Problematisch an diesem Vorgehen ist, dass das Ersatzschaltbild a priori definiert werden muss, ohne eine genaue Kenntnis über die Anzahl und die genaue Lage der Prozesse im Frequenzbereich. Eine weitere Schwierigkeit resultiert daher, dass die Anfangswerte für den iterativen Algorithmus der Kurvenanpassung nicht bekannt sind. Dies erschwert zusätzlich eine stabile und eindeutige Berechnung des Modells.

Um diese Nachteile zu umgehen wird am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) ein alternatives Verfahren zur Analyse von Impedanzspektren entwickelt. Dabei werden die gemessenen Impedanzdaten in den Raum der verteilten Relaxationszeiten transformiert.

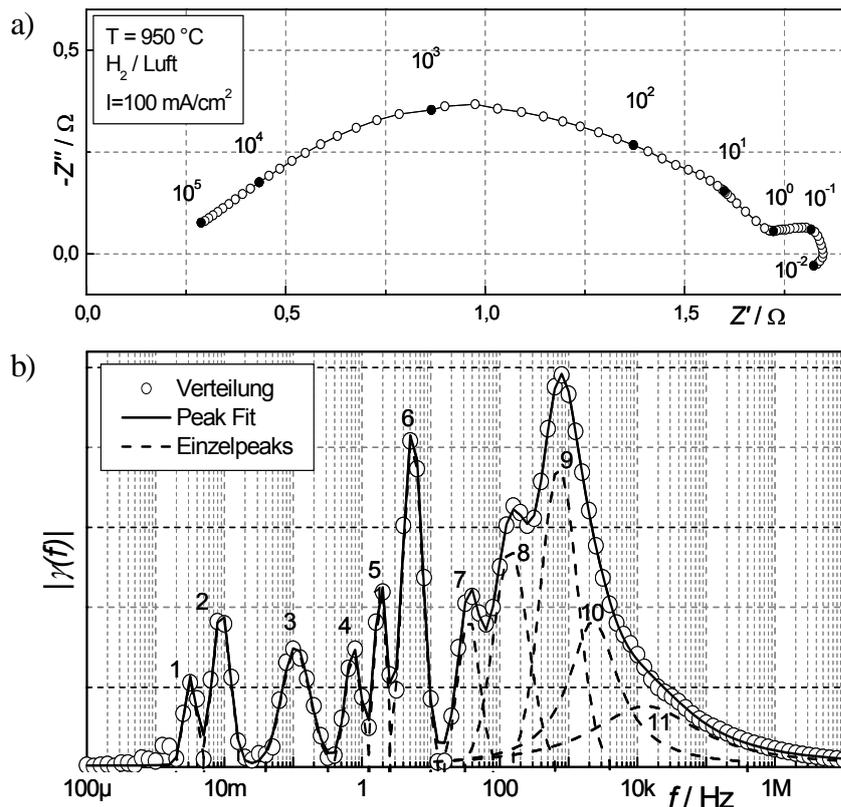


Abbildung 3.7: (a) Nyquistdiagramm und (b) ermittelte Verteilungsfunktion einer Impedanzmessung für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)[13].

Dort werden sie durch eine Verteilungsfunktion über der Relaxationszeit $\gamma(\tau)$ (bzw. $g(f)$) dargestellt. Die Herleitung des Verfahrens basiert auf einem generalisierten Ersatzschaltbild, einer seriellen Verschaltung von unendlich vielen RC-Gliedern (Abbildung 3.6b). Durch den Übergang auf differentielle RC-Glieder und $N \rightarrow \infty$ ergibt sich als Transformationsvorschrift zwischen dem Teil der Impedanz, der RC-Glieder und der Verteilungsfunktion folgende Integralgleichung:

$$Z(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1+j\omega\tau} d\tau \quad (2.0)$$

Die Verteilungsfunktionsfunktion $\gamma(\tau)$ wird aus den gemessenen Impedanzdaten anhand eines numerischen Inversionsverfahren ermittelt und über einer logarithmierten Frequenzachse mit $f=1/\tau$ dargestellt (Abbildung 3.7b). Die einzelnen Verlustprozesse sind als Peaks in der Verteilungsfunktion zu erkennen. Des Weiteren ist zu sehen, dass die vorgestellte Methode eine deutlich gesteigerte Frequenzauflösung gegenüber der konventionellen Darstellung besitzt.

Dem Nyquistdiagramm (Abbildung 3.7a) können die sich überlagernden Einzelprozesse nicht direkt entnommen werden. Mit dem Relaxationszeitenverfahren sind dagegen, je nach Qualität der Messdaten, innerhalb einer Dekade 3 bis 5 Prozesse auflösbar.

Aus der Lage der Peaks kann die charakteristische Relaxationsfrequenz f_{\max} der einzelnen Prozesse abgeschätzt werden. Der jeweilige Polarisationswiderstand kann aus der unter dem jeweiligen Peak eingeschlossenen Fläche berechnet werden. Aus dieser Voridentifikation kann schließlich ein Ersatzschaltbild (einschließlich der Anfangswerte) definiert werden, dass durch einen CNLS-Fit der gemessenen Impedanzkurve bestätigt werden kann.

3.3 Spezielle Impedanzelemente

3.3.1 RQ-Element

Wegen der erforderlichen Porosität und der 3-Dimensionalen Ausdehnung von SOFC Elektroden weicht die komplexe Mikrostruktur von der zweidimensionalen Geometrie einer idealen Kondensatorplatte ab. Da außerdem in der Messung nur der gemittelte Effekt über die Gesamtfläche der Elektrode erfasst werden kann, zeigen die elektrochemischen Prozesse, die an diesen Elektroden ablaufen, kein ideales RC-Verhalten, welches durch eine einzige Relaxationszeit charakterisiert wird, sondern eine Verteilung von Relaxationszeiten, die sich um einen Hauptwert gruppieren. Im Impedanzspektrum zeigen diese Prozesse deshalb keinen perfekten Halbkreis.

Um solche Impedanzverläufe beschreiben zu können, wurde das so genannte **Constant Phase Element** (Element Konstanter Phase) oder auch Q-Element eingeführt.

Die Impedanz des CPE-Elements ist wie folgt definiert:

$$\underline{Z}_{CPE}(\omega) = \underline{Q}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^n Y_0} = \frac{1}{Y_0} \omega^{-n} e^{-j\frac{2}{\pi}n} \quad 0 \leq n \leq 1, Y_0 = const. \quad (2.1)$$

Der Betrag und die Phase ergeben sich somit zu:

$$|\underline{Q}(\omega)| = \frac{1}{Y_0} \omega^{-n} \quad \text{und} \quad \varphi(\omega) = -n \frac{\pi}{2} \quad (2.2), (2.3)$$

Für $n = 1$ erhält man den bekannten Ausdruck für die Impedanz einer idealen Kapazität mit $Y_0 = C$. Die Parallelschaltung eines CPE mit einem Widerstand bezeichnet man als RCPE-Element oder RQ-Element.

Die komplexe Impedanz eines RQ-Elements lautet dementsprechend,

$$\underline{Z}_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + RQ(\omega)} \quad (2.4)$$

Für die Zeitkonstante τ und die Eckfrequenz f_{max} eines RQ-Elements gilt:

$$\tau_{RQ} = \sqrt[n]{(RY_0)} \quad (2.5)$$

und

$$f_{max,RQ} = \frac{1}{2\pi\tau_{RQ}} = \frac{1}{2\pi\sqrt[n]{RY_0}} \quad (2.6)$$

In Abbildung 3.8 sind die Impedanzkurven und die dazugehörigen Relaxationszeitenverteilungen von RQ-Elementen für verschiedene n gezeigt. Für $n = 1$ entspricht der Impedanzverlauf dem eines RC-Elements. Mit kleiner werdendem n ist eine Abflachung der Impedanzkurve zu beobachten. Dieses Verhalten entspricht einer Verbreiterung der entsprechenden Verteilungsfunktion.

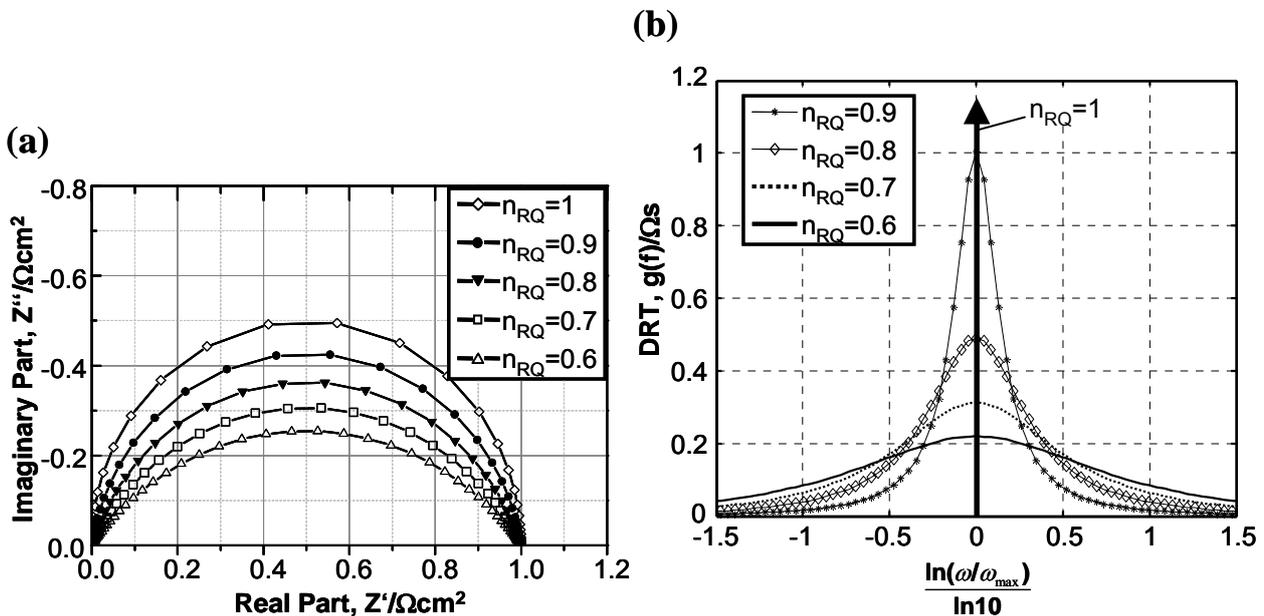


Abbildung 3.8: (a) Nyquistdarstellung eines RQ-Elements für verschiedene Exponenten n und (b) die dazugehörigen Relaxationszeitenverteilungen.

3.3.2 Gerischer-Element

Ein wichtiges Impedanzelement bei der Modellierung von porösen Elektrodenstrukturen ist das Gerischer-Element. Die Impedanz dieses Elements kann aus einer Leiterstruktur, wie sie in Abbildung 3.9a zu sehen ist, abgeleitet werden [12]. Diese Leiterstruktur modelliert vereinfacht den Sauerstoffeinbau und –Transport von Sauerstoffionen in einem porösen Kathodenfestkörper. Dabei beschreibt der Widerstandspfad r_{ion} , die durch den Ionentransport verursachten Verluste. Die Kinetik des Sauerstoffioneneinbaus an der Dreiphasengrenze wird durch die Parallelschaltung eines Widerstandes r_{ct} mit einem Doppelschichtkondensator c_{ct} beschrieben.

Der Impedanzausdruck eines Gerischer-Elements ist wie folgt gegeben[12]:

$$\underline{Z}_G(\omega) = \frac{\sqrt{r_{ion} / c_{ct}}}{\sqrt{(r_{ct} c_{ct})^{-1} + j\omega}} = \frac{Z_0}{\sqrt{k + j\omega}} \quad (2.7)$$

In Abbildung 3.9b ist ein Beispiel einer simulierten Impedanzkurve eines Gerischer-Elements gezeigt. Im niederfrequenten Bereich verhält sich die Kurve wie ein RC-Element, wobei sich im hochfrequenten Ast der Kurve das Verhalten dem eines CPE-Elements mit Exponenten $n = 0.5$ annähert, d.h. die Kurve nähert sich dem Ursprung mit einem Phasenwinkel von 45° .

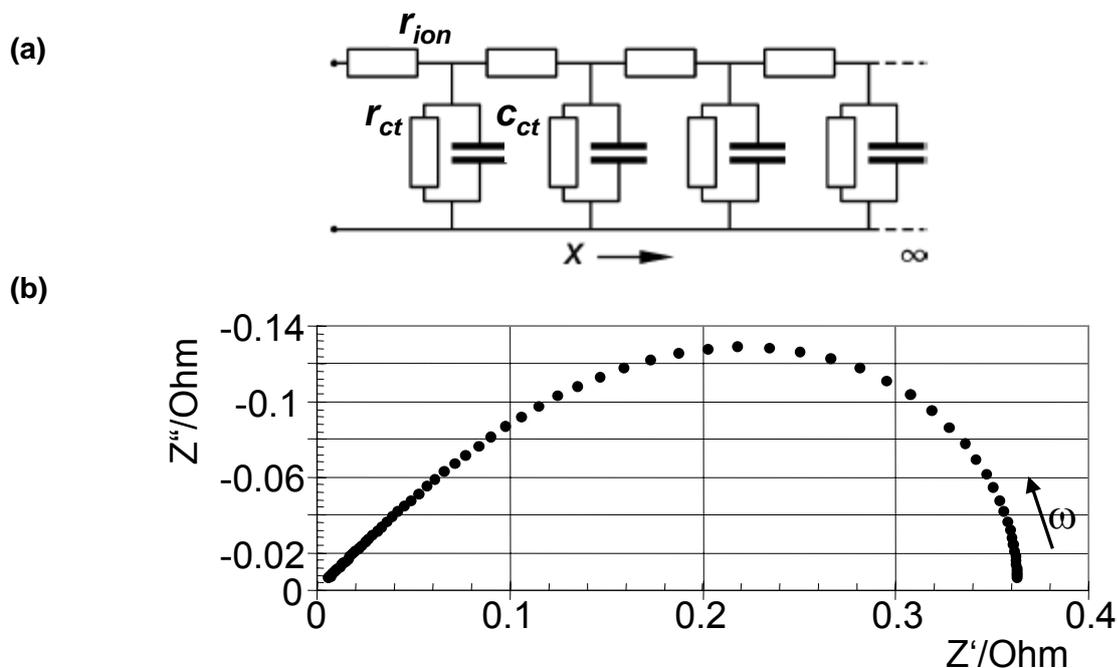


Abbildung 3.9: (a) Leiterstrukturmodell. Daraus lässt sich der Impedanzausdruck einer Gerischer Impedanz herleiten. (b) Simulierte Impedanzkurve einer Gerischer Impedanz für $k=1910 \text{ s}^{-1}$ und $Z_0=15.898 \text{ } \Omega \text{ s}^{0.5}$.

3.3.3 Das Generalized Finite Length Warburg-Element (GFLW)

Ein häufig in der Elektrochemie benutztes Impedanzelement ist das GFLW-Element.

Dieses Element beschreibt die komplexe Impedanz einer Diffusion von Partikeln in einer endlichen Diffusionsschicht der Länge l (daher auch der Name *Finite Length*). Durch Einführung geeigneter Randbedingungen erhält man die folgende Impedanzgleichung [12]:

$$\underline{Z}_{GFLW}(\omega) = R_W \cdot \frac{\tanh(j\omega T_W)^\alpha}{(j\omega T_W)^\alpha} \quad (2.8)$$

mit
$$T_W = \frac{l^2}{D} \quad (2.9)$$

D : Effektiver Diffusionskoeffizient der Teilchen (m^2s^{-1}).

l : Effektive Diffusionslänge der Diffusionsschicht (m).

R_W : Diffusionswiderstand (Ohm).

α : Exponent

Für eine ideale eindimensionale Diffusion ist α gleich 0.5 zu setzen. In der Realität zeigen sich hingegen, durch Inhomogenitäten und Nichtidealitäten hervorgerufen, α -Werte zwischen 0.45 und 0.49.

Die charakteristische Frequenz f_{max} der Warburg Impedanz kann durch den folgenden Ausdruck approximiert berechnet werden,

$$f_{max} = \frac{2.53D}{2\pi l^2} \quad (2.10)$$

In Abbildung 3.10 ist ein Beispiel einer simulierten Impedanzkurve eines Warburgelements gezeigt. Die dazugehörige Verteilungsfunktion ist durch eine Abfolge kleiner werdender Peaks (relative Maxima) charakterisiert.

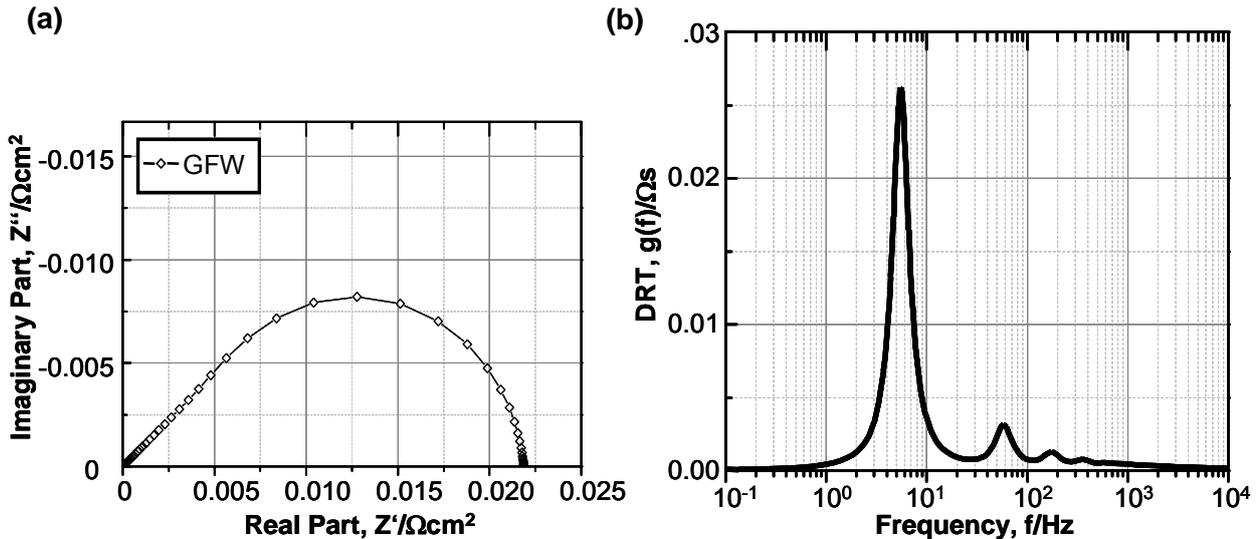
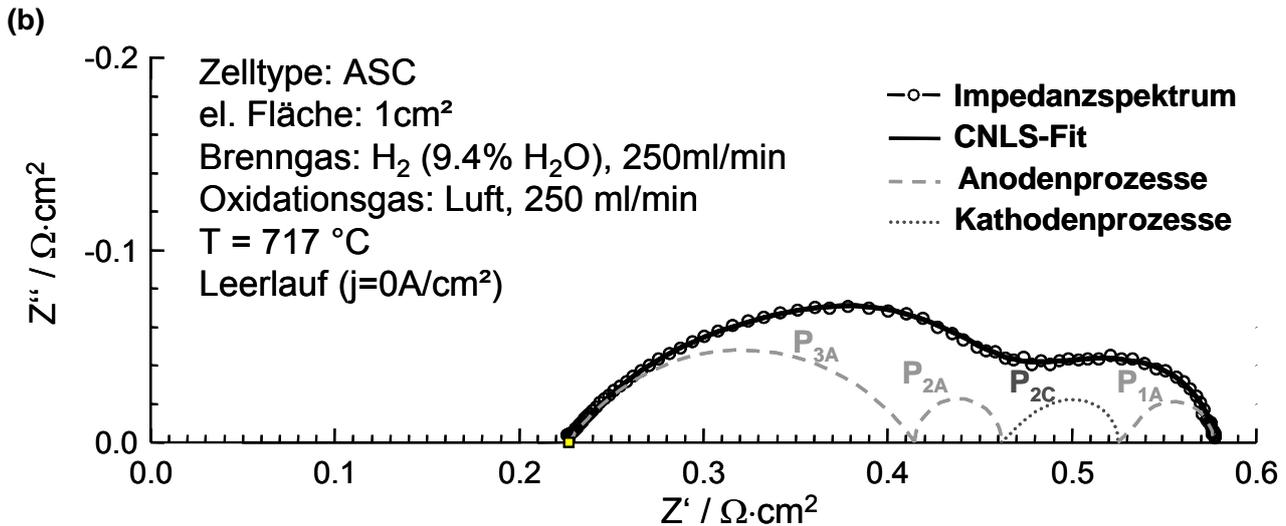
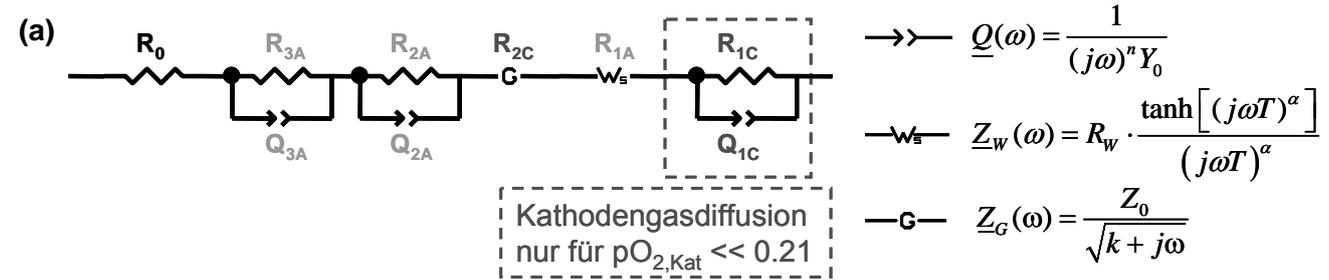


Abbildung 3.10: (a) Simulierte Impedanzkurve einer Warburg Impedanz für $T=0.0783$ s, $R_W = 21.8$ m Ω und $\alpha = 0.465$ und (b) zugehörige Relaxationszeitenverteilung.

3.4 Entwickeltes Ersatzschaltbildmodell

Die aufgenommenen Impedanzkurven wurden mit Hilfe des kommerziell erhältlichen Programms ZView mit einem CNLS Fit ausgewertet. Für dieses Verfahren muss ein Ersatzschaltbild a-priori definiert werden, an welches die Impedanzkurvendaten angefitet werden können. Ein sehr gut angepasstes Ersatzschaltbild für diese anodengestützte SOFC Einzelzelle wurde aus der Arbeit von Leonide [2] übernommen. Dieses detaillierte Ersatzschaltbild (Abbildung 3.11a) besteht aus 5 Impedanzelementen in Serie, die jeweils ein Verlustmechanismus simulieren: (i) ein ohmscher Widerstand (ohmsche Verluste, hauptsächlich im Elektrolyten), (ii) 2 in Serie geschaltete RQ-Elemente (Aktivierungspolarisation der Anode), (iii) ein Gerischer Element (Aktivierungspolarisation der Kathode), (iv) ein Warburg Element (Diffusionspolarisation der Anode) sowie (v) ein RQ-Element (Diffusionspolarisation der Kathode), welches jedoch nur für sehr kleine Sauerstoffpartialdrücken an der Kathode das Ersatzschaltbild erweitert ($pO_{2,Kat} < 0.05$). Die einzelnen Elemente werden in den nächsten Unterkapiteln noch genauer beschrieben.

Mit Hilfe dieses Ersatzschaltbildmodells konnten nun die aufgenommenen Impedanzkurven in ihre einzelnen Verluste zerlegt, und so die Beträge der einzelnen Verlustanteile genau ermittelt werden, wodurch das Bestimmen der Modellparameter erst ermöglicht wurde.



(c)

Prozess	f_r , ASR	Abhängigkeiten	Physikalischer Ursprung
P_{1C}	0.3...10 Hz, 2...100 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	$p_{O_2, Kat}$	Gasdiffusion in der Kathodenstruktur
P_{2C}	10...500 Hz, 8...50 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	$p_{O_2, Kat}$, T	Aktivierungspolarisation Kathode
P_{1A}	4...20 Hz, 30...150 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	$p_{H_2, An}$, $p_{H_2O, An}$	Gasdiffusion im Anodensubstrat
P_{2A}	2...8 kHz, 10...50 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	$p_{H_2, An}$, $p_{H_2O, An}$, T	Elektrooxidation und Ladungstransport in der Ni/YSZ-Anodenstruktur
P_{3A}	12...25 kHz, 10...130 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	$p_{H_2, An}$, $p_{H_2O, An}$, T	

Abbildung 3.11: a) Benutztes Ersatzschaltbild für den CNLS-Fit der Impedanzdaten. b) CNLS-Fit des imaginären Teils eines Impedanzspektrums. c) Tabelle mit den bekannten in der Zelle ablaufenden Prozesse sowie deren Temperatur- und Frequenzbereich und die Größenordnung des realen Widerstandteiles.

3.5 Elektrochemie im Reformatbetrieb

In diesem Kapitel soll die Frage beantwortet werden, ob die anodenseitigen elektrochemischen Verluste im Reformatbetrieb (Biogasbetrieb) vereinfacht durch den Wasserstoffbetrieb beschreibbar sind.

Um diese Frage zu beantworten, wurden unterschiedliche Impedanzmessungen mit einem Gemisch aus $\{\text{H}_2 \text{ H}_2\text{O}, \text{CO} \text{ und } \text{CO}_2\}$ durchgeführt und mit Messungen im normalen $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Betrieb verglichen.

In Abbildung 3.12 ist der Aktivierungspolarisationswiderstand ($R_{Akt,An}=R_{2A}+R_{3A}$) über die, sich für das jeweilige Mischungsverhältnis eingestellte, Leerlaufspannung aufgetragen. In der gleichen Graphik ist der Widerstand der Aktivierungspolarisation für den H_2/H_2O -Betrieb gezeigt. Wie zu sehen ist, zeigen die durch den CNLS-Fit des zuvor vorgestellten Ersatzschaltbildes erhaltenen Aktivierungspolarisationswiderstände im gesamten Spannungsbereich sehr ähnliche Werte.

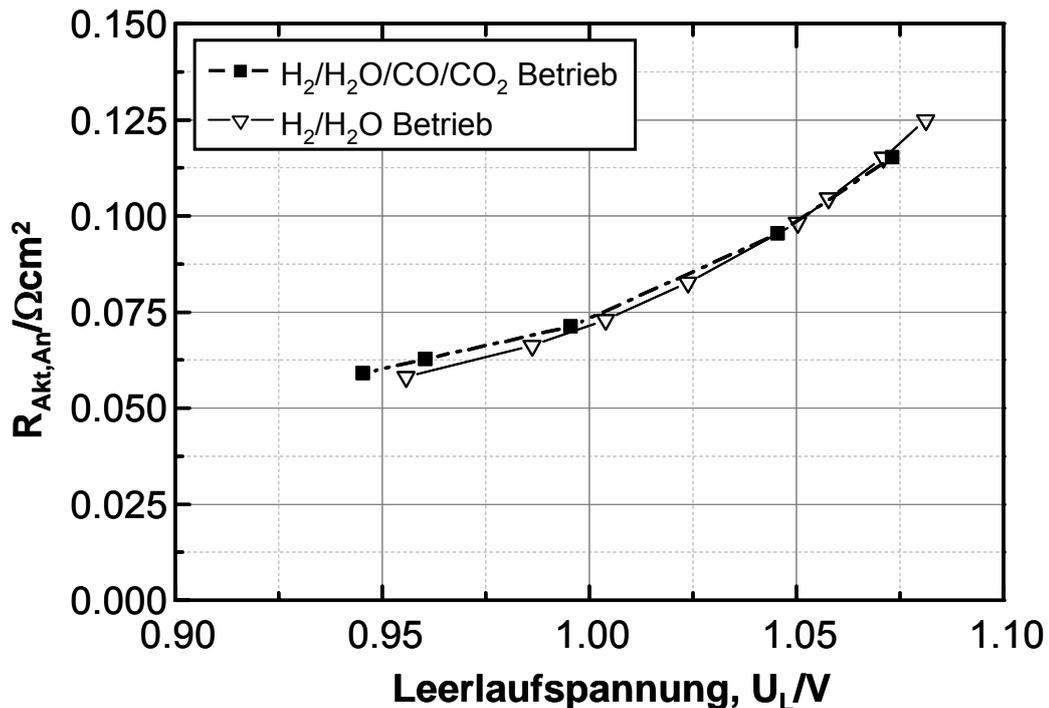


Abbildung 3.12: Aktivierungspolarisationswiderstand im $H_2/H_2O/CO/CO_2$ Betrieb und im normalen H_2/H_2O Betrieb bei $750^\circ C$. Die ausgewerteten Widerstandswerte zeigen keinen nennenswerten Unterschied mit der Variation der Leerlaufspannung.

Dies lässt den Schluss zu, dass die elektrochemischen Verluste im Biogasbetrieb, ohne Weiteres, durch die Elektrochemie im H_2/H_2O Betrieb modelliert werden kann.

Aus diesem Grund wurde das Modell zur Vorhersage des Strom/Spannungsverhaltens einer SOFC im Biogasbetrieb ausgehend vom Wasserstoffbetrieb entwickelt.

Im nächsten Kapitel soll nun das entwickelte Modell, samt den benötigten und aus Impedanzanalysen bestimmten Modellparametern, vorgestellt werden.

3.6 Stationäres Modell

3.6.1 Modellbeschreibung und Parameterbestimmung

Aus der Literatur [4-8,17,18] sind mehrere elektrochemische Modelle zur Vorhersage des Strom/Spannungs-Verhaltens einer anodengestützten SOFC-Einzelzelle bekannt. Allerdings haben

diese Modelle häufig Schwächen bei der Vorhersage der Aktivierungs- und Diffusionspolarisationsverluste, da oftmals die verwendeten Ansätze zu sehr vereinfacht werden (Tafelgleichung zur Vereinfachung der Butler-Volmer-Gleichung), und benötigte Modellparameter, nicht oder nicht getrennt voneinander ermittelt werden können. In diesem Projekt soll das Strom/Spannungsverhalten ebenfalls ausgehend von allgemein gültigen Ansätzen wie der Butler-Volmer-Gleichung, dem Fick'schen Gesetz sowie dem ohmschen Gesetz modelliert werden, allerdings ohne dass Vereinfachungen getroffen werden müssen. Das Modell wurde in *Matlab* programmiert, wobei beim Erstellen des Modells speziell auf folgende Punkte geachtet wurde:

- Allgemein gültige Ansätze, hergeleitet aus physikalisch begründeten Gleichungen
- Keine Vereinfachung der Ansätze
- Alle Parameter sollen aus Impedanzmessungen im Leerlauf bestimmt werden
- Alle identifizierten Verlustprozesse sollen im Modell berücksichtigt werden

In den folgenden Unterpunkten werden die verwendeten Ansätze, die gesuchten Modellparameter sowie der genaue Weg zur Bestimmung der Parameter vorgestellt.

3.6.1.1 Arbeitsspannung

Im Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsgas entsteht in der SOFC durch den Sauerstoffpartialdruckunterschied zwischen Anode und Kathode im Leerlauf eine Zellspannung U_L , die durch die Nernstgleichung (2.11) beschrieben werden kann. Diese Leerlaufspannung kann als konstant über der gesamten aktiven Zelloberfläche angenommen werden, da die Impedanzmessungen an kleinen 1cm^2 -Zellen durchgeführt wurden, bei denen die erforderlichen Voraussetzungen einer konstanten Gas- und Temperaturverteilung über der aktiven Elektrodenfläche erfüllt werden.

$$U_L(T) = U_{H_2}^0(T) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{pH_2 O_{An}}{pH_{2,An} \cdot \sqrt{pO_{2,Kat}}} \right) \quad (2.11)$$

In Gleichung (2.11) ist $pO_{2,Kat}$ der Sauerstoffpartialdruck an der Kathode, $pH_2 O_{An}$ der Wasserstoff-Partialdruck an der Anode, $pH_{2,An}$ der Wasserdampfpartialdruck an der Anode und T die Temperatur in Kelvin. Die theoretische Standardzellspannung $U_{H_2}^0(T)$ lässt sich aus der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie $\Delta G^0(T)$ [kJ/mol] der ablaufenden Gesamtreaktion berechnen. Die durch die Nernstgleichung ermittelte theoretische Leerlaufspannung U_L ist die maximal erreichbare Spannung der Brennstoffzelle, die allerdings nur im elektrisch unbelasteten Betrieb erreicht wird. Im belasteten Zustand fällt die Zellspannung U_{Zelle} durch interne Verluste, wie zum Beispiel Aktivierungs- Diffusions-

und ohmsche Verluste, ab. Die Arbeitsspannung der Zelle wird durch Gleichung (2.12) auf Basis des Kirchhoff'schen Gesetzes berechnet.

$$U_{Zelle} = U_L - (\eta_{Ohm} + \eta_{Akt,An} + \eta_{Akt,Kat} + \eta_{Diff,An} + \eta_{Diff,Kat}) \quad (2.12)$$

η_{Ohm} steht für die Überspannung durch ohmsche Verluste der Zelle, $\eta_{Akt,An}$, $\eta_{Akt,Kat}$, $\eta_{Diff,An}$ und $\eta_{Diff,Kat}$ jeweils für die Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannungen an der Anode und Kathode.

3.6.1.2 Ohmsche Verluste

Die ohmschen Verluste entstehen durch den gehemmten Fluss von Elektronen oder Ionen durch die Elektroden, und den Elektrolyten. Der ohmsche Gesamtverlust setzt sich additiv aus den einzelnen ohmschen Anteilen zusammen. Die ohmsche Überspannung steigt, dem ersten Ohmschen Gesetz folgend, linear mit der Stromdichte j an.

$$\eta_{Ohm} = j \cdot \sum_k R_k = j \cdot R_{Ohm} \quad (2.13)$$

R_k ist der jeweilige ohmsche Widerstand der Anode, Kathode und des Elektrolyten. Da das Modell in einen weiten Temperaturbereich anwendbar sein soll, muss die Temperaturabhängigkeit von $R_{Ohm}(T)$ genau vorhergesagt werden können. Für temperaturaktivierte Ladungstransportmechanismen, wie z.B. die Sauerstoffionenleitung in 8YSZ wird im Allgemeinen die folgende, aus der Arrhenius-Gleichung abgeleitete, Formel verwendet [3,18]

$$R_{Ohm}(T) = \frac{T}{B_{Ohm}} \exp\left(\frac{E_{Akt,Ohm}}{RT}\right) \quad (2.14)$$

T kennzeichnet die Temperatur in Kelvin, $E_{Akt,Ohm}$ die Aktivierungsenergie in kJ/mol und B_{Ohm} ist ein materialspezifischer Vorfaktor. Die in Gleichung (2.14) unbekannt Parameter B_{Ohm} und $E_{Akt,Ohm}$, sind die ersten beiden Parameter, die in dieser Arbeit aus den Impedanzmessungen im Leerlauf ermittelt wurden. Hierzu wurden Impedanzmessungen von 621-921°C durchgeführt und mit Hilfe des Ersatzschaltbildes aus [2] ausgewertet. In Abbildung 3.13 ist der aus dem CNLS-fit erhaltene ohmsche Widerstand R_o über der Temperatur aufgetragen. In der gleichen Graphik ist auch die aus der Anpassung von Gleichung (2.14) an die Messwerte erhaltene Kurve dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, kann die Temperaturabhängigkeit des ohmschen Widerstandes R_{Ohm} durch die Gleichung (2.14) sehr gut wiedergegeben werden. Aus der Anpassung ergibt sich für den Vorfaktor B_{Ohm} ein Wert von $4.1879 \times 10^{12} \text{ S} \cdot \text{K}/\text{m}^2$ und eine Aktivierungsenergie $E_{Akt,Ohm}$ von 90.31 kJ/mol ($E_{Akt,Ohm} = 0.94 \text{ eV}$) (Werte

siehe Tabelle 3.2). Dieser Wert der Aktivierungsenergie liegt dabei innerhalb des aus der Literatur [19-21] bekannten Bereichs für Aktivierungsenergien von 8YSZ ($E_{Akt,8YSZ} = 93.7 \text{ kJ/mol}$ [19]). Die leichte Abweichung erklärt sich durch zusätzliche ohmsche Verluste in der CGO-Zwischenschicht (mit geringerer Aktivierungsenergie $E_{Akt,10CGO} = 67.8 \text{ kJ/mol}$) sowie in einer Interdiffusionsschicht zwischen CGO und 8YSZ, die eine höhere Aktivierungsenergie besitzt [22].

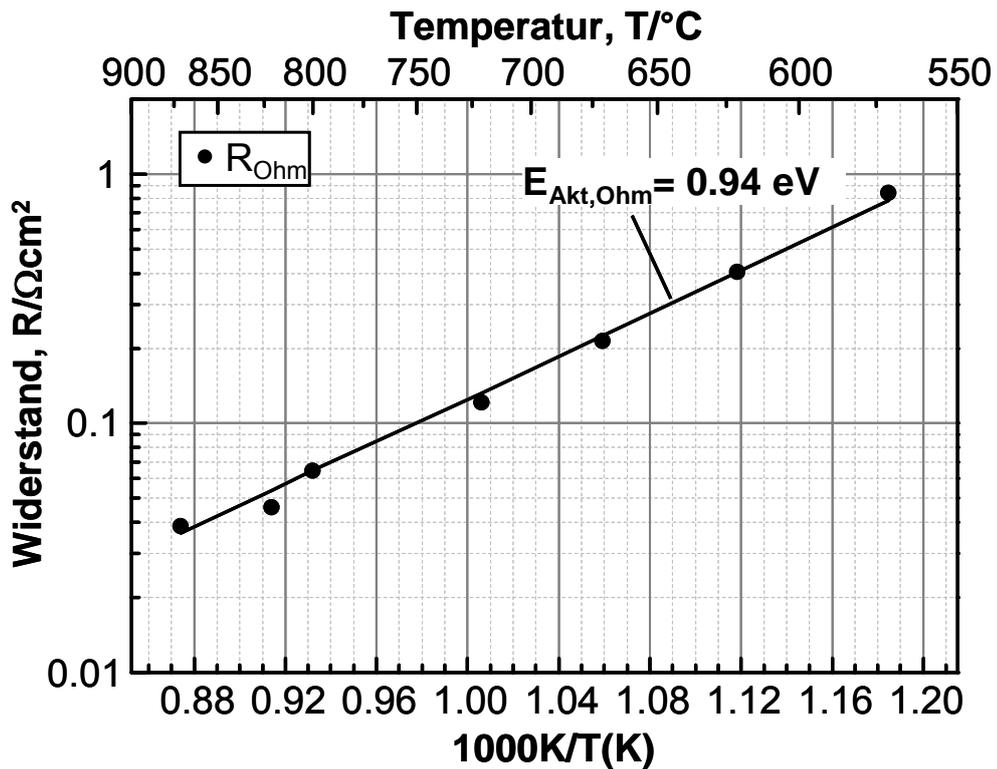


Abbildung 3.13: Ohmscher Widerstand R_{Ohm} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] in Abhängigkeit der Temperatur.

3.6.1.3 Diffusionsüberspannung

Hohe Stromdichten sind verbunden mit erhöhtem Gastransport und Gasumsatz in den Elektroden, was zu Polarisationsverlusten führt. Diese so genannte Diffusionspolarisation entsteht an der Anode aufgrund einer Unterversorgung der Dreiphasenpunkte mit Brenngas durch zu langsamen Abtransport des Reaktionsprodukts Wasser vom Reaktionsort. Auch an der Kathode treten Diffusionspolarisationsverluste auf, die auf eine Unterversorgung mit Oxidationsgas zurückzuführen sind. Dieser Prozess ist nach unseren Analysen [2] an den hier untersuchten Kathodenstrukturen nur für sehr geringe Sauerstoffpartialdrücke ($pO_{2,Kat} < 0.05 atm$) zu identifizieren. Aus diesem Grund wird vielleicht bei anderen Modellen [23] die Diffusionspolarisation an der Kathode vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit soll allerdings die Partialdruck- und Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses berücksichtigt werden. Grundlage für die Berechnung der Diffusionspolarisationsüberspannung ist die Nernstgleichung (Gl. (2.11)) aus der die folgenden Gleichungen (2.15) und (2.16) leicht hergeleitet werden können [24].

$$\eta_{Diff,An} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{pH_{2,O_{An}}^{TPB} \cdot pH_{2,An}}{pH_{2,O_{An}} \cdot pH_{2,An}^{TPB}} \right) \quad (2.15)$$

$$\eta_{Diff,Kat} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_{2,Kat}}{pO_{2,Kat}^{TPB}} \right) \quad (2.16)$$

$\eta_{Diff,El}$ beschreibt die sich, bei Belastung der Zelle, durch den Partialdruckunterschied zwischen Gasraum und der TPB einstellende Überspannung. $pH_{2,An}$, $pH_{2,O_{An}}$ und $pO_{2,Kat}$ sind hierbei die bekannten Partialdrücke des Wasserstoffs, Wasserdampfs bzw. des Sauerstoffs im Gaskanal.

Es konnte gezeigt werden [25], dass die unbekannt Partialdrücke $pH_{2,An}^{TPB}$, $pH_{2,O_{An}}^{TPB}$ und $pO_{2,Kat}^{TPB}$ des Wasserstoffs, Wasserdampfs und Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze durch die Anwendung des 1. Fick'schen Gesetzes und der Annahme eines linearen Konzentrationsgradienten, in Abhängigkeit der Stromdichte j zu:

$$pH_{2,An}^{TPB} = pH_{2,An} - \frac{RTL_{An}}{2FD_{H_2}^{eff}} j \quad (2.17)$$

$$pH_{2,O_{An}}^{TPB} = pH_{2,O_{An}} + \frac{RTL_{An}}{2FD_{H_2O}^{eff}} j \quad (2.18)$$

und

$$pO_{2,Kat}^{TPB} = pO_{2,Kat} - \left(\frac{P - pO_{2,Kat}}{P} \right) \frac{RTL_{Kat}}{4FD_{O_2}^{eff}} j \quad (2.19)$$

berechnet werden können.

Durch Einsetzen der Gleichungen (2.17), (2.18) und (2.19) in die Gleichungen (2.15) und (2.16) erhält [25] die folgenden Gleichungen, die den durch die Diffusion entstehenden Spannungsabfall $\eta_{Diff,El}$ mit der Stromdichte j in Relation setzen,

$$\eta_{Diff,An} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1 + \frac{RTL_{an}}{2FD_{H_2O}^{eff} pH_{2,O_{An}}} \cdot j}{1 - \frac{RTL_{an}}{2FD_{H_2}^{eff} pH_{2,An}}} \cdot j \right) \quad (2.20)$$

$$\eta_{Diff,Kat} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 / 1 - \frac{RTL_{Kat}}{4FD_{O_2}^{eff} pO_{2,Kat}} \cdot j \right) \quad (2.21)$$

L_{An} und L_{Kat} bezeichnen die Dicke des Anodensubstrats bzw. der siebgedruckten Kathode und können ermittelt werden, P ist der Gesamtdruck, und D_i^{eff} ist der einzige in diesen Gleichungen unbekannte Parameter und bezeichnet den effektiven molekularen Diffusionskoeffizient, der auch als

$$D_i^{eff} = \psi_{An/Kat} \cdot D_{mol,i} \quad (2.22)$$

mit

$$\psi_{An/Kat} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_{Tortuosität}} \quad (2.23)$$

geschrieben werden kann [25]. ψ_{An} und ψ_{Kat} sind die unbekanntenen Strukturparameter der Anode bzw. Kathode, die das Verhältnis zwischen Volumenporosität ε_p und Tortuosität $\tau_{Tortuosität}$ beschreiben. Diese beiden Parameter können allerdings nicht exakt, zum Beispiel aus Gefügeanalysen, bestimmt werden, und werden daher in vielen Veröffentlichungen pauschal abgeschätzt. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit direkt die gesamten Strukturparameter ψ_{An} und ψ_{Kat} aus Impedanzmessungen, wie weiter unten gezeigt wird, ermittelt [2]. Um die Strukturparameter bestimmen zu können, müssen allerdings die molekularen Diffusionskoeffizienten $D_{mol,i}$ der einzelnen Komponenten bekannt sein. Diese setzen sich wiederum aus den Knudsendiffusionskoeffizienten $D_{Knudsen,i}$ und den Bulkdifфу-

sionskoeffizienten $D_{Bulk,i}$ der Komponenten zusammen (Gleichung (2.24)) [4,25-27]. $D_{Knudsen,i}$ kann mit Hilfe der Gleichung (2.25) berechnet werden [6] und muss für Strukturen mit Porengrößen, die im Größenbereich der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Teilchen liegen, berücksichtigt werden. Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{Bulk,ij}$ der generell für Diffusionsvorgänge im freien Gasraum verwendet wird, kann für binäre Gasgemische mit der Chapman-Enskog-Theorie [25,28] abgeschätzt werden (Gleichung(2.26)). Für Gasgemische mit mehr als zwei Gasen kann der Wilke-Ansatz [29] (Gleichung (2.27)) verwendet werden, um den Diffusionskoeffizienten $D_{Bulk,i}$ des jeweiligen Gases zu berechnen [6]:

$$\frac{1}{D_{mol,i}} = \frac{1}{D_{Bulk,ij}} + \frac{1}{D_{Knudsen,i}} \quad (2.24)$$

$$D_{Knudsen,i} = \frac{2}{3} \cdot r_{Por,El} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.25)$$

$$D_{Bulk,ij} = \frac{1.86 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1.5} \sqrt{M_i^{-1} + M_j^{-1}}}{p \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_D} \quad (2.26)$$

$$D_{Bulk,j} = \frac{1 - Y_j}{\sum_{n \neq j} (Y_n / D_{jn})} \quad (2.27)$$

Die in den Gleichungen (2.25) und (2.26) vorkommenden Konstanten (M_i = molare Masse, σ_{ij} = durchschnittlicher Kollisionsdurchmesser und Ω_D = Kollisionsintegral) sind aus [30] entnommen. Die Konstanten $r_{Por,El}$, welche den mittleren Porenradius der jeweiligen Elektrodenstruktur (Index „El“) kennzeichnen, müssen in dieser Arbeit als einziger Parameter aus einer optischen REM-Bildanalyse der jeweiligen Elektrodenstruktur abgeschätzt werden. Für den mittleren Porenradius der Anode wird ein $r_{Por,An}$ von 600nm und für die Kathode ein $r_{Por,Kat}$ von 600nm angesetzt. Da die Knudsendiffusionskoeffizienten für diese Porenradien in der gleichen Größenordnung liegen wie die Bulkdiffusionskoeffizienten, muss hier auch die Knudsendiffusion berücksichtigt werden. Dadurch, dass der molekulare Diffusionskoeffizient $D_{molecular,i}$ mit Hilfe der Formeln (2.24) bis (2.27) berechnet werden kann, und die mittleren Porenradien semiquantitativ ermittelt wurden, verbleiben als einzige für die Berechnung der Diffusionspolarisationsüberspannung an Anode und Kathode zu ermittelnde Parameter, die Strukturparameter ψ_{An} und ψ_{Kat} .

Im Gegensatz zu den Modellen aus [6,9] sollen diese Strukturparameter in dieser Arbeit nicht abgeschätzt werden, sondern aus Impedanzanalysen im Leerlauf bestimmt werden. Zur Bestimmung des

Strukturparameters ψ_{An} der Anode wurde die Befeuchtung an der Anode gezielt variiert. Zur Bestimmung des Strukturparameters der Kathode ψ_{Kat} wurde der Sauerstoffpartialdruck $pO_{2,Kat}$ von 0.04 bis 0.01atm schrittweise verändert. Diese niedrigen Partialdrücke waren erforderlich, da die Diffusionspolarisation an der Kathode, wie bereits erwähnt, nur für sehr niedrige Sauerstoffkonzentrationen identifizierbar ist. Die Strukturparameter ψ_{An} und ψ_{Kat} wurden nun, wie bereits in [2] durchgeführt, durch einen least-squares-Fit der Gleichungen (2.28) und (2.29) an die entsprechenden Widerstandsdaten $R_{1A} = R_{Diff,An}(pH_{2,An}, pH_{2O_{An}})$ und $R_{1C} = R_{Diff,Kat}(pO_{2,Kat})$ bestimmt.

$$R_{Diff,An} = \left(\frac{RT}{2F}\right)^2 L_{An} \frac{1}{\psi_{An}} \left(\frac{1}{D_{mol,H_2} \cdot pH_{2,An}} + \frac{1}{D_{mol,H_2O} \cdot pH_{2O_{An}}} \right) \cdot \left(1.0133 \cdot 10^5 \frac{Pa}{atm}\right)^{-1} \quad (2.28)$$

$$R_{Diff,Kat} = \left(\frac{RT}{4F}\right)^2 L_{Kat} \frac{1}{D_{mol,O_2}} \psi_{Kat} \left(\frac{1}{pO_{2,Kat}} - 1 \right) \cdot \left(1.0133 \cdot 10^5 \frac{Pa}{atm}\right)^{-1} \quad (2.29)$$

Die so erhaltenen Parameter $\psi_{An}=0.13$ und $\psi_{Kat}=0.022$ sind in Tabelle 3.2: Erhaltene Modellparameter aufgelistet.

3.6.1.4 Aktivierungsüberspannung

Die Aktivierungs- oder Durchtrittspolarisation beschreibt die elektrochemischen Verlustprozesse, die sich hauptsächlich an der Dreiphasengrenze, wo sich die ionische, elektronische und Gasphase treffen, abspielen. Elektrochemische Reaktionen benötigen, wie chemische Reaktionen im Allgemeinen, eine Aktivierungsenergie, um die Energiebarriere, die eine spontane Reaktion verhindert, zu überwinden. Für Chemische Reaktionen gilt, je höher die Temperatur des Reaktionssystems, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktanden die benötigte Aktivierungsenergie bereitstellen und zum Produkt weiterreagieren können. Dies hat für die Aktivierungspolarisation zufolge, dass bei hohen Betriebstemperaturen die Reaktionen an den Elektroden schneller ablaufen, was niedrigere Überspannungen zur Folge hat. In den meisten Modellen [4-6,8] werden die Aktivierungspolarisationen für Anode und Kathode separat, jeweils mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung (2.30) berechnet.

$$j = j_{0,El} \left[\exp\left(\alpha_{El} \frac{n_e F \eta_{Akt,El}}{RT}\right) - \exp\left(- (1 - \alpha_{El}) \frac{n_e F \eta_{Akt,El}}{RT}\right) \right] \quad (2.30)$$

In Gleichung (2.30) ist $j_{0,El}$ die (partialdruck- und temperaturabhängige) Austauschstromdichte der Anode/Kathode, α_{El} der Ladungstransferkoeffizient und $\eta_{Akt,El}$ die Aktivierungs-Überspannung der entsprechenden Elektrode (Anode oder Kathode). Der Ladungs-transferkoeffizient ist ein Maß für die Symmetrie der Aktivierungsenergiebarriere bei Anlegen einer positiven oder negativen Überspannung [31]. In früheren Modellen [7,17] wurde die Butler-Volmer-Gleichung oftmals durch eine lineare Gleichung (für $j/j_{0,El} < 2$) und durch die Tafel-Gleichung (für $j/j_{0,El} > 2$) angenähert [4,32]. Diese Vereinfachung zeigt jedoch starke Abweichungen von der Butler-Volmer Gleichung im für die Beschreibung der Aktivierungsüberspannung relevanten Bereich $1 < j/j_{0,El} < 4$ auf [33]. Eine weitere häufig vorgenommene Vereinfachung [25,34,35] ist die pauschale Abschätzung des Ladungstransferkoeffizienten zu $\alpha_{El} = 0.5$, da α_{EL} bisher nur an Modellgeometrien [36], [37] und nicht exakt an leistungsfähigen (technisch relevanten) Elektrodenstrukturen experimentell bestimmt werden konnte. Zum Beispiel kann Holtappels [15] ein $\alpha_{El}=0.7$ für den Temperaturbereich $T=725-845^\circ\text{C}$ bestimmen. Bei höheren Temperaturen ermittelt er jedoch α_{El} -Werte zwischen 0.2-0.5, die eine große Streuung aufweisen. In der vorliegenden Arbeit sollen die α_{El} daher erstmals aus Impedanzmessungen unter Last ermittelt werden. Verfälschungen durch Gasdiffusionsverluste, die in den hier untersuchten Zellen hauptsächlich im Anodensubstrat entstehen, müssen dabei vermieden werden.

Die für das Modell benötigten, unbekannt Parameter sind die Austauschstromdichte $j_{0,El}$ und der Ladungstransferkoeffizient α_{El} der jeweiligen Elektrode. Diese gilt es im Folgenden zu bestimmen.

Die Partialdruckabhängigkeit der Austauschstromdichten $j_{0,An}$ und $j_{0,Kat}$ an der Anode und Kathode wird häufig mit den semi-empirischen Gleichungen (2.31) und (2.32) [38] beschrieben. Diese beinhalten (im Gegensatz zu den Modellen [5,17]) einen Potenzansatz für die Partialdruckabhängigkeit sowie einen Arrhenius-Ansatz für die Temperaturabhängigkeit:

$$j_{0,An} = \gamma_{An} (pH_{2,An})^a (pH_2O_{An})^b \exp\left(-\frac{E_{Akt,An}}{RT}\right) \quad (2.31)$$

$$j_{0,Kat} = \gamma_{Kat} (pO_{2,Kat})^m \exp\left(-\frac{E_{Akt,Kat}}{RT}\right) \quad (2.32)$$

Die Vorfaktoren γ_{An} und γ_{Kat} , die Exponenten a , b und m sowie die Aktivierungsenergien $E_{Akt,An}$ und $E_{Akt,Kat}$ sind unbekannt und müssen ermittelt werden. Vor allem die Ermittlung der Exponenten gestaltet sich dabei als sehr komplex und schwierig [18]. So wurde m in den meisten Fällen [7-16,18,39,40] zu $m = 0.25$ abgeschätzt, jedoch nicht genau bestimmt. Darüber hinaus gelang die genaue und separate Bestimmung der beiden Exponenten a und b bisher ausschließlich für symmetrische Zellen [41]. Für unsymmetrische Zellen sind in der Literatur lediglich vereinfachte Ansätze zu finden. Während Ni [9] sowohl a als auch b zu 1 setzt und diese Vorgehensweise in [6,8,18] übernommen wird, verwendet Yamamura [41] $a = 1$ und $b = -0.5$. Dieser Wert von b wurde durch Variation des Wasserdampfpartialdruckes experimentell von Yamamura an Modellanoden (Ni-Pattern-Elektroden) ermittelt, allerdings konnten auch hier a und b nicht separat bestimmt werden. Ein Vergleich von Costamagna [39] zwischen den beiden oben angeführten Ansätzen ergibt, dass die Gaszusammen-Setzungen an der Anode mit $b = -0.5$ über einen weiteren Bereich variiert werden können, ohne dass die Simulationsergebnisse von den Messungen wesentlich abweichen. Allerdings berücksichtigt Costamagna in ihren Experimenten nur den Leistungsbereich, in dem die Aktivierungspolarisation als Verlustmechanismus überwiegt.

Um die Vorhersage der Aktivierungsüberspannung noch zuverlässiger zu gestalten, werden hier die Exponenten a und b separat bestimmt. Um den Wasserdampfpartialdruck unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck und umgekehrt einzustellen, wurde der Gesamtdruck im Gasraum über der Anode (auch beim Variieren der einzelnen Partialdrücke) durch Beimischung eines inerten Gases (in unserem Fall Stickstoff), konstant gehalten. Der erforderliche Stoffmengenausgleich wurde durch kontrolliertes Erhöhen bzw. Verringern (siehe Tabelle 3.1) des Stickstoffanteils im Gasgemisch erzielt. So konnten Wasserstoffpartialdruck und Wasserdampfpartialdruck unabhängig voneinander variiert werden.

Ermittlung des Parameters b			Ermittlung des Parameters a		
$p_{H_2,An}$	$p_{H_2O_{An}}$	$p_{N_2,An}$	$p_{H_2,An}$	$p_{H_2O_{An}}$	$p_{N_2,An}$
0.80 atm	0.20 atm	0 atm	0.60 atm	0.40 atm	0 atm
0.40 atm	0.20 atm	0.40 atm	0.60 atm	0.20 atm	0.20 atm
0.20 atm	0.20 atm	0.60 atm	0.60 atm	0.12 atm	0.28 atm
0.10 atm	0.20 atm	0.70 atm	0.60 atm	0.08 atm	0.32 atm
0.05 atm	0.20 atm	0.75 atm	0.60 atm	0.04 atm	0.36 atm

Tabelle 3.1: Tabelle mit den Partialdrücken des beigemischten inerten Gases (in unserem Fall Stickstoff) in Abhängigkeit der Partialdrücke des Brenngases bzw. des Sauerstoffs

Durch diese Methode, sowie mit Hilfe des Ersatzschaltbildes aus [2], konnte der Widerstand der Aktivierungspolarisation an Anode $R_{Akt,An} = R_{2A} + R_{3A}$ in Abhängigkeit von $p_{H_2O_{An}}$ oder $p_{H_2,An}$ durch Impedanzmessungen im Leerlauf experimentell ermittelt werden. In Abbildung 3.14 sind die errechneten DRTs der Impedanzkurven bei unterschiedlichen Wasserstoffpartialdrücken bzw. unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken zu sehen.

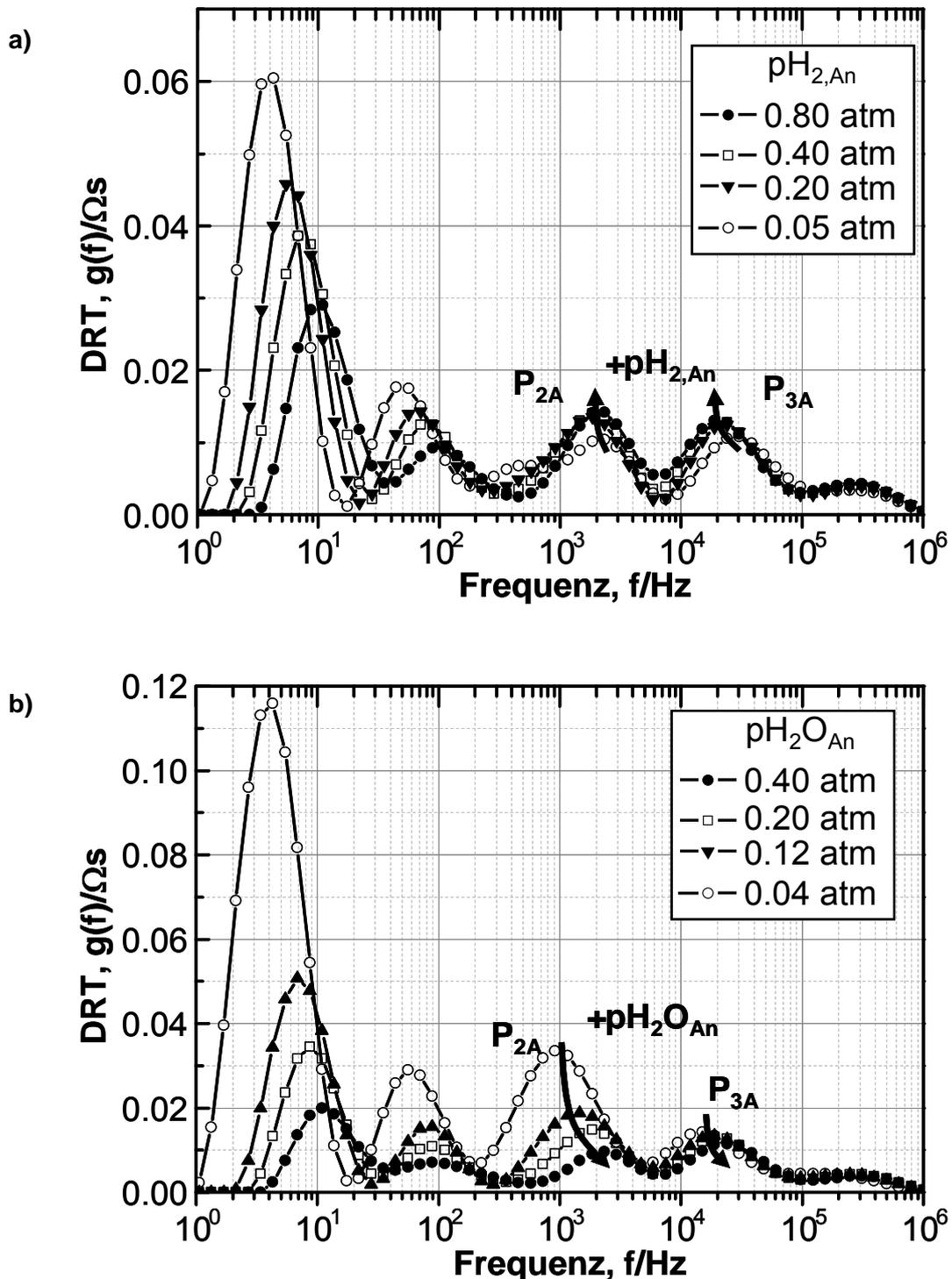


Abbildung 3.14: Aus den Impedanzkurven errechnete DRTs. a) DRTs bei verschiedenen Wasserstoffpartialdrücken an der Anode ($pH_{2,An} = 0.05, 0.20, 0.40, 0.80$ atm) und bei konstanten $pH_{2O,An} = 0.20$ atm, $pO_{2,Kat} = 0.21$ atm (Luft) und $T=800^\circ C$. b) DRTs bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken an der Anode ($pH_{2O,An} = 0.04, 0.12, 0.20, 0.40$ atm) und bei konstanten $pH_{2,An} = 0.60$ atm, $pO_{2,Kat} = 0.21$ atm (Luft) und $T=800^\circ C$.

Aus der Gleichung (2.33), die den Zusammenhang zwischen dem Widerstand der Aktivierungspolarisation und der Aktivierungsüberspannung darstellt, kann durch Umformen das Verhältnis (2.34) der Austauschstromdichten zum Widerstand erhalten werden.

$$\left. \frac{d\eta_{Akt,El}}{dj} \right|_{i=0} = \frac{RT}{2F \cdot j_{0,El}} = R_{Akt,El} \quad (2.33)$$

$$j_{0,El} = \frac{1}{R_{Akt,El}} \cdot \frac{RT}{2F} \quad (2.34)$$

So konnten die Parameter a und b unter Verwendung von Gleichung (2.34) durch Anfitzen der Gleichung (2.31) an die aus den Impedanzanalysen erhaltenen Daten $R_{Akt,An}(pH_{2,An})$ und $R_{Akt,An}(pH_{2O_{An}})$ erstmals separat bestimmt werden. In Abbildung 3.15 ist der Widerstand $R_{Akt,An}(pH_{2,An})$ bzw. $R_{Akt,An}(pH_{2O_{An}})$ in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes / Wasserdampfpartialdruckes im doppellogarithmischen Maßstab aufgetragen.

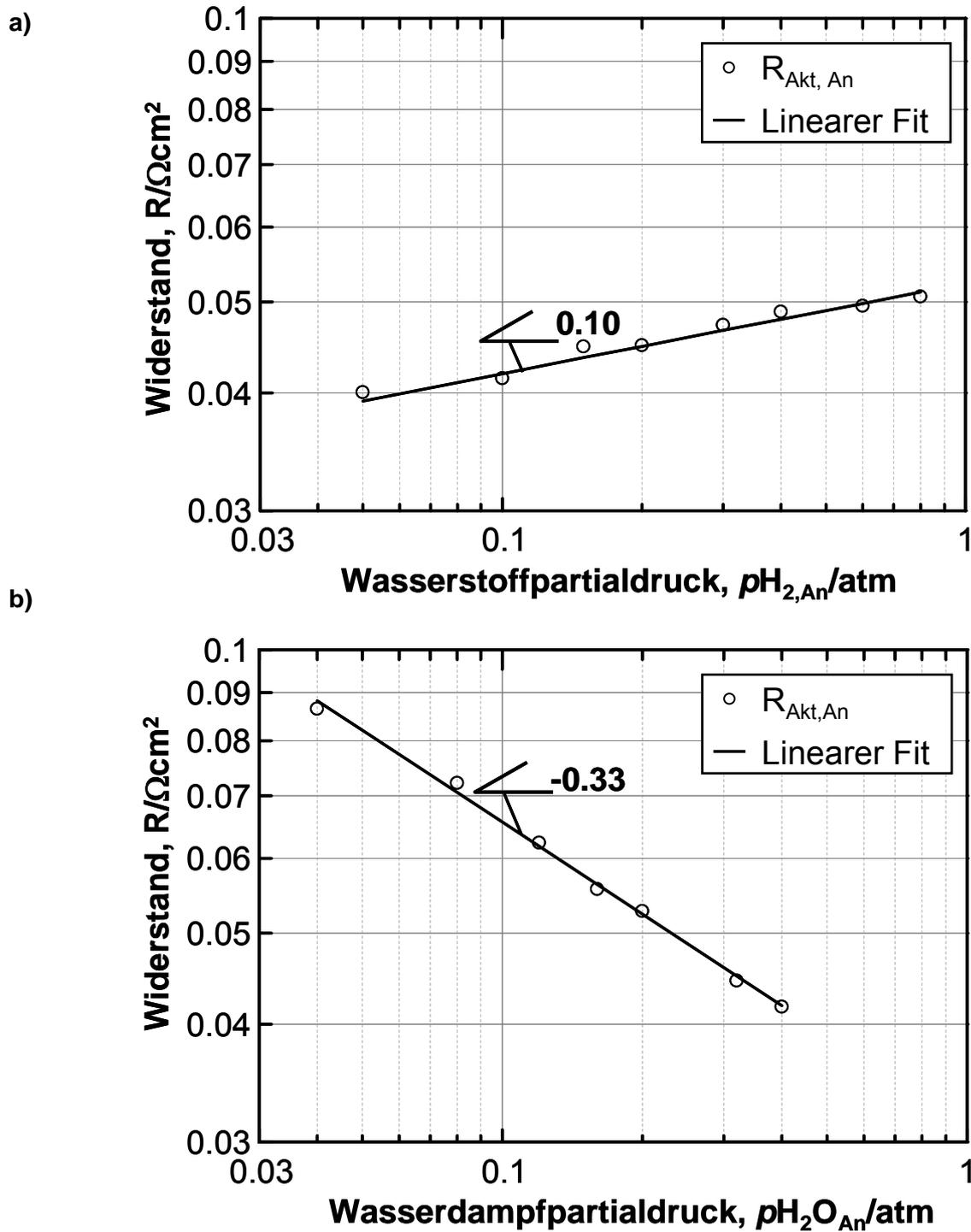


Abbildung 3.15: Ermittlung der Parameter a und b. a) $R_{\text{Akt, An}}$ in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes in doppellogarithmischem Maßstab b) $R_{\text{Akt, An}}$ in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdruckes in doppellogarithmischem Maßstab

HBZ-Projekte ZO4B 26013 und ZOB4 26014, Gesamtschlussbericht

Die gesuchten Parameter $a=-0.10$ und $b=0.33$ ergeben sich jeweils aus dem negativen Wert der Steigung des linearen Fits. Ursprung des negativen Vorzeichens ist die inverse Proportionalität zwischen der Austauschstromdichte und dem Widerstand (siehe Gleichung (2.34)).

Analog hierzu konnte der Parameter m ebenso mit dem Ersatzschaltbild aus [2], sowie den Daten aus Impedanzmessungen im Leerlauf bei gezielt variierten Sauerstoffpartialdrücken an der Kathode (Abbildung 3.16a), bestimmt werden. In Abbildung 3.16b ist der Widerstand $R_{2C} = R_{Akt,Kat}(pO_{2,Kat})$ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes im doppel-logarithmischen Maßstab aufgetragen. Der gesuchte Parameter $m=0.22$ ergibt sich wiederum aus dem negativen Wert der Steigung des linearen Fits.

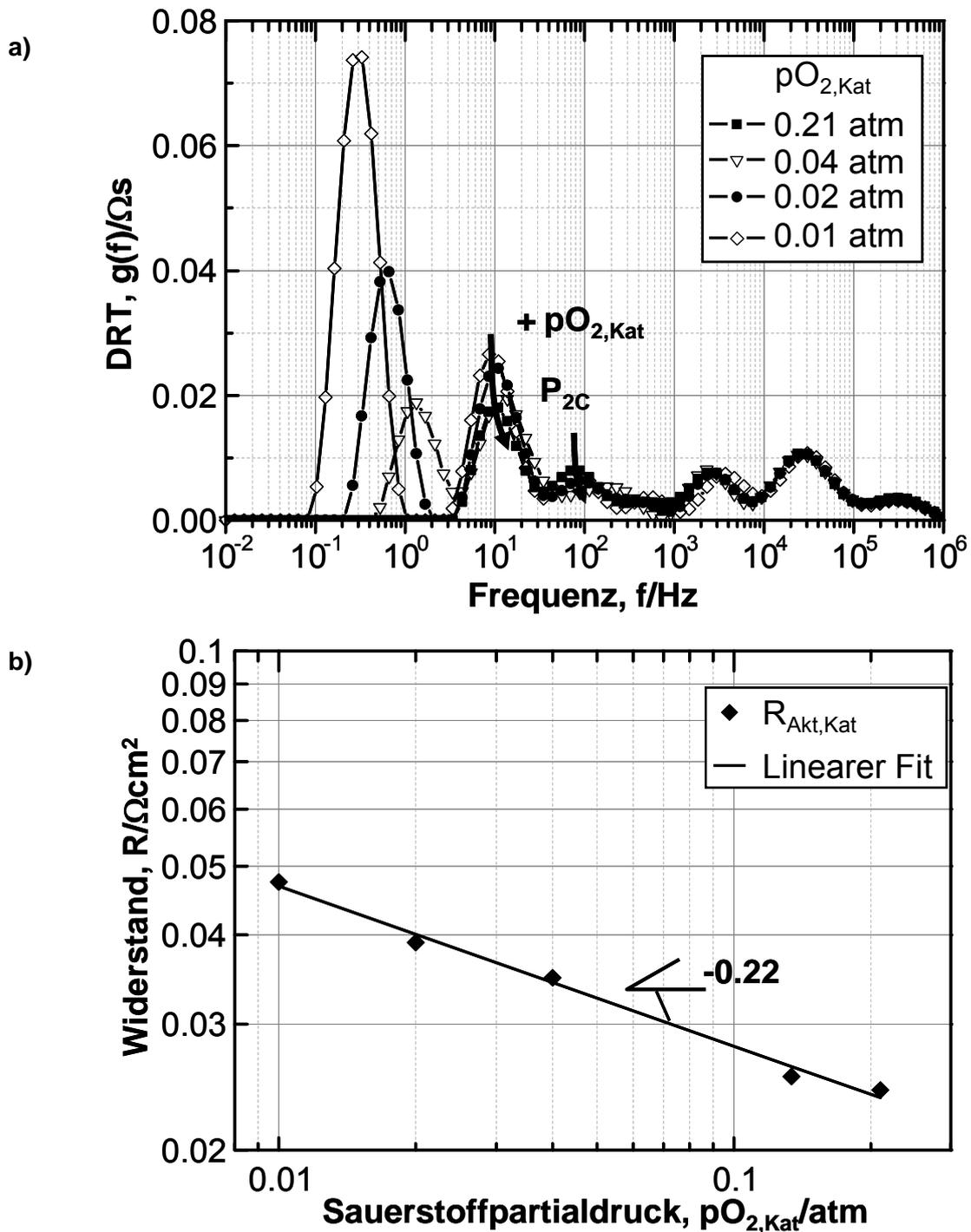


Abbildung 3.16: Ermittlung des Parameters m . a) DRTs bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken an der Kathode ($pO_{2,Kat} = 0.01, 0.02, 0.04, 0.21$ atm) und bei konstanten $pH_{2O_{An}} = 0.60$ atm, $pH_{2,An} = 0.40$ atm und Temperatur $T=800^\circ C$. b) $R_{Akt,Kat}$ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes in doppellogarithmischem Maßstab

Die Parameter γ_{An} und γ_{Kat} sowie $E_{Akt,An}$ und $E_{Akt,Kat}$ aus (2.31) und (2.32) sind weitere Parameter, die aus Impedanzmessungen im Leerlauf ermittelt werden müssen. Die aus den Impedanzmessungen berechneten DRTs sind für $T=571^\circ\text{C}$ bis 798°C in Abbildung 3.17 gezeigt. Um die Aktivierungsenergien $E_{Akt,An}$ und $E_{Akt,Kat}$ der anodischen und kathodischen Austauschstromdichten zu bestimmen, wurden die Aktivierungspolarisationswiderstände der Anode $R_{2A}(T) + R_{3A}(T) = R_{Akt,An}(T)$ und Kathode $R_{2C}(T) = R_{Akt,Kat}(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur ($621\text{-}871^\circ\text{C}$) ermittelt und mit der Arrhenius-Gleichung (2.35) angefitet (siehe Abbildung 3.18).

$$R_{Akt,El}(T) = B_{El} \exp\left(\frac{E_{Akt,El}}{RT}\right) \quad (2.35)$$

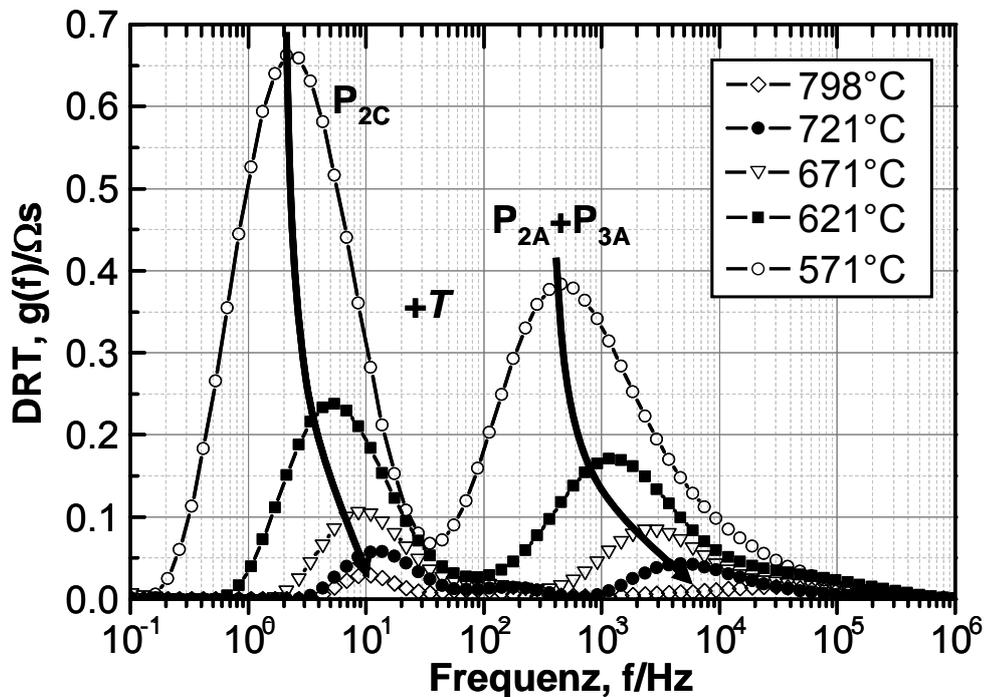


Abbildung 3.17: DRTs bei unterschiedlichen Temperaturen ($T=798, 721, 671, 621, 571^\circ\text{C}$) und bei konstanten $p_{\text{H}_2\text{O}_{An}}=0.20\text{atm}$, $p_{\text{H}_2,An}=0.80\text{atm}$ und $p_{\text{O}_2,Kat}=0.21\text{atm}$ (Luft).

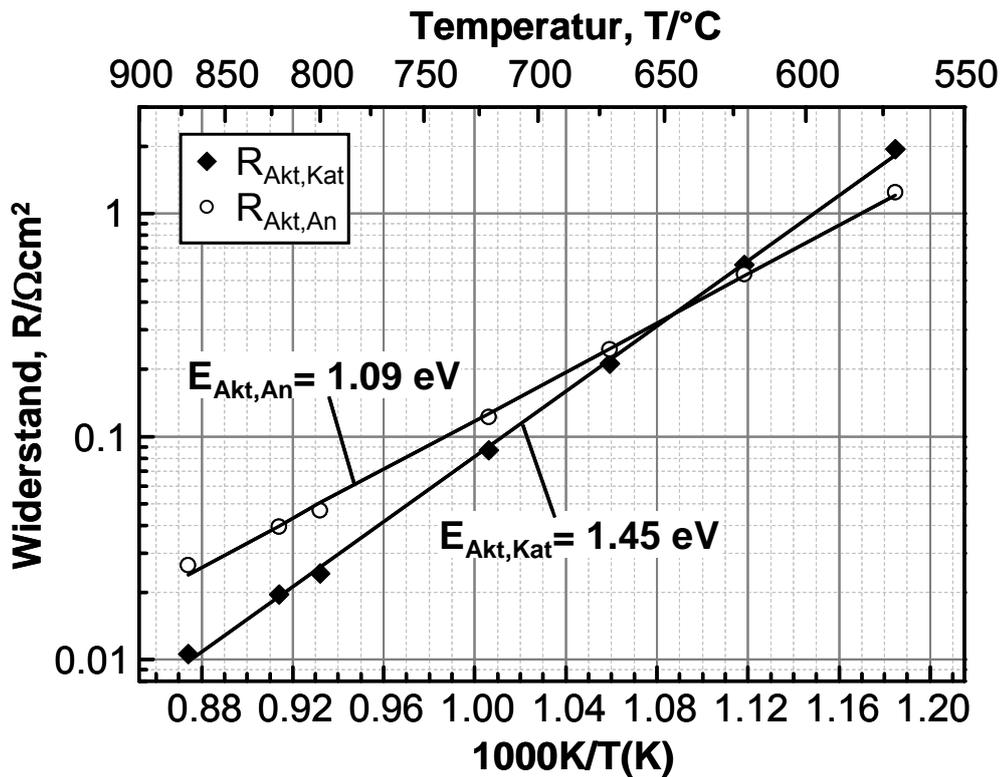


Abbildung 3.18: Aktivierungspolarisationswiderstände $R_{Akt,An}$ und $R_{Akt,Kat}$ [$\Omega^{-1} \cdot cm^2$] in Abhängigkeit der Temperatur T.

Die sehr hohe Güte ($R^2=0.9999$) der Anpassungen aus Abbildung 3.18 bestätigt die Gültigkeit des, in Gleichung (2.31) und (2.32), zur Modellierung des Temperaturverhaltens der Austauschstromdichten verwendeten Arrhenius-Ansatzes. So konnten die gesuchten Aktivierungsenergien $E_{Akt,Kat} = 139.86$ kJ/mol (1.45eV) und $E_{Akt,An} = 105.04$ kJ/mol (1.09eV) ermittelt werden. Hierbei liegt der ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie der Ni/YSZ-Anode in dem Bereich von in anderen Arbeiten ermittelten Werten [19] und auch im Bereich des häufig in Modellierungsarbeiten verwendeten Wertes von $E_{Akt,An} = 110$ kJ/mol [6,14]. Der deutlich höhere Wert für die Aktivierungsenergie von LSCF ist ebenfalls in der Literatur [37] zu finden, und wird in den meisten Modellierungsarbeiten [5,17,39] mit 120-160kJ/mol abgeschätzt [6].

Die Vorfaktoren γ_{An} und γ_{Kat} der Austauschstromdichten werden mit den Hilfsvariablen B_{An} und B_{Kat} aus den Gleichungen (2.36) bzw. (2.37) berechnet. Diese ergeben sich aus der Beziehung zwischen $R_{Akt,El}$ und $j_{0,El}$ (Gleichung (2.34)) und Einsetzen der Gleichungen (2.31) bzw. (2.32) in Gleichung (2.35

$$\gamma_{An} (pH_{2,An})^a (pH_{2O_{An}})^b \equiv \frac{2F}{RTB_{An}} \quad (2.36)$$

$$\gamma_{Kat} (pO_{2,Kat})^m \equiv \frac{2F}{RTB_{Kat}} \quad (2.37)$$

Durch Einsetzen der jetzt bekannten Exponenten a , b und m , und der (bei der Temperaturvariationsmessung) eingestellten Partialdrücken $pH_{2,An} = 0.38 atm$, $pH_{2O,An} = 0.62 atm$ und $pO_{2,Kat} = 0.21 atm$ (Luft), können $\gamma_{An} = (1.83 \cdot 10^6 \cdot T) A/m^2$ und $\gamma_{Kat} = (1.52 \cdot 10^8 \cdot T) A/m^2$ berechnet werden. In der Literatur [6-15,18] findet man für diese beiden Parameter γ_{An} und γ_{Kat} Werte die bis zu 2 Zehnerpotenzen auseinander liegen, was einen Vergleich erschwert. So sind Werte für γ_{An} von $5.5 \cdot 10^{10} A/m^2$ bis $5.5 \cdot 10^8 A/m^2$ zu finden, und auch für γ_{Kat} variieren die Werte über einen großen Bereich ($7 \cdot 10^9 A/m^2 < \gamma_{Kat} < 7 \cdot 10^8 A/m^2$). Im Allgemeinen liegen diese Werte aus der Literatur jedoch unterhalb der neu ermittelten Werte. Berücksichtigt man noch den Einfluss der, erstmals in dieser Arbeit experimentell zu deutlich niedrigeren Werten bestimmten, Parameter a , b und m , auf die Berechnung von γ_{An} und γ_{Kat} , so sind die neu ermittelten Vorfaktoren und somit auch die Austauschstromdichten weitaus größer als jene die in der Literatur zu finden sind. Dies bedeutet dass die in dieser Arbeit vermessenen Zellen geringere Aktivierungswiderstände besitzen, und/oder dass das Berücksichtigen und genaue Bestimmen der Diffusions-Überspannungen bei der Ermittlung der einzelnen Verluste zu geringeren Aktivierungswiderständen sowohl an der Anode als auch an der Kathode führt.

Als einzige noch zu bestimmende Parameter verbleiben nun die Ladungstransferkoeffizienten α_{An} und α_{Kat} . Diese werden, abweichend vom bisherigen Vorgehen, ausschließlich durch Impedanzmessungen unter Last bestimmt, da die Ladungstransferkoeffizienten den stromabhängigen Verlauf der Aktivierungsüberspannung beeinflussen. Diese Impedanzmessungen wurden bei einem $pH_{2,An} = 0.38 atm$, $pH_{2O,An} = 0.62 atm$, $pO_{2,Kat} = 0.21 atm$ (Luft), sowie einer Temperatur von $800^\circ C$ durchgeführt. Der Laststrom wurde dabei schrittweise von 0A bis 2.2A erhöht.

Die aus diesen Impedanzkurven berechneten DRTs (Abbildung 3.19) sowie die aus dem ESB-Fit ermittelten stromabhängige differentielle Widerstandsanteile $d\eta_{Akt,An}/dj = dR_{Akt,An}$ und $d\eta_{Akt,Kat}/dj = dR_{Akt,Kat}$ (Abbildung 3.20) sind im Folgenden zu sehen.

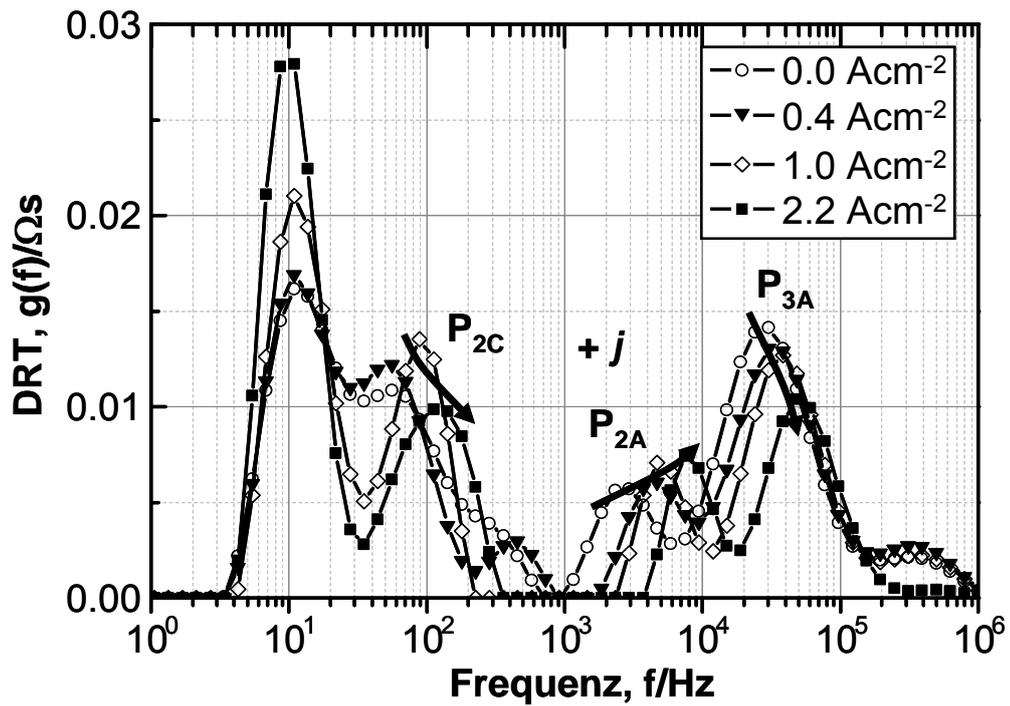


Abbildung 3.19: Ermittlung des Ladungstransferkoeffizienten: DRTs bei verschiedenen Stromdichten ($j=0.0, 0.4, 1.0, 2.2 \text{ A/cm}^2$) und bei konstanten $p_{\text{H}_2\text{O}_{An}}=0.60 \text{ atm}$, $p_{\text{H}_2,An}=0.40 \text{ atm}$, $p_{\text{O}_2,Kat}=0.21 \text{ atm}$ (Luft) und $T=800^\circ\text{C}$.

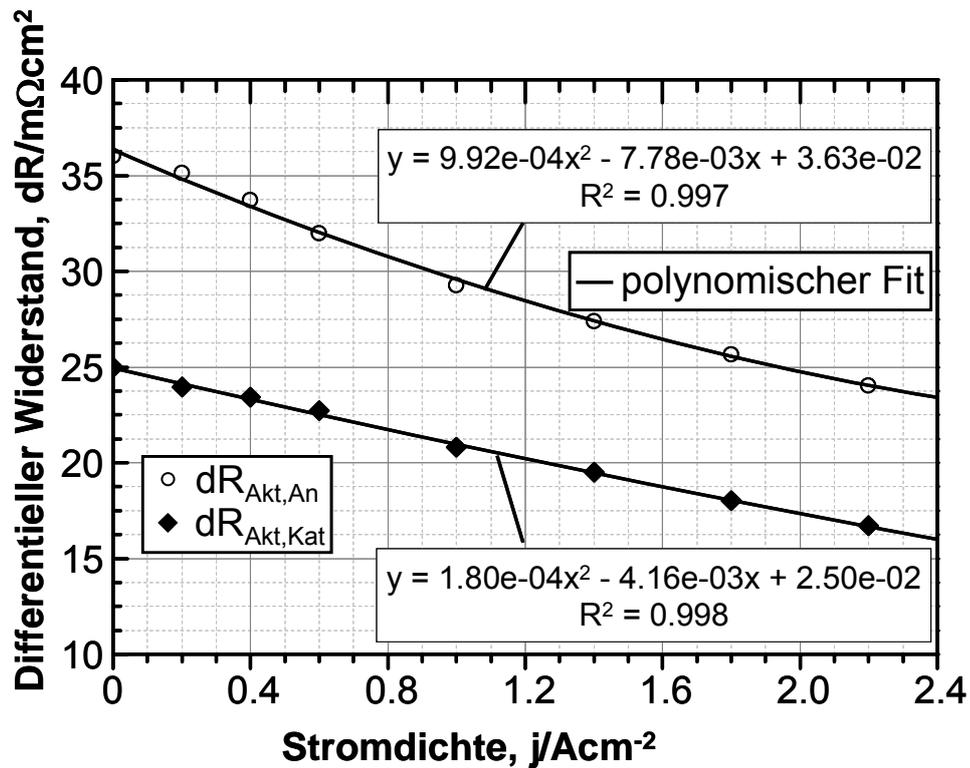


Abbildung 3.20: Ermittlung des Ladungstransferkoeffizienten: $dR_{\text{Akt,An}}$ und $dR_{\text{Akt,Kat}}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j

Um daraus die stromabhängige Aktivierungsüberspannung $\eta_{\text{Akt,El}}(j)$ zu berechnen, muss die Funktion $dR_{\text{Akt,El}}(j)$ über j integriert werden. Dazu werden die aus den Messungen ermittelten $dR_{\text{Akt,An}}(j)$ und $dR_{\text{Akt,Kat}}(j)$ in einem 1. Schritt durch ein Polynom 2. Ordnung angepasst. Die beiden Fit- Ergebnisse sind in Abbildung 3.19 dargestellt. Wie zu sehen ist, können $dR_{\text{Akt,An}}$ und $dR_{\text{Akt,Kat}}$ sehr gut durch ein Polynom 2. Ordnung in dem hier betrachtetem Lastbereich beschrieben werden. Die erhaltenen Polynomgleichungen ergeben sich wie folgt:

$$dR_{\text{Akt,An}}(j) = \frac{d\eta_{\text{Akt,An}}(j)}{dj} = 9.92 \cdot 10^{-4} j^2 - 7.78 \cdot 10^{-3} j + 3.63 \cdot 10^{-2} \quad (2.38)$$

$$dR_{\text{Akt,Kat}}(j) = \frac{d\eta_{\text{Akt,Kat}}(j)}{dj} = 1.80 \cdot 10^{-4} j^2 - 4.16 \cdot 10^{-3} j + 2.50 \cdot 10^{-2} \quad (2.39)$$

Durch die Integration der Polynomgleichungen (2.38) und (2.39) auf beiden Seiten, erhält man die folgenden Ausdrücke für die stromabhängigen Aktivierungsüberspannungen $\eta_{\text{Akt,An}}$ und $\eta_{\text{Akt,Kat}}$:

$$\eta_{Akt,An}(j) = \left(\frac{1}{3}\right)9.92 \cdot 10^{-4} j^3 - \left(\frac{1}{2}\right)7.78 \cdot 10^{-3} j^2 + 3.63 \cdot 10^{-2} j + c_{An} \quad (2.40)$$

$$\eta_{Akt,Kat}(j) = \left(\frac{1}{3}\right)1.80 \cdot 10^{-4} j^3 - \left(\frac{1}{2}\right)4.16 \cdot 10^{-3} j^2 + 2.50 \cdot 10^{-2} j + c_{Kat} \quad (2.41)$$

Für die Integrationskonstanten c_{El} ergeben sich, bedingt durch die Randbedingungen $\eta_{Akt,El}(j=0) = 0$, jeweils ein Wert von Null. Durch einfaches Einsetzen der jeweiligen, in den Messungen eingestellten, Stromdichten in (2.40) und (2.41) können nun die Aktivierungsüberspannungen für diese Punkte berechnet werden. Im letzten Schritt kann nun die Butler-Volmer-Gleichung der beiden Elektroden (Gl. (2.30)) an die jeweiligen Daten $j(\eta_{Akt,El})$ angepasst werden. In Abbildung 3.21 sind die Stromdichten über die berechneten Überspannungswerte $\eta_{Akt,An}$ und $\eta_{Akt,Kat}$ samt angepassten Butler-Volmer-Kurven dargestellt. Wie daraus leicht ersichtlich ist, können die anoden- und kathodenseitigen Aktivierungsüberspannungen in dem hier untersuchten Laststrombereich sehr gut durch einen Butler-Volmer-Ansatz beschrieben werden. Die Ladungstransferkoeffizienten ergeben sich zu $\alpha_{An} = 0.590$ und $\alpha_{Kat} = 0.650$.

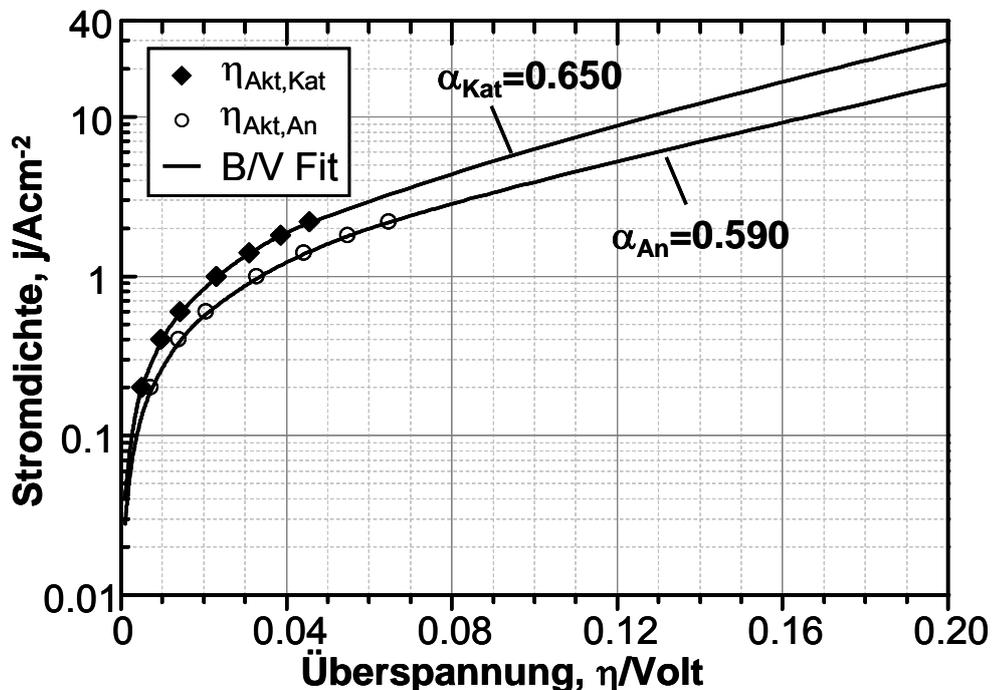


Abbildung 3.21: Ermittlung des Ladungstransferkoeffizienten α_{El} : $\eta_{Akt,An}$ und $\eta_{Akt,Kat}$ in Abhängigkeit der Stromdichte j

HBZ-Projekte ZO4B 26013 und ZOB4 26014, Gesamtschlussbericht

Die ermittelten Werte für $\alpha_{An} = 0.590$ und $\alpha_{Kat} = 0.650$ liegen innerhalb der in der Literatur bekannten Grenzen ($0.5 < \alpha_{An/Kat} < 1$) für die hier untersuchten technischen Elektrodenstrukturen [15,18,34-37]. Diese Koeffizienten können durch Fitten der Tafel-Gleichung an die gemessenen Strom/Spannungskennlinien ermittelt werden [15]. Hierbei wird aber der Gasdiffusionsbeitrag zur Überspannung nicht in betracht gezogen oder vernachlässigt [15]. Dies kann dazu führen, dass der so ermittelte Ladungsdurchtrittskoeffizient zu klein abgeschätzt wird, was aus der Betrachtung der Butler-Volmer-Gleichung (2.30) leicht nachvollziehbar ist.

Außerdem werden, α_{An} und α_{Kat} , nicht selten, mangels experimenteller Daten, pauschal zu $\alpha_{an} = 0.5$ und $\alpha_{cat} = 0.5$ angenommen [25,34,35].

Ein Teil der, in der Literatur zu findenden, Werte für Ladungstransferkoeffizienten sind aus Messungen an Ni-Pattern-Anoden bestimmt worden. Diese Werte können, jedoch, um einen Faktor 3 bis 5 von den für technische Anoden angesetzten Werten abweichen. De Boer [42] ermittelt z.B. in seiner Arbeit Werte für α_{An} , die in einem Bereich zwischen 0.5 und 2.5 liegen. Bieberle [43] gibt, trotz umfangreicher Messungen an Ni-Pattern-Anoden, keine Werte für α_{An} an, und definiert in Ihren späteren Modellierungsarbeiten [44], mangels existierender Resultate, keinen genauen Wert für den Ladungstransferkoeffizienten.

Die in diesem Abschnitt ermittelten Parameter a , b , m , γ_{An} , γ_{Kat} , B_{Ohm} , $E_{Akt,Ohm}$, $E_{Akt,An}$, $E_{Akt,Kat}$ und α_{An} , α_{Kat} sind ebenfalls in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Parameter	Wert	Einheit
B_{Ohm}	$4.1879 \cdot 10^{12}$	S·K/m ²
$E_{Akt,Ohm}$	90.31	kJ/mol
a	-0.10	-
b	0.33	-
m	0.22	-
γ_{An}	$1.82527 \cdot 10^6 \cdot T$	A/m ²
γ_{Kat}	$1.51556 \cdot 10^8 \cdot T$	A/m ²
$E_{Akt,An}$	105.04	kJ/mol
$E_{Akt,Kat}$	139.86	kJ/mol
α_{An}	0.59	-
α_{Kat}	0.65	-
ψ_{An}	0.133	-
ψ_{Kat}	0.022	-

Tabelle 3.2: Erhaltene Modellparameter

3.6.2 Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der Betriebsbedingungen Temperatur und Gaszusammensetzungen an der Anode und Kathode auf die Strom-Spannungsvorhersage des Modells untersucht und anschließend diskutiert. Zu den zu führenden Diskussionen gehören sowohl ein Vergleich der vorhergesagten Strom/Spannungskennlinien mit experimentell ermittelten Kurven, als auch ein Vergleich der Simulationsergebnisse des erstellten Modells mit den Resultaten früherer Ansätze.

3.6.2.1 Temperaturabhängigkeit

Bei hohen Betriebstemperaturen laufen die Reaktionen an den Elektroden schneller ab, was niedrigere Überspannungen durch Aktivierungspolarisation zur Folge hat. Des Weiteren zeigt die Temperaturabhängigkeit der ohmschen Verluste $R_{Ohm}(T)$ ein Arrhenius-Verhalten (Gleichung (2.14)), was ebenfalls zu geringeren ohmschen Verlusten bei hohen Temperaturen führt. Allerdings führen höhere Temperaturen auch zu geringeren Leerlaufspannungen (Gleichung (2.11)). Diese typischen temperaturabhän-

gigen Merkmale der Strom/Spannungs-Kennlinien sind alle in den vorhergesagten Kurven (Abbildung 3.22) zu erkennen. Darüber hinaus zeigen die simulierten Strom-Spannungskennlinien für den überprüften Temperaturbereich von 600-850°C bei jeder Betriebstemperatur und bei jeder Stromdichte eine Abweichung von weniger als maximal 4.25% (siehe Tabelle 3.3) von den experimentell aufgenommenen Daten. Dies deutet sowohl auf die richtige Wahl der Ansätze als auch auf die korrekte Ermittlung der Modellparameter Aktivierungsenergie der Anode und Kathode $E_{Akt,An}$, $E_{Akt,Kat}$ sowie des Vorfaktors B_{Ohm} und der Aktivierungsenergie $E_{Akt,Ohm}$ des temperaturabhängigen ohmschen Widerstandes hin.

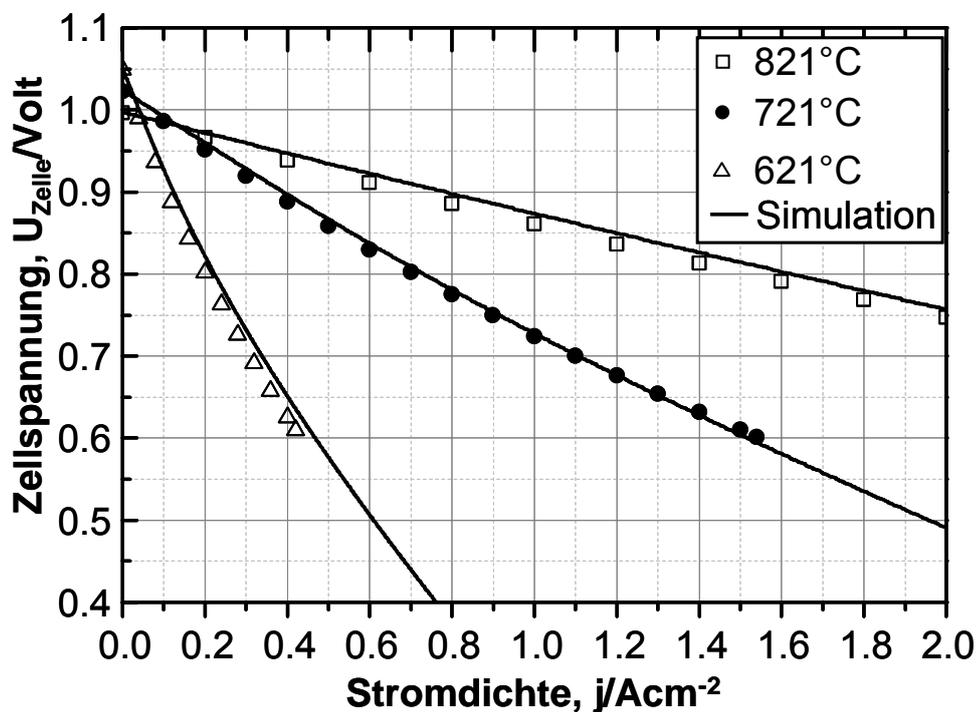


Abbildung 3.22: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Stromspannungskennlinien bei drei verschiedenen Temperaturen $T=821, 721, 621^{\circ}C$ und bei konstanten $p_{O_2,Kat}=0.21atm$ (Luft) $p_{H_2,An}=0.80atm$ und $p_{H_2O,An}=0.20atm$.

Temp. [°C]	$V_{\text{gem. } 0 \frac{A}{cm^2}}$	$V_{\text{simu. } 0 \frac{A}{cm^2}}$	Dev.	$V_{\text{gem. } 0.2 \frac{A}{cm^2}}$	$V_{\text{simu. } 0.2 \frac{A}{cm^2}}$	Dev.	$V_{\text{gem. } 0.4 \frac{A}{cm^2}}$	$V_{\text{simu. } 0.4 \frac{A}{cm^2}}$	Dev.
821°C	0.9970	0.9970	0.00%	0.9670	0.9717	0.53%	0.9380	0.9473	0.96%
721°C	1.0230	1.0227	0.01%	0.9520	0.9590	0.76%	0.8880	0.8967	0.99%
621°C	1.0490	1.0488	0.01%	0.8010	0.8213	2.49%	0.6250	0.6512	4.21%

Tabelle 3.3: Tabelle mit simulierten Strom/Spannungswertepaaren ($j=0, 0.2$ und $0.4A/cm^2$) sowie deren prozentualen Abweichungen von den gemessenen Strom/Spannungswertepaaren (aus Abbildung 3.22).

3.6.2.2 Diffusionsüberspannung an der Anode

Die Vorgehensweise zur Untersuchung des Modells bei Variation der Gaszusammensetzungen an der Anode ist analog zur Vorhergehensweise an der Kathode. Auch hier wird nur eine Betriebsbedingung variabel eingestellt, wobei die restlichen Betriebsbedingungen konstant gehalten werden. In Abbildung 3.23 sind die Simulations-Resultate für unterschiedliche Wasserdampf- und Wasserstoffpartialdrücke ($pH_{2,An} = 0.08...0.3 \text{ atm}$, $pH_{2O,An} = 0.17...0.19 \text{ atm}$, Rest N_2) bei konstanter Temperatur ($T=800^\circ\text{C}$) und konstantem Sauerstoffpartial-Druck an der Kathode ($pO_{2,Kat} = 0.21 \text{ atm}$ (Luft)) zu sehen. Es zeigt sich, dass die Gasdiffusionspolarisation an der Anode bei dem hier untersuchten Zelltyp erst bei sehr niedrigen Wasserstoffpartialdrücken $pH_{2,An} < 0.20 \text{ atm}$ und ab Stromdichten $j > 2A/cm^2$ überwiegt. Wie bei einem Vergleich bei $pH_{2,An} = 0.08 \text{ atm}$ zwischen simulierten und gemessenen U/I-Kennlinien deutlich wird, ist die Vorhersage der Diffusionsüberspannung an der Anode durch das Modell ausreichend genau. Daher kann auch hier auf eine gute Bestimmung des Strukturparameters an der Anode ψ_{An} zurück geschlossen werden.

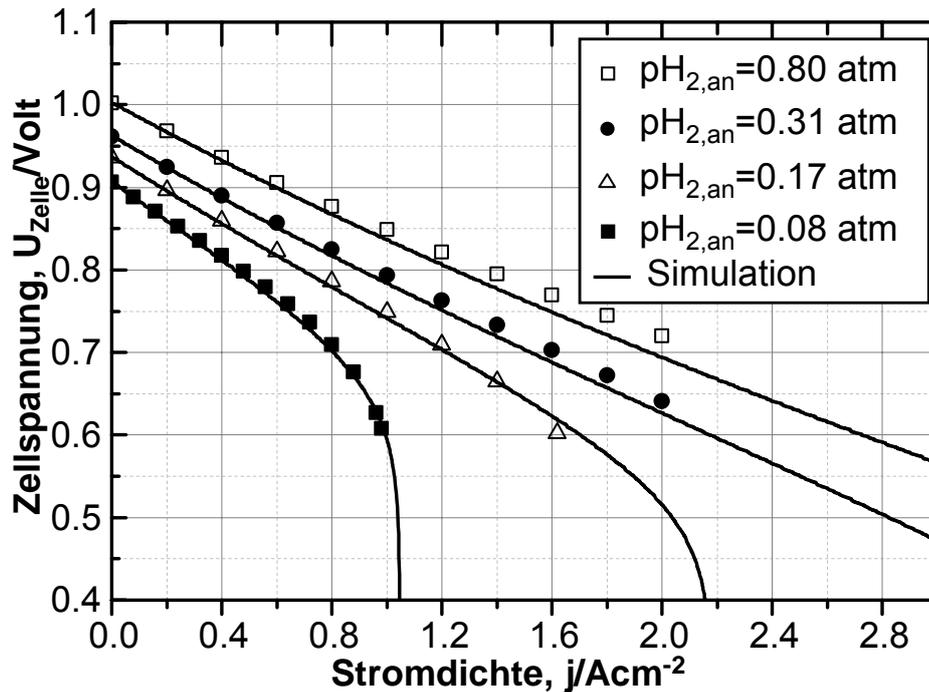


Abbildung 3.23: Simulierte (Linien) (mit den Modell-Parametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Strom/Spannungskennlinien bei 4 verschiedenen Wasserdampf- und Wasserstoffpartialdrücken an der Anode ($p_{H_2,An}; p_{H_2O_{An}} = [(0.08;0.17), (0.17;0.18), (0.31;0.19), (0.80;0.20)] \text{ atm}$, Rest N_2), $p_{O_2,Kat} = 0.21 \text{ atm}$ (Luft), und $T=800^\circ\text{C}$.

3.6.2.3 Aktivierungsüberspannung

Zur Überprüfung der vorhergesagten Aktivierungsüberspannung an der Anode wurden für diese Simulationen die anodenseitigen Gaszusammensetzungen $p_{H_2,An} \in \{0.904, 0.856, 0.60, 0.40\} \text{ atm}$ und $p_{H_2O_{An}} \in \{0.096, 0.144, 0.40, 0.60\} \text{ atm}$ variiert wobei $p_{O_2,Kat} = 0.21 \text{ atm}$ (Luft) an der Kathode und die Temperatur $T=800^\circ\text{C}$ konstant gewählt wurde. In Abbildung 3.24 werden zunächst die beiden aus der Literatur bekannten Ansätze zur Vorhersage der Aktivierungs-Überspannung an der Anode mit den abgeschätzten Parametern $a=1$ und $b=1$ [6,8,18] sowie $a=1$ und $b=-0.5$ [41] vorgestellt.

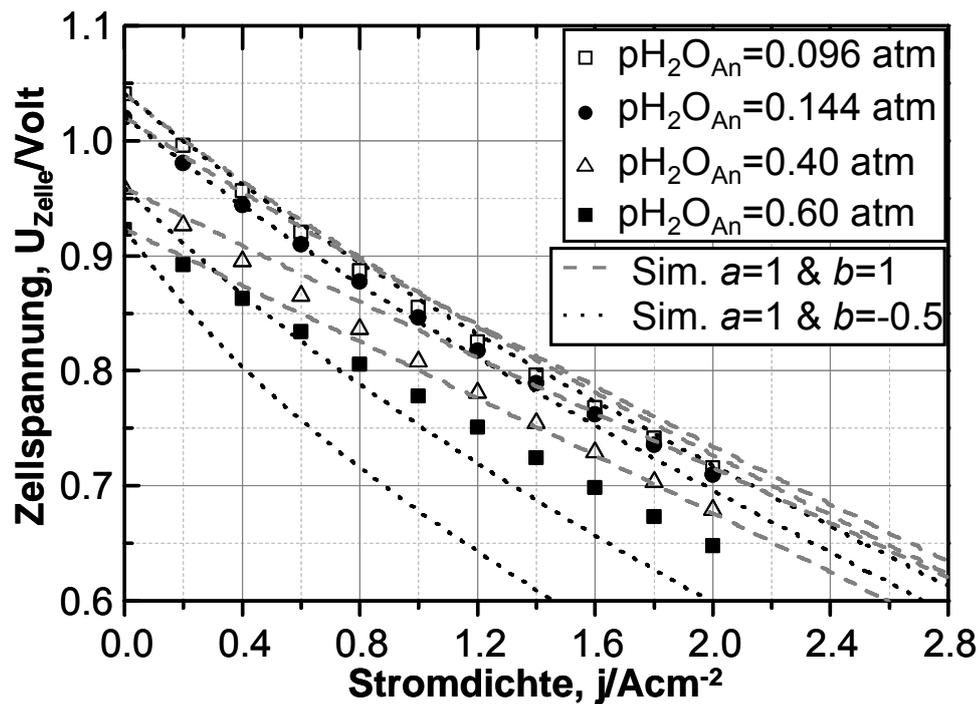


Abbildung 3.24: Simulierte (mit den Modellparametern $a=1$ & $b=1$ (Ansatz aus [6,8,18]) bzw. $a=1$ & $b=-0.5$ (Ansatz aus [41]) sowie den restlichen Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Stromspannungskennlinien bei vier verschiedenen Befeuchtungen an der Anode ($p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}=0.096, 0.144, 0.40, 0.60$ atm) und bei konstanten $p_{\text{O}_2, \text{Kat}}=0.21$ atm (Luft) und $T=800^\circ\text{C}$.

Beide Ansätze zeigen für die betrachteten Betriebspunkte jedoch keine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Selbst eine Aussage welcher Ansatz zu besseren Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten führt, wie sie von Costamagna [39] getätigt wurde, erscheint schwierig. Daher mussten letztendlich die Parameter a und b separat mit der bereits beschriebenen Vorgehensweise (siehe Kapitel 5) ermittelt werden. Wie schon bei Yamamura [41] beschrieben, verhalten sich die Parameter a und b gegenläufig, das heißt dass nur ein Parameter positiv bzw. negativ sein kann. Bereits bei den Auswertungen der Impedanzmessungen zeigte sich, dass der Wertebereich von a deutlich unterhalb des bisher verwendeten Wertes $a=1$ liegen muss. Diese Folgerung wurde aus der größeren Widerstandsänderung bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks im Vergleich zur Variation des Wasserdampfpartialdrucks gezogen. Wie bereits in Tabelle 3.2 gezeigt liegen unsere separat ermittelten Werte bei $a=-0.1$ und $b=0.33$. In Abbildung 3.25 sind, zum Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Ansätze ($a=1$ und $b=1$, $a=1$ und $b=-0.5$), die Simulationsergebnisse mit dem neuen Ansatz ($a=-0.1$ und $b=0.33$) zu sehen. Wie leicht zu erkennen ist, ergibt der hier vorgestellte Ansatz mit separat bestimmten Parametern die besten Übereinstimmungen mit den gemessenen Daten.

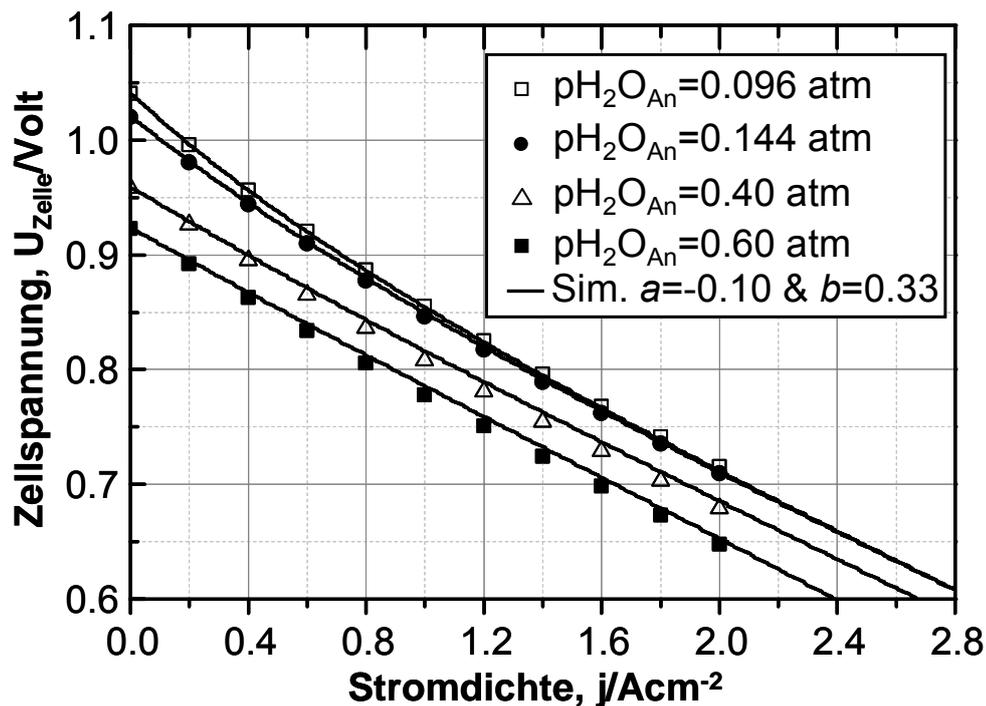


Abbildung 3.25: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Stromspannungskennlinien bei vier verschiedenen Befeuchtungen an der Anode ($p_{H_2O_{An}}=0.096, 0.144, 0.40, 0.60 \text{ atm}$) und bei konstanten $p_{O_{2,Kat}}=0.21 \text{ atm}$ (Luft) und $T=800^\circ\text{C}$.

Im Folgenden wird die Aktivierungsüberspannung an der Kathode für beliebig angenommene Parameter $m=1$ und $m=0.5$ als auch für den ermittelten Parameter $m=0.22$ berechnet. In Abbildung 3.26 sind die simulierten U/I-Kennlinien bei den Betriebsbedingungen $T=721^\circ\text{C}$, $p_{H_{2,An}}=0.80 \text{ atm}$, $p_{H_{2,O_{An}}}=0.20 \text{ atm}$ und $p_{O_{2,Kat}}=0.21 \text{ atm}$ gegenüber gestellt. Die beste Übereinstimmung wird mit dem ermittelten Parameter $m=0.22$ erzielt, der sehr nahe an dem häufig in der Literatur [7-9,18,40,46] zu findenden Wert ($m=0.25$) liegt. Dieser Wert bekräftigt die Vermutung, dass die Adsorption und Oberflächenaustausch der ratenbestimmende Schritt bei der Reduktion von $\frac{1}{2}O_2$ zu O^{2-} und dem Einbau der Ionen in das Kathodenmaterial ist [47,48]. Aus dem Vergleich der simulierten Kurvenverläufe (Abbildung 3.26) mit unterschiedlichen Parameter m geht hervor, dass Wertebereiche von $m \in [0.15 \text{ } 0.3]$ bei niedrigen Stromdichten keinen großen Einfluss haben.

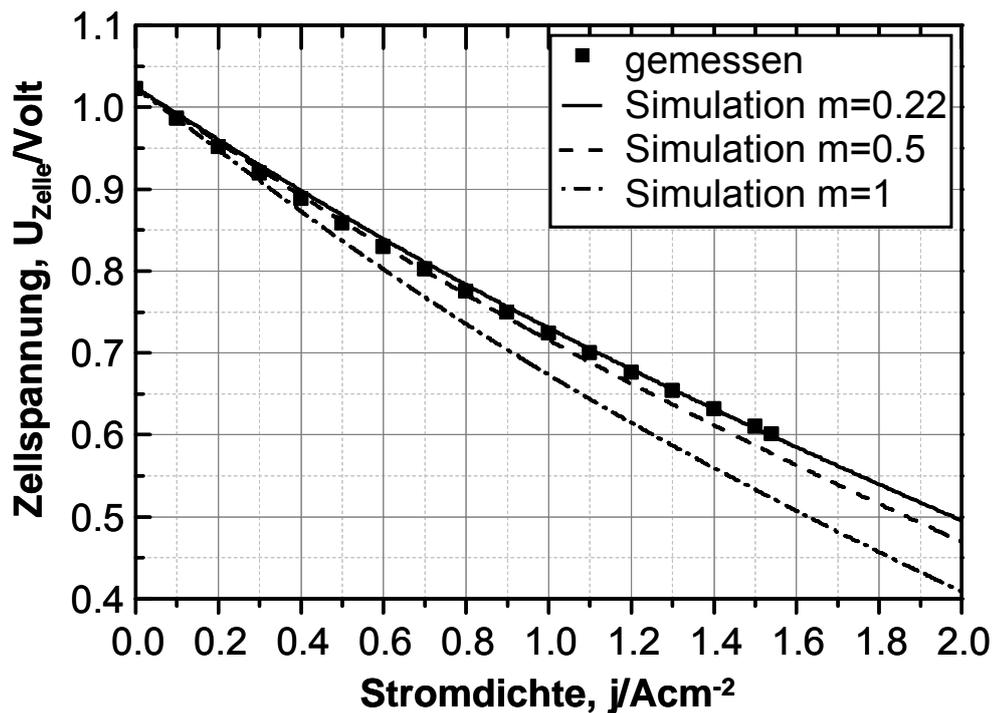


Abbildung 3.26: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern (mit Ausnahme des Parameters m) aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbol) Stromspannungskennlinien bei $T=721^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2, \text{An}}=0.80\text{atm}$, $p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}=0.20\text{atm}$ und $p_{\text{O}_2, \text{Kat}}=0.21\text{atm}$. Die durchgezogene Linie zeigt die Vorhersage des Modells für $m=0.22$, die gestrichelte Linie für $m=0.5$ und die Punkt-Strich-Linie für $m=1$.

3.6.2.4 Biogasbetrieb

Für den Biogasbetrieb beschränkt sich die Validierung des Modells auf die Veränderung der Temperatur bei einem fest eingestellten S/C-Verhältnis von 4. Dieses relativ hohe S/C Verhältnis wurde gewählt, um eine zu starke Aufkohlung der Anode zu vermeiden und um einen hohen Umsatz (ca. 90%) der Kohlenwasserstoffe durch die Reformierungsreaktion voraussetzen zu können.

Diese vereinfachten Annahmen sind notwendig, da kein reaktionstechnisches Modell für die Simulation der Reformierung der Kohlenwasserstoffe entlang des Anodengaskanals vorhanden ist (Arbeitspaket EBI).

Jedoch ist, wegen der zuvor diskutierten Gaszusammensetzungsabhängigkeit ($p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}$, $p_{\text{H}_2, \text{An}}$) der elektrochemischen Prozesse, die genaue Kenntnis der lokalen Gaszusammensetzung unverzichtbar um eine korrekte Vorhersage der Verluste gewährleisten zu können.

Bei der Simulation der U/I-Kennlinien wurden deshalb die folgenden Annahmen getroffen:

- Elektrooxidation läuft vollständig über H_2 ab.
- $R_{1A, \text{bio}}$ ist ein zusätzlicher Diffusionswiderstand (vgl. Jahresbericht 2007)
- 90% katalytischer CH_4 -Umsatz.

In Abbildung 3.27 sind die im Biogasbetrieb, bei drei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen U/I-Kennlinien und die mit Hilfe des Modells vorhergesagten U/I-Kurven dargestellt. Wie zu sehen ist, erlaubt die Modellberechnung eine genaue Vorhersage der Stromspannungs-Charakteristik der SOFC im Biogasbetrieb.

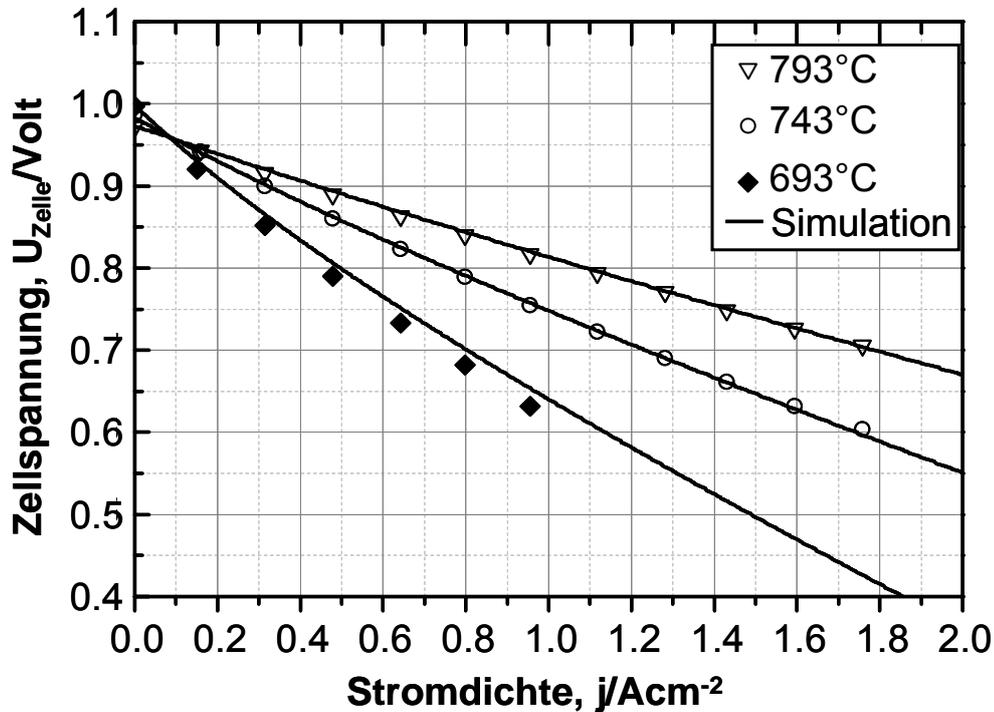


Abbildung 3.27: Simulierte (Linien) (mit den Modellparametern aus Tabelle 3.2) und gemessene (Symbole) Stromspannungskennlinien bei drei verschiedenen Temperaturen $T=793, 743, 693^{\circ}C$ im Biogasbetrieb bei einem $S/C=4$ und konstantem $p_{O_2, Kat}=0.21 atm$ (Luft). [Zelle Z2_144; Biogas aus Maissilage (GF11)].

3.7 Degradation

In diesem Abschnitt soll die Degradation des Ni/YSZ-AnodenCermets bei Verwendung von Biogas als Brenngas dargelegt werden. In Abbildung 3.28 ist der Messablauf der Degradationsmessung schematisch dargestellt. Die hier untersuchte Zelle wurde vor dem Biogasbetrieb 100 Stundenlang im Wasserstoffbetrieb (bei 5.5 % Befeuchtung, $T=800^{\circ}C$ und im Leerlauf) gehalten. Vor Beginn dieser 100 Stunden wurde eine Referenz-Impedanzmessung durchgeführt. Am Ende der 100 Stunden wurde im H_2 -Betrieb eine zweite Impedanzmessung durchgeführt. Direkt im Anschluss an diese 2. Messung wurde der Wasserstoff durch Biogas ersetzt und die Zelle vierzehn Stundenlang bei einem $S/C=4$ im Leerlauf betrieben. Nach Ablauf der 14 Stunden wurde wieder in den Wasserstoffbetrieb gewechselt und die dritte und letzte Impedanzmessung gestartet.

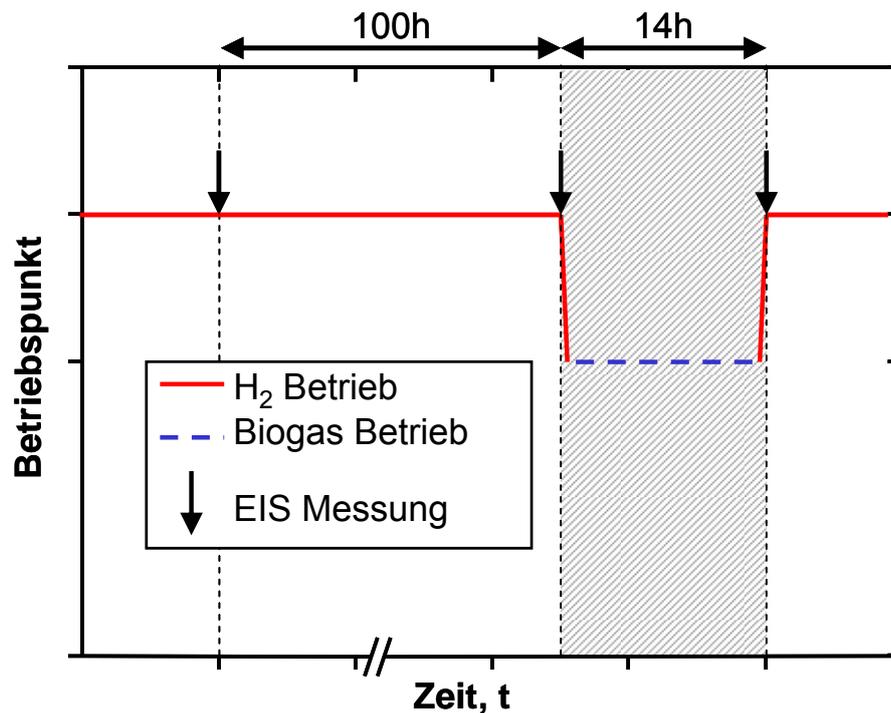


Abbildung 3.28: Schematischer Messablauf zur Untersuchung der Degradationsrate im Biogasbetrieb ($S/C=4$). Die einzelnen Impedanzmessungen (IS) wurden ausschließlich im H₂-Betrieb (5.5 % H₂O) zu unterschiedlichen Zeiten vor und nach dem 14-Stündigen Biogasbetrieb aufgenommen. [Biogas aus Maissilage (GF11)]

Die aufgenommenen Impedanzmessungen und entsprechenden Relaxationszeitenverteilungen sind in Abbildung 3.29 dargestellt. Wie aus dieser Graphik zu sehen ist, ist die Zunahme der Polarisationsverluste nach nur 14 Stunden Biogasbetrieb größer als die Veränderung der Verluste nach 100 Stunden Wasserstoffbetrieb.

Die, aus dem CNLS-Fit des Ersatzschaltbildes, erhaltenen flächenspezifischen Widerstandsanteile (ASRs) sind in Abbildung 3.30 über der Zeitachse aufgetragen. Wie zu erwarten ist, zeigt der Biogasbetrieb keinen Einfluss auf die Alterungsrate des Kathodenwiderstands R_{2C} . Im Gegensatz dazu ist eine unterschiedlich starke Erhöhung des anodenseitigen Widerstände [$R_{2A}+R_{3A}$] (Aktivierungspolarisationswiderstand) und R_{1A} (Diffusion im Anodensubstrat) zu erkennen. Die Erhöhung des anodenseitigen Aktivierungspolarisationswiderstands (+9.44%/14h) ist vermutlich auf eine, durch Kohlenstoffablagerungen, bedingte Zerstörung (metal-dusting) der elektrochemisch aktiven Ni/8YSZ-Matrix zurückzuführen (vgl. Abbildung 3.31). Die Erhöhung des anodenseitigen Gasdiffusionspolarisationswiderstands (+6.43%/14h) kann durch eine Verstopfung der Poren des Anodensubstrats erklärt werden. Diese Verstopfung kann durch Kohlenstoffablagerungen aber auch durch sich von der Ni/8YSZ-Matrix ablösenden Ni-Körner verursacht werden.

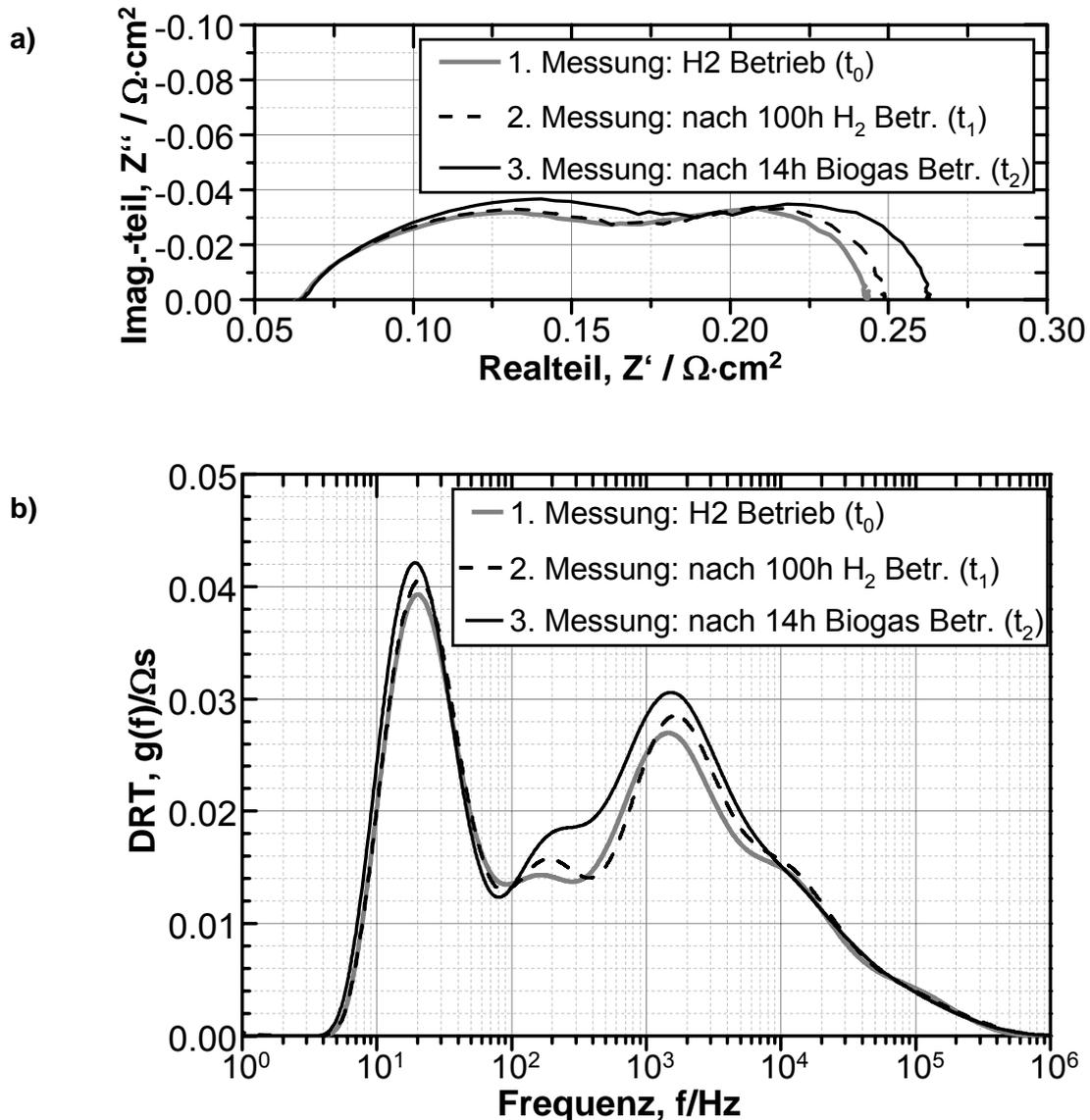


Abbildung 3.29: a) Impedanzmessungen und b) entsprechende DRTs vor und nach dem Biogasbetrieb. 1. Messung: 100 h vor dem Biogasbetrieb. 2. Messung: Unmittelbar vor dem Biogasbetrieb. 3. Messung: Direkt nach dem Biogasbetrieb. [$p_{\text{H}_2\text{O}(\text{anode})} = 0.055 \text{ atm (Rest H}_2\text{)}, T = 800 \text{ °C.}$]. [Zelle Z2_152; Biogas aus Maissilage (GF11)].

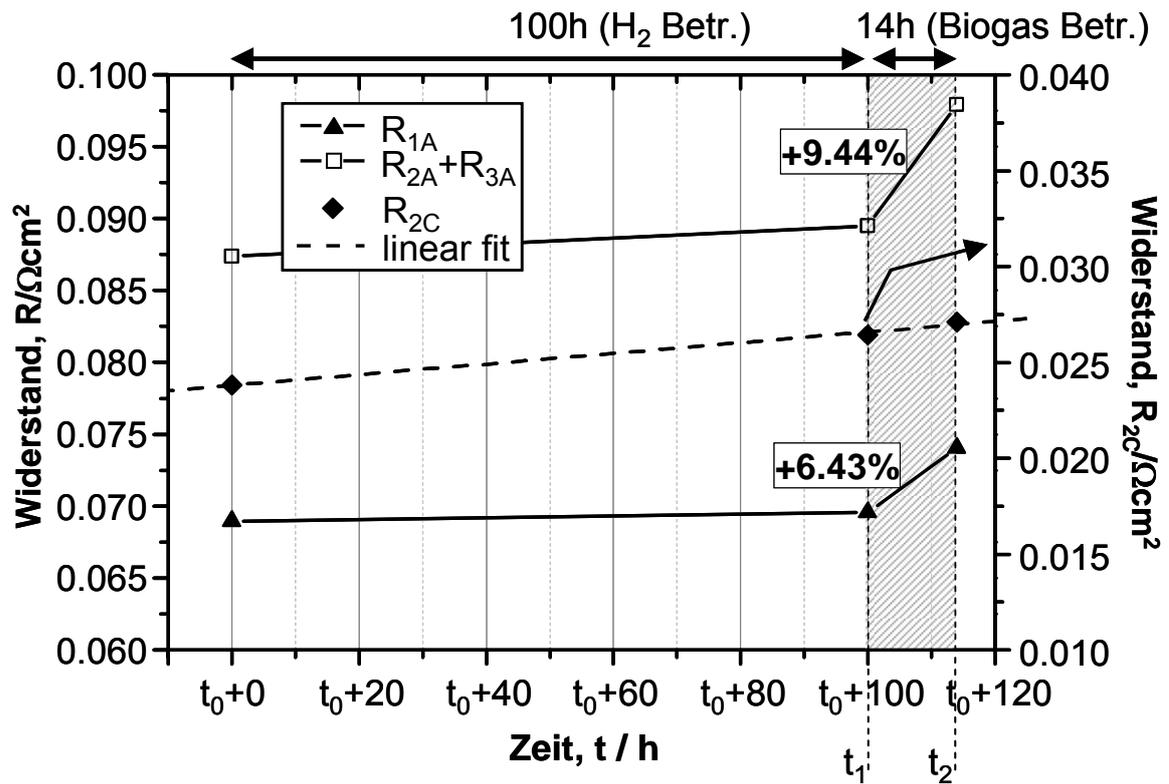


Abbildung 3.30: Degradationsverhalten der flächenspezifischen Widerstandsanteile. Im Biogasbetrieb hat man, verglichen zum H₂-Betrieb, einen starken Anstieg der Degradationsraten. [Zelle Z2_152; Biogas aus Maissilage (GF11)].

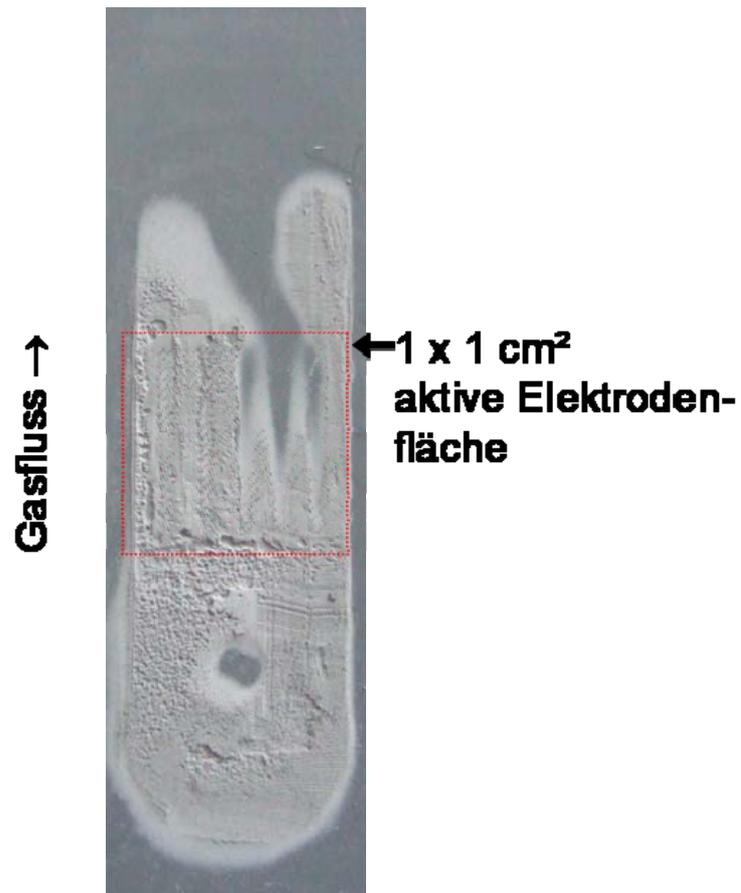


Abbildung 3.31: Anodensubstratoberfläche nach Betrieb mit Biogas aus Hydrothormaler Vergasung. Das Nickel wird durch die Kohlenstoffablagerung aus der Ni/8YSZ-Matrix herausgelöst (metal-dusting). Eine irreversible Zerstörung der Anode ist die Folge.

3.8 Zusammenfassung und Ausblick

Anodengestützte SOFC - Einzelzellen wurden mittels Impedanzspektroskopie und Strom/Spannungskennlinien elektrochemisch charakterisiert. Eine hochauflösende Messdatenauswertung ermöglichte eine eindeutige Identifizierung aller zum Gesamtwiderstand der Einzelzelle beitragenden Verlustprozesse. Durch eine gezielte Analyse der Verteilungsfunktionen bei gleichzeitiger Variation der Betriebsbedingungen war es möglich bis zu sechs Verlustprozesse zu identifizieren.

Zwei Prozesse sind der Kathode zuzuschreiben (P_{1C} , P_{2C}). P_{1C} beschreibt die Gasdiffusionsverluste in den Poren des Kathodenmaterials. Der schnellere Prozess von beiden (P_{2C}) ist elektrochemischer Natur, und beschreibt den Sauerstoffeinbau und $-$ Transport im Kathodenfestkörper (LSCF).

Vier Prozesse können der Anode zugeordnet werden ($P_{1A, bio}$, P_{1A} , P_{2A} , P_{3A}). P_{1A} wird durch die Gasdiffusionshemmung innerhalb der Poren des Ni/YSZ Anodensubstrates hervorgerufen. Die beiden hochfrequenten Prozesse P_{2A} und P_{3A} stehen im Zusammenhang mit dem Ladungstransferwiderstand bei der Elektrooxidation des Wasserstoffes (bzw. des Biogases) und dem Ladungstransport in der Ni/YSZ – Anodenstruktur.

Im Gegensatz zu den Verlustprozessen P_{1A} , P_{2A} und P_{3A} , die, gleichermaßen, im Wasserstoff- wie auch im Biogasbetrieb die Leistungsfähigkeit der Zelle beschränken, ist der Prozess $P_{1A, bio}$ nur im Biogasbetrieb präsent. Er zeichnet sich durch seine geringe Temperaturabhängigkeit aus und besitzt die kleinste charakteristische Frequenz (300 – 700 mHz) von allen hier diskutierten Prozessen. Dieser in der Literatur noch nie zuvor dokumentierte Prozess ist sehr wahrscheinlich auf den stattfindenden Gasumsatz durch die Reformierungsreaktion im Anodensubstrat und der Anodenfunktionsschicht zurückzuführen.

Auf Basis der oben geschilderten Erkenntnisse wurde ein eindimensionales stationäres Modell zur Vorhersage des Strom/Spannungsverhaltens von planaren anodengestützten SOFC Einzelzellen entwickelt. Die Simulationsergebnisse zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Dem entwickelten Modell liegen die Butler-Volmer-Gleichung zur Bestimmung der Aktivierungspolarisation und das Fick'sche Modell mit der Berechnung der Strukturparameter (ψ_{An} und ψ_{Kat}) zur Bestimmung der Diffusionspolarisation und das Ohmsche Gesetz zur Bestimmung der ohmschen Überspannung zugrunde. Die benötigten Modellparameter wurden aus Impedanzmessungen im Leerlauf bestimmt, die unter gezielt variierten Betriebsbedingungen, wie Brenngas-Zusammensetzung an der Anode, Oxydationsgas-Zusammensetzung an der Kathode sowie Temperatur, durchgeführt wurden. Die aufgenommenen Impedanzkurven wurden mittels des innerhalb dieses Projektes entwickelten detaillierten Ersatzschaltbildmodells angefügt. Mit Hilfe der so erhaltenen Widerstände konnte durch Anpassung von semi-empirischen Modellgleichungen (Potenzansatz) die Partialdruck- und Temperatur-Abhängigkeit der kathodischen und anodischen Austauschstromdichte

bestimmt werden. So konnten erstmals die Parameter a und b , die die Exponenten der Partialdruckabhängigkeit von H_2 und H_2O der anodenseitigen Austauschstromdichte darstellen, unabhängig voneinander bestimmt werden. Ebenso wurde der Parameter m , der den Exponenten für die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der kathodenseitigen Austauschstromdichte darstellt, erhalten. Durch die Verwendung dieser Parameter a , b und m sowie der ermittelten Vorfaktoren γ_{An} und γ_{Kat} ermöglicht das Modell eine bessere Vorhersage der Aktivierungspolarisation über einen weiten Gaszusammensetzungsreich.

Im Unterschied zu anderen bekannten Modellierungsansätzen gelingt so die getrennte Vorhersage aller einzelnen Verlustanteile (diffusive an der Anode/Kathode, elektrochemische an der Anode/Kathode oder ohmsche) im gesamten Strombereich ohne die Notwendigkeit von pauschal abgeschätzten Parametern.

Durch die gerechtfertigte Annahme, dass die Elektrooxidation der Brenngase ausschließlich über den Wasserstoffpfad abläuft, ist das Modell in der Lage, bei bekannter lokaler Gaszusammensetzung, das Stromspannungsverhalten der Zelle im Biogasbetrieb sehr gut wiederzugeben.

Die, mit Biogas als Brenngas, betriebenen Zellen zeigten hohe Leistungsdichten ($1.26W/cm^2$ bei $T=793^\circ C$ und $S/C=4$), die es erlauben eine SOFC sinnvoll zu betreiben. Jedoch ist gleichzeitig eine sehr hohe Degradation der Zellen im Biogasbetrieb zu verzeichnen. Selbst bei einem verhältnismäßig hohen S/C-Verhältnis von 4 ist eine Aufkohlung des Anodensubstrats unvermeidbar. Auch deshalb wurde im Laufe des Projektes am Partnerinstitut EBI der Schwerpunkt auf Aufkohlungsuntersuchungen gelegt und auf die Entwicklung eines reaktionstechnischen Modells verzichtet (siehe Kapitel 4).

Dennoch ist festzuhalten, dass das am IWE entwickelte elektrochemische Modell zukünftig ohne weiteres in ein Gesamtmodell, welches dann auch die heterogene Katalyse von kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen beinhaltet, integriert werden kann.

3.9 Anhang

3.9.1 Nomenklatur

<u>Symbol</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
U_{th}	theoretische Standardzellspannung	V
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	J·mol ⁻¹
n	Zahl der Ladungen pro transportiertes Ion	-
σ	Elektrische Leitfähigkeit	S·m ⁻¹
σ_{el}	Elektronische Leitfähigkeit	S·m ⁻¹
σ_{ion}	Ionische Leitfähigkeit	S·m ⁻¹
α	Ausdehnungskoeffizienten	K ⁻¹
U_L	Leerlaufspannung	V
$U_{H_2}^0$	theoretische Standardzellspannung bei Wasserstoffbetrieb	V
U_{Zelle}	Zellspannung (Arbeitsspannung)	V
$pO_{2,Kat}$	Sauerstoffpartialdruck an der Kathode	-
$pO_{2,An}$	Sauerstoffpartialdruck an der Anode	-
$pH_{2,An}$	Wasserstoffpartialdruck an der Anode	-
pH_2O_{An}	Wasserdampfpartialdruck an der Anode	-
T	Temperatur	K
R	Universelle Gaskonstante	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
F	Faradaykonstante	C·mol ⁻¹
j	Stromdichte	A·m ⁻²
η_{Ohm}	Ohmsche Überspannung	V
$\eta_{Diff,An}$	Diffusionsüberspannung an der Anode	V
$\eta_{Diff,Kat}$	Diffusionsüberspannung an der Kathode	V
$\eta_{Akt,An}$	Aktivierungsüberspannung an der Anode	V
$\eta_{Akt,Kat}$	Aktivierungsüberspannung an der Kathode	V

$E_{Akt,Ohm}$	Aktivierungsenergie der ohmschen Verluste	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
B_{Ohm}	Materialspezifischer Vorfaktor	S·K
P	Druck im Gaskanal	atm
$pH_{2,An}^{TPB}$	Wasserstoffpartialdruck an der 3-Phasengrenze der Anode	atm
$pH_2O_{An}^{TPB}$	Wasserdampfpartialdruck an der 3-Phasengrenze der Anode	atm
$pO_{2,Kat}^{TPB}$	Sauerstoffpartialdruck an der 3-Phasengrenze der Kathode	atm
β	Brenngasausnutzung	-
L_{An}	Dicke der Anode	m
L_{Kat}	Dicke der Kathode	m
D_i^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
ψ_{An}	Strukturparameter der Anode	-
ψ_{Kat}	Strukturparameter der Kathode	-
ε_p	Volumenporosität	-
$\tau_{Tortuosität}$	Tortuosität	-
$D_{molecular,i}$	Molekularer Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{Knudsen,i}$	Knudsendiffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{Bulk,i}$	Bulkdiffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
M_i	Molare Masse der Gaskomponente i	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
σ_{ij}	Durchschnittlicher Kollisionsdurchmesser	Å
Ω_D	Kollisionsintegral	-
$r_{Por,El}$	Durchschnittlicher Porenradius der Elektrode	m
$r_{Por,An}$	Durchschnittlicher Porenradius der Anode	m
$r_{Por,Kat}$	Durchschnittlicher Porenradius der Kathode	m
$\dot{J}_{0,El}$	Austauschstromdichte der Elektrode	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

3.9.2 Literatur

- [1] A. Mai, V. A. C. Haanappel, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2103.
- [2] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B36-B41.
- [3] A. Müller, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), (2004).
- [4] A. V. Virkar, J. Chen, C. W. Tanner, J. W. Kim, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 189.
- [5] P. Aguiar, C. S. Adjiman, N. P. Brandon, *Journal of Power Sources*, 138 (2004) 120.
- [6] A. V. Akkaya, *International Journal of Energy Research*, 31 (2007) 79.
- [7] S. Campanari, P. Iora, *Journal of Power Sources*, 132 (2004) 113.
- [8] Y. Wang, F. Yoshida, T. Watanabe, S. L. Weng, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 101.
- [9] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2305.
- [10] A. Mai, V. A. C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1341.
- [11] M. Becker, A. Mai, E. Ivers-Tiffée, F. Tietz (2005).
- [12] R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1987)
- [13] H. Schichlein, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), 2003
- [14] B. A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, *Solid State Ionics*, 157, p29-33, (2003)
- [15] P. Holtappels, L. G. J. de Haart, U. Stimming, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 1620.
- [16] J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) p325
- [17] W. Jiang, R. X. Fang, J. A. Khan, R. A. Dougal, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 316.
- [18] D. Sanchez, R. Chacartegui, A. Munoz, T. Sanchez, *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 1074.

- [19] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) B675-B679.
- [20] P. Ried, C. Lorenz, A. Bronstrup, T. Graule, N. H. Menzler, W. Sitte, P. Holtappels, Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 1801.
- [21] T. H. Etsell, S. N. Flengas, Chemical Reviews, 70 (1970) 339-&.
- [22] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M. E. Brito, Y. P. Xiong, H. Kishimoto, Solid State Ionics, 174 (2004) 205.
- [23] E. Hernandez-Pacheco, D. Singh, P. N. Hutton, N. Patel, M. D. Mann, Journal of Power Sources, 138 (2004) 174.
- [24] S. Primdahl, M. Mogensen, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2827.
- [25] J. W. Kim, A. V. Virkar, K. Z. Fung, K. Mehta, S. C. Singhal, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 60.
- [26] E.A. Mason A.P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model*, Elsevier, Amsterdam (1983).
- [27] R. Jackson, *Transport in Porous Catalysts*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- [28] E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [29] D. F. Fairbanks, C. R. Wilke, Industrial and Engineering Chemistry, 42 (1950) 471.
- [30] R. Reid, J. Prausnitz, T. Sherwood, McGraw-Hill, 3rd ed. (1977) p548-550.
- [31] A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, (2001).
- [32] D. A. Noren, M. A. Hoffman, Journal of Power Sources, 152 (2005) 175.
- [33] S. H. Chan, K. A. Khor, Z. T. Xia, Journal of Power Sources, 93 (2001) 130.
- [34] W. G. Bessler, Solid State Ionics, 176 (2005) 997.
- [35] A. Bieberle, L. J. Gauckler, Solid State Ionics, 146 (2002) 23.
- [36] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa, K. Hashimoto, Solid State Ionics, 70 (1994) 52.

- [37] J. B. Liu, A. C. Co, S. Paulson, V. I. Birss, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 377.
- [38] H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering*, Springer, Berlin (1999).
- [39] P. Costamagna, K. Honegger, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 3995.
- [40] E. Achenbach, *Journal of Power Sources*, 49 (1994) 333.
- [41] T. Yamamura, H. Tagawa, T. Saito, J. Mizusaki, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, Y. Hishinuma, H. Sasaki, T. Sogi, Y. Nakamura, K. Hashimoto, Japan. Electrochem. Soc. SOFC Soc. Japan. Comm. Eur. Union. (1995) 18-23.
- [42] B. de Boer, *Ph.D. thesis*, University of Twente (1998).
- [43] A. Bieberle, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 135 (2000) 337–345.
- [44] A. Bieberle, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 146 (2002) 23–41.
- [45] S. Primdahl, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2431.
- [46] P. Costamagna, A. Selimovic, M. Del Borghi, G. Agnew, *Chemical Engineering Journal*, 102 (2004) 61.
- [47] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2656.
- [48] A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1847-A1855.

4 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse EBI (HBZ Projekt ZO4B 26013)

4.1 Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierungen

4.1.1 Homogene Gasphasenreaktionen

Mit Micro-GC (Varian, CP-2003) und Kohlenwasserstoffgaschromatograph (Hewlett Packard Modell 5890) wurde das Produktgas aus hydrothormaler Vergasung von Glycerin (Produktgas G) analysiert. Laut der Gasanalyse sind mehr als 50 Komponenten im Produktgas enthalten. Davon entfallen etwa 86% auf die Hauptgase H₂, CO und CO₂. Der Restkohlenwasserstoffgehalt beträgt 14% und besteht hauptsächlich aus Methan, Ethan und einer LPG-Fraktion. Die Aromaten und die höheren Kohlenwasserstoffe (C₄+ -Fraktion) machen lediglich 0,15% aus (Abbildung 4.1). Aus Gründen der Übersichtlichkeit und wegen einer klareren Zuordnung von Ursachen auf Auswirkungen wird ein Modellgas mit ähnlicher Gasanalyse hergestellt. Ferner, um das Verhalten einzelner Kohlenwasserstoffe separat betrachten zu können, werden ausgehend vom Modellgas, das dem Produktgas G ähnelt, die Modellgase 0-2 hergestellt. Hierfür wurde das Modellgas auf seine Hauptbestandteile reduziert, denen dann die Kohlenwasserstoffe Ethan, Propan, Butan jeweils einzeln zugemischt werden (Tabelle 2.1, Jahresbericht 2008). An einer vom EBI bereitgestellten Laboranlage (Abbildung 2.2, Jahresbericht 2007 [6]) wurden die homogenen Gasphasenreaktionen von allen Modellgasen experimentell untersucht. Die Betriebstemperatur wurde zwischen 610 °C und 910°C variiert, was einen typischen Betriebsbereich für die SOFC darstellt.

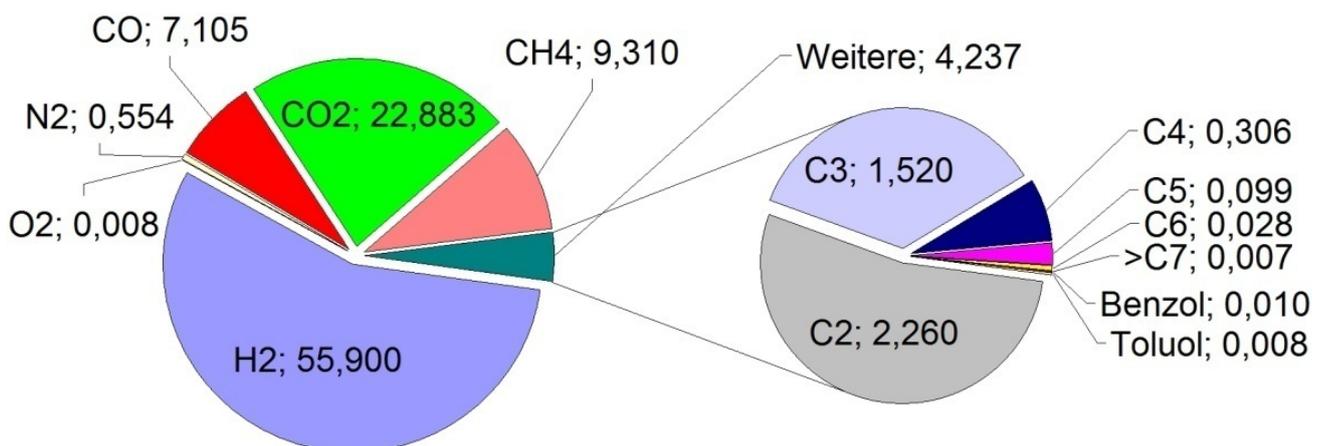


Abbildung 4.1: Zusammensetzung des Produktgases G aus hydrothormaler Vergasung

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den homogenen Gasphasenreaktionen der Modellgase haben gezeigt, dass die Reaktivität der Alkane mit zunehmender Kettenlänge steigt. Im betrachteten Temperaturbereich von 610°C bis zu 910°C wird Methan thermisch kaum zersetzt, während die thermische

Spaltung von Butan schon ab 610°C stattfindet (siehe Jahresbericht 2008). Methan, Wasserstoff und die ungesättigten Olefine, wie z.B. Ethen und Propen, sind hierbei die Hauptprodukte (Abbildung 4.2). Es besteht eine sehr hohe Neigung zur Kohlenstoffbildung an der Oberfläche des Nickelkatalysators während der Dampfreformierung, ausgehend vermutlich von den beiden Olefinen, Ethen und Propen [7]. Dies kann am Anfang zu Degradation und weitergehend zu irreversiblen Mikrostrukturschädigungen der SOFC-Anode führen. Des Weiteren werden bei einer Temperatur von etwa 850°C und einer Verweilzeit von weniger als 1 Sekunde fast 100% n-Butan und 90% Propan zu Ethen und Propen homogen umgesetzt. Deshalb werden anstatt Butan und Propan, Ethen und Propen für die experimentellen Untersuchungen zur heterogenen Dampfreformierung betrachtet. Ein weiterer Aspekt ist, dass mit erhöhter Temperatur immer mehr langkettige Kohlenwasserstoffe (C_{5+}), welche üblicherweise als Rußvorläufer in der Literatur betrachtet werden [3], [4], [8], gebildet werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund höherer Temperatur immer mehr freie Radikale durch thermische Spaltung entstehen, aus denen über die Rekombination oder Addition die großen Kohlenwasserstoffmoleküle gebildet werden. Dennoch liegt der Anteil aller langkettigen Kohlenwasserstoffe (C_{5+}) lediglich im ppm Bereich bei Temperaturen unter 850°C und ist deshalb vernachlässigbar.

Die thermische Spaltung von Benzol und Toluol in Wasserstoff- und Wasserdampfreicher Atmosphäre wurde schon von Jess intensiv untersucht [9]. Dort lässt sich erkennen, dass Benzol bis 1000°C thermisch stabil bleibt. Hingegen wird Toluol im Temperaturbereich zwischen 700°C bis 900°C, was dem SOFC-Betrieb entspricht, zu Benzol und Methan umgesetzt (Abbildung 4.3).

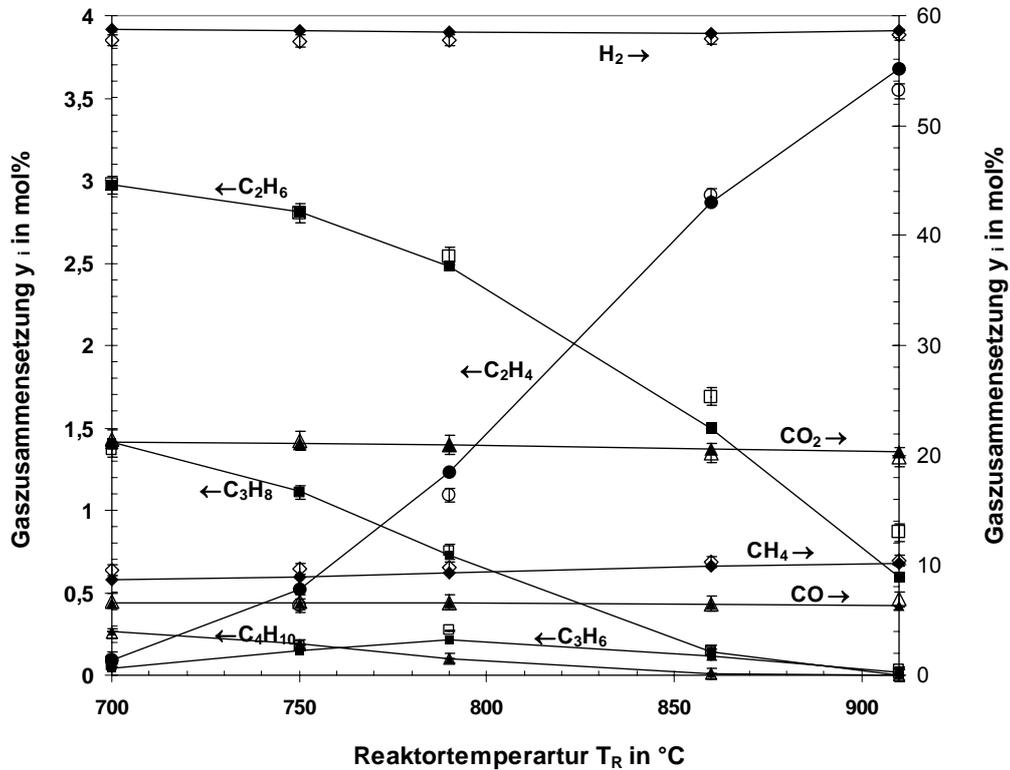


Abbildung 4.2: Homogene Gasphasenreaktion des Modellgases ohne Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung bzw. Versuchsbedingung siehe Tabelle 2.1 bzw. 2.2 im Jahresbericht 2008) (Linien mit gefüllten Symbolen: berechnete Ergebnisse, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse)

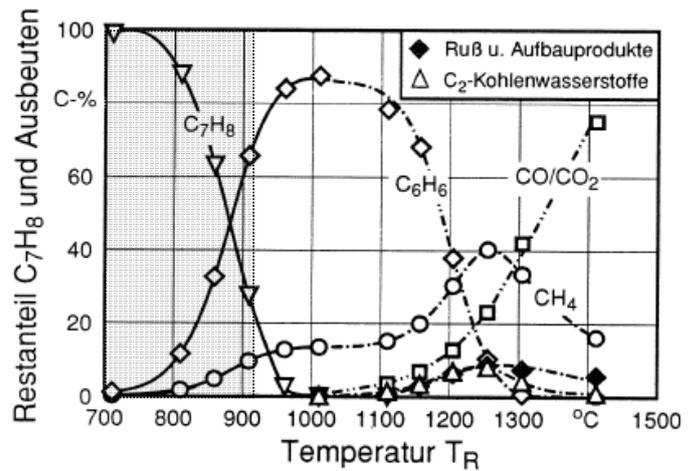
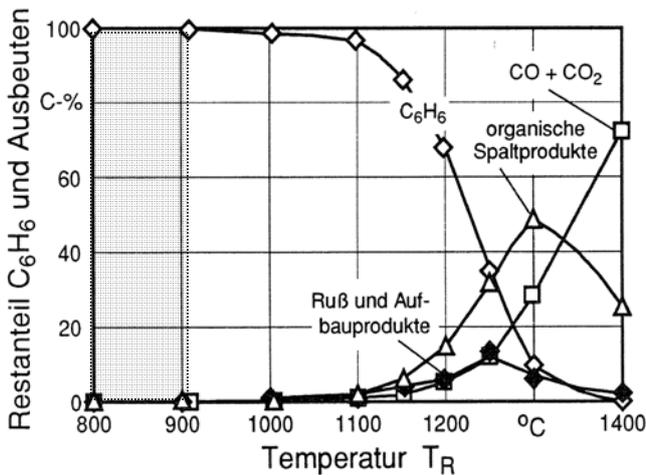


Abbildung 4.3: Thermische Spaltung von Benzol und Toluol ($p_{ges} = 1,6 \text{ bar}$, Verweilzeit $\square(1100^\circ\text{C}) = 0,5/1 \text{ s}$ Gaszusammensetzung y_i (Vol.-%, feucht): 40% H_2 , 20% H_2O , 0,6% $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_7\text{H}_8$, Rest N_2)

Die Experimente begleitend wurden die homogenen Gasphasenreaktionen mit Hilfe des CHEMKIN[®] - Softwarepakets, das auf elementaren Ein-Schrittreaktionen basiert, modelliert. Das mit Hilfe der Messdaten validierte Modell ermöglicht es, die homogenen Gasphasenreaktionen der Kohlenwasserstoffkomponenten hinsichtlich ihrer Umsetzung und der Produktverteilung vorherzusagen. Das CHEMKIN[®]-CFD Modul ermöglicht es, die detaillierten homogenen Gasphasenreaktionen und die heterogenen Reaktionen an der Anodenoberfläche mit einer 3D Strömungsmechanik zu kombinieren. Jedoch muss der detaillierte Mechanismus soweit reduziert werden, dass er in die „computational fluid dynamics“ (CFD) Software importiert werden kann. Anhand einer Sensitivitätsanalyse und einer „rate of production“ (ROP) Analyse wurde in dieser Arbeit der detaillierte Mechanismus von ursprünglich 3457 auf bis zu einige elementaren Reaktionen radikal reduziert.

4.1.2 Untersuchung zur Kohlenstoffbildung und Kohlenstoffablagerung

Prozesse der Kohlenstoffbildung

Desaktivierung des metallischen Katalysators durch Kohlenstoffablagerung stellt ein unausweichliches Problem bei Dampfreformierung, Methanisierung und anderen katalytischen Prozessen dar. Die Ablagerungen können generell die Oberfläche und die Poren des Katalysators und dadurch den Zugang zum Katalysator blockieren oder im schlimmsten Fall die Katalysatorstruktur mechanisch zerstören. Da unter ungünstigen Bedingungen die Desaktivierung bzw. strukturelle Zerstörung des Katalysators sehr schnell passieren kann, ist es technisch und wirtschaftlich bedeutsam, diesen Effekt zu verstehen und geeignete Maßnahmen dagegen zu ergreifen. Seit mehreren Dekaden wird die Kohlenstoffbildung bei katalytischen Prozessen, nicht katalytischen Gasphasenreaktionen und Verbrennungsprozessen untersucht. Der Kohlenstoffbildungsprozess ist hoch komplex und wird üblicherweise anhand eines Pseudo-Arrhenius Diagramms (*Abbildung 4.4*) erklärt, worin vier Mechanismen unterschieden werden [10].

Kohlenstoffbildung bei niedrigen Temperaturen ($< \text{ca. } 500^\circ\text{C}$)

In diesem Bereich steigt die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung mit steigender Temperatur. In der Literatur [11-12] wird der Kohlenstoffbildungsprozess wie folgt beschrieben. Die kohlenstoffhaltigen Verbindungen adsorbieren an der Nickeloberfläche und dissoziieren zugleich zu Kohlenstoffatomen oder Kohlenstoffatomgruppen, welche sich zunächst im Nickelpartikel auflösen und anschließend in ihm an den Träger diffundieren. Auf der Rückseite des Nickelpartikels lagert der Kohlenstoff sich ab. Es entsteht eine Kohlenstofffaser (whisker), auf deren Spitze das Metall sitzt. Dabei bildet sich faserartiger Koks. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint bei Olefinen und bei Acetylen die Diffusion des Kohlenstoffs im Nickel zu sein, da die Aktivierungsenergie (ca. 126 kJ/mol) der Kohlenstoff-

bildung mit der für die Diffusion von Kohlenstoff in Nickel veröffentlichten (ca.138 kJ/mol) gut übereinstimmt [13]. Hingegen sind die Oberflächenreaktionen geschwindigkeitskontrollierend bei Paraffinen und leichten Aromaten [10].

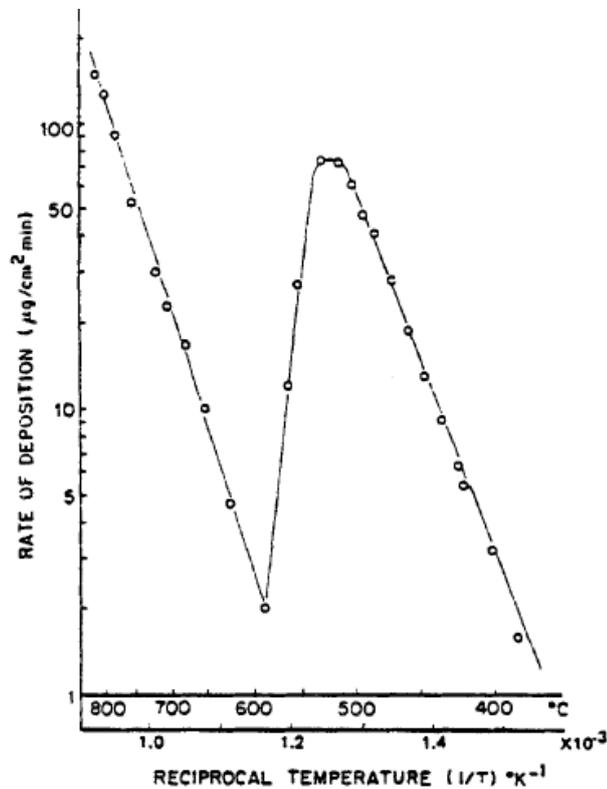


Abbildung 4.4 Kohlenstoffbildung von Buten auf Nickelfolie [10] ($p_{C_4H_8} = 13,33 \text{ kPa}$, $p_{H_2} = 3,33 \text{ kPa}$)

Reaktionen, die zur Aufkohlung an der Katalysatoroberfläche führen, sind

die Boudouard-Reaktion,



die katalytische Crack-Reaktion,



und die für „metal dusting“ verantwortliche Reaktion.



Kohlenstoffbildung bei intermediären Temperaturen (ca. 550°C - 650°C)

In diesem Temperaturbereich sinkt die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung mit steigender Temperatur, und sie hängt von der Konzentration der Reaktanden in der Gasphase ab. Die negative effektive Aktivierungsenergie (Abbildung 4.4) weist auf den Einfluss der Adsorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt hin (Gl. 2.4) [14 -15].

$$E_{A, \text{effektiv}} = E_{A, \text{Reaktion}} - \sum \Delta H_{\text{Adsorption}} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Bei diesem Mechanismus wird der Katalysatorpartikel in einen Kohlenstofffilm eingekapselt. Die aktive Oberfläche kann zunächst nur noch teilweise und nach längerer Zeit vollständig nicht mehr genutzt werden. Deshalb sinkt die Aktivität des Katalysators.

Kohlenstoffbildung bei hohen Temperaturen (> ca. 650°C)

Bei der Kohlenstoffbildung bei hohen Temperaturen laufen sowohl die katalytische Dampfreformierung als auch die nicht katalytische Gasphasenreaktionen simultan und miteinander gekoppelt ab. Die Untersuchungen zur Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen am Nickelkatalysator zeigen, dass in diesem Temperaturbereich die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung wieder steigt mit zunehmender Temperatur (Abbildung 4.4). Dies lässt sich vermutlich auf die homogenen Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen zurückführen. Die experimentellen Ergebnisse, wonach die Aktivierungsenergie der Kohlenstoffbildung bei Dampfreformierung von Acetylen und von Olefinen mit der der Gasphasenreaktion der ungesättigten Moleküle gut übereinstimmt, unterstützen diese Vermutung [13], [15]. Im Gegensatz dazu spielt die homogene Gasphasenreaktionen bei Methan und bei Benzol nur eine untergeordnete Rolle, da unterhalb 1000°C beide thermisch stabil sind (siehe Kap. 2.2.1: homogene Gasphasenreaktion). Die Kinetik der Kohlenstoffbildung bei Dampfreformierung von Hexan und Ethan im hohen Temperaturbereich ergibt sich aus dem Zusammenwirken von homogenen und heterogenen Reaktionen [16]. Bei der Kohlenstoffbildung in der Gasphase stellen Aromaten Zwischenprodukte dar, die durch Trimerisation und andere Reaktionen, die Ethin beinhalten, entstehen. Ausgehend von einfachen Aromaten entstehen zunächst durch Wasserstoffabstraktion und Acetylenaddition (HACA) polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die dann weiter zu hochmolekularen PAK wachsen. Schließlich werden durch Dehydrierungsreaktionen der hochmolekularen PAK Rußpartikel gebildet. Allgemein anerkannt ist die diesbezügliche Modellvorstellung von Franklach et al. (Abbildung 4.5) [17].

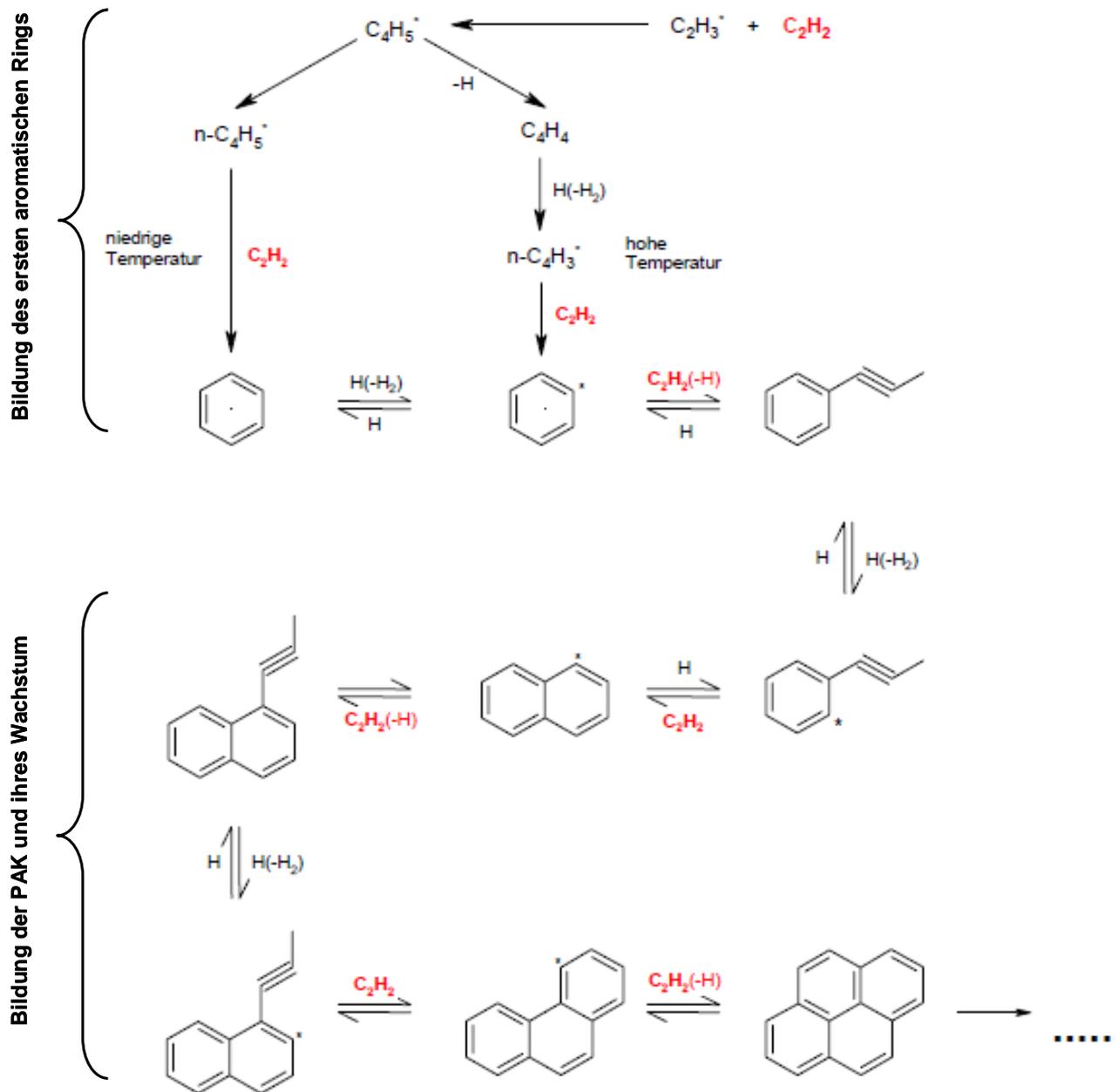


Abbildung 4.5 Mechanismus zur Bildung der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Gasphase nach Franklach [17]

Oberflächenkohlenstoffbildung durch freie Radikalreaktion

Dieser Mechanismus beruht auf Reaktionen von Acetylen, anderen Olefinen und freien Radikalen wie Methyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Benzylradikalen, die mit den freien Radikalen auf der Koksoberfläche reagieren. Acetylen reagiert mit Oberflächenradikalen und bildet aromatische Ringe [18]. Dehydrierung und Addition führen zu weiterer Koks- und Radikalbildung [19]. Dieser Mechanismus tritt bevorzugt bei höheren Temperaturen auf.

Durch eine Zusammenfassung der oben vorgestellten Mechanismen der Kohlenstoffbildung werden die wichtigen Merkmale und ihre Wirkungen veranschaulicht (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Die Mechanismen der Kohlenstoffbildung

Mechanismen	Katalytische Prozesse	Katalytische Prozesse	Heterogene und Homogene Prozesse	Freie Radikalreaktion
Merkmale	-Nickelkarbid ($\leq 350^\circ\text{C}$) -Diffusion von C durch Nickelpartikel -Keimbildung und Wachstum	-Langsame Polymerisation von C_nH_m -Radikalen auf Nickeloberfläche -Bildung einkapselnder Filme von Kohlenstoff	-Thermisches Cracken von Kohlenwasserstoff -Bildung von PAK -Bildung einkapselnder Filme von PAK	-Thermisches Cracken von Kohlenwasserstoff -freie Radikalreaktion -Kondensation der Aufbauprodukte und Bildung teerartiger Ablagerung
Wirkungen	-Keine Desaktivierung der Nickeloberfläche -Beschädigung der Mikrostruktur	-Desaktivierung der Nickeloberfläche -Blockierung der Poren des Nickelpartikels -Druckverlustzunahme	-Desaktivierung der Nickeloberfläche -Blockierung der Poren des Nickelpartikels -Druckverlustzunahme	-Desaktivierung der Nickeloberfläche -Blockierung der Poren des Nickelpartikels -Druckverlustzunahme
Temperatur	$> 550^\circ\text{C}$	$550 - 650^\circ\text{C}$	$> 650^\circ\text{C}$	$> \text{ca. } 1000^\circ\text{C}$

Kohlenstoffbildung bei interner Dampfreformierung in der SOFC

Wird die SOFC mit kohlenwasserstoffhaltigem Rohgas, z. B. Produktgas G, betrieben, findet neben Reformierungsreaktionen auch unerwünschte Kohlenstoffbildung in der SOFC statt. Hierbei handelt es sich um die Umsetzung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Permanentgasen (H_2 , CO und CO_2) an der SOFC-Anode (Nickel-Katalysator getragen durch ein Anodensubstrat aus mit 8 mol% Y_2O_3 stabilisiertem Zirkonoxid). Generell können die gewonnenen Erkenntnisse der Untersuchungen zu Kohlenstoffablagerungen auf Nickelkatalysatoren bei der Dampfreformierung auch auf die Vorgänge im Anodenraum der SOFC angewandt werden. Jedoch machen es die komplexe Gaszusammensetzung und die hohe Betriebstemperatur unmöglich, eine allgemeine Aussage über die in der SOFC ablaufenden Prozesse der Kohlenstoffbildung zu treffen. Deshalb ist es sinnvoll, die Kohlenstoffbildung für definierte Brenngase separat zu betrachten. Aus der Literatur ist bekannt, dass generell die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung bei Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen am Nickelkatalysator in folgender Reihenfolge zunimmt [10]:

Paraffin < Olefine < Acetylen.

Wenn Kohlenstoffbildung in einem wasserstoffreichen Gemisch aus CH_4 , CO und H_2 stattfindet, sind die gebildeten Kohlenstoffe meistens faserartig. Betrachtet man die Kohlenstoffbildung aus reinem CO , erhält man jedoch eher einkapselnde Kohlenstoffe. Die Untersuchungen von Nolan et al. [20] zeigen, dass die Anwesenheit von Wasserstoff für das Wachstum der Kohlenstoffäden notwendig ist. Außerdem verhindert Wasserstoff die Einkapselung des Nickelpartikels durch die Kohlenstoffablagerung, weil Wasserstoff wahrscheinlicher mit den kohlenstoffbildenden Zwischenprodukten reagiert als mit dem Kohlenstoff selbst [21].

Möglichkeit zur Unterdrückung der Kohlenstoffbildung

Die bekannt gewordenen Untersuchungen über Möglichkeiten zur Verhinderung der Kohlenstoffablagerung beim SOFC-Betrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngas lassen sich generell in brennstoff- und brennstoffzellseitige unterteilen.

Brennstoffseite:

1. Auswahl der Brennstoffe mit niedriger Neigung zur Kohlenstoffbildung
2. Konditionierung der Rohbrenngase durch externen Aufbereitungsschritt (Dampfreformierung oder Partielle Oxidation oder Autotherme Reformierung)

Zellenseite:

1. Optimierung der Betriebsbedingungen: Temperatur und Wasserdampfanteil ¹ (siehe die experimentellen Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung)
2. Einsatz neuer Anodenmaterialien: Kupfer basierte Cermet- (Cu-Ce-YSZ) [22] oder Keramik-Anode Rh/Ni-CGO ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) [23]
3. Eine weitere Möglichkeit, der Kohlenstoffbildung auf der Anode entgegenzuwirken, ist das Anlegen einer elektrischen Last. Dadurch wird der Kohlenstoff mit Sauerstoffionen elektrochemisch umgesetzt [24].

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Suche nach einer Brenngaszusammensetzung und der dafür geeigneten Betriebsbedingung, bei denen keine Kohlenstoffbildung stattfindet. Die Brenngaszusammensetzung soll soweit wie möglich das Produktgas G repräsentieren.

Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung und Experimente

Den Experimenten vorausgegangen sind thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen mit der Software Aspen Plus®. Hierbei wird nach der Methode der Minimierung der freien Enthalpie die Gleichgewichtszusammensetzung des Produktgases als Funktion der Temperatur und der Eduktgaszusammensetzung berechnet. Durch Variation der Betriebstemperatur und des Wasserdampfanteils sollen die Betriebsbedingungen ermittelt werden, unter denen vom thermodynamischen Gleichgewicht her keine Aufkohlung stattfindet. Der gebildete Kohlenstoff wird dabei thermodynamisch als Graphit behandelt. Die thermodynamische Gleichgewichtsberechnung mit dem Modellgas zeigt, dass die Rußausbeute generell sinkt mit zunehmenden Temperaturen und Wasserdampfanteilen. Schon ab ca. 650°C bildet sich thermodynamisch kein Kohlenstoff mehr obwohl der Wasserdampfanteil im Modellgas nur bei 5,3% liegt (*Abbildung 4.6*). Des Weiteren ist aus der Gleichgewichtsproduktverteilung zu erkennen, dass eine maximale Ausbeute von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, welche sich als Brennstoffe für die SOFC gut eignen, erreicht wird, wenn die Temperatur über 750°C liegt (*Abbildung*

4.7). Demnach sollte es keine Kohlenstoffbildung geben, wenn die SOFC mit Produktgas G im höheren Temperaturbereich zwischen 650°C und 850°C und bei einem ausreichenden Wasserdampfanteil betrieben wird. Allerdings ist aus der Literatur bekannt, dass die Kohlenstoffentstehung während der Dampfreformierung der Kohlenwasserstoffe am Nickel basierten Katalysator kinetikkontrolliert ist. Um das diesbezügliche Systemverhalten der SOFC zu überprüfen, wurden experimentellen Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung an einem Einzelzellteststand (Aufbau siehe Jahresbericht 2007 [6]) mit Produktgas G und mit allen Modellgasen durchgeführt. Hierbei wurden Zellen vom Forschungszentrum Jülich (FZJ) verwendet. Deren technische Daten sind auch im Jahresbericht 2008 zu finden.

1. Da in den Modellgasen mehrere kohlenstoffhaltige Gase, die nicht unbedingt zur Kohlenstoffbildung beitragen, enthalten sind, ist eine eindeutige und sinnvolle Definition eines „S/C-Verhältnis“ unmöglich. Man verzichtet hierbei auf diesen Begriff und verwendet den Wasserdampfanteil.

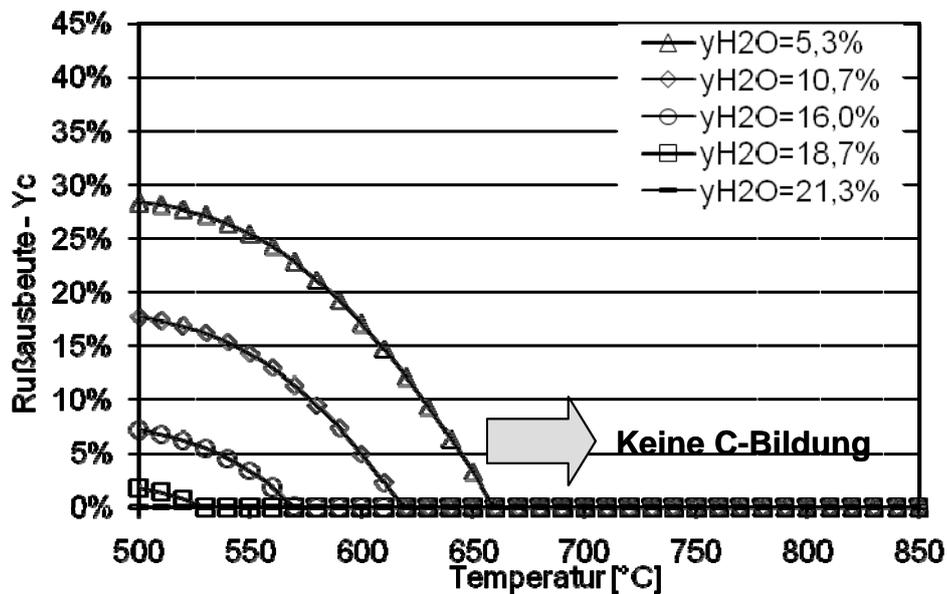


Abbildung 4.6 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung für das Modellgas bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen

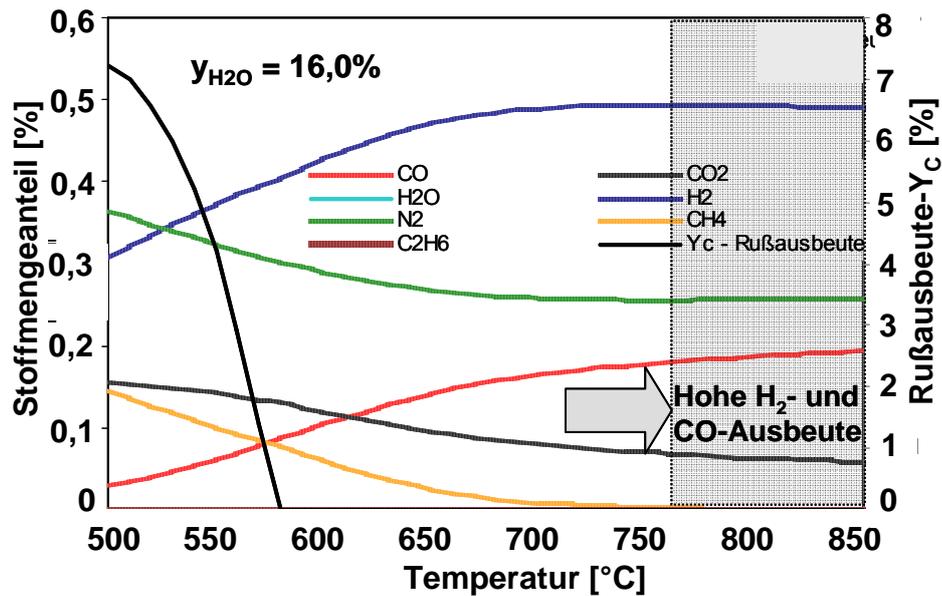


Abbildung 4.7 Thermodynamisch berechnete Produktgasverteilung des Modellgases bei unterschiedlichen Temperaturen (Wasserdampfanteil $y_{H_2O} : 16,0\%$)

Die Kohlenstoffmenge wird durch ein im IWE entwickeltes dreiphasiges Vergasungsverfahren ermittelt. Bei den Versuchen läuft zuerst die Aufkohlungsphase ab. Dazu wird die Anode entweder 2 Stunden mit Produktgas G oder 6 Stunden mit einem Modellgas beaufschlagt. Es kommt zu Kohlenstoffablagerungen an der Anode. Danach folgt die Spülphase, in der durch dreiminütiges Spülen mit einem Gasgemisch aus 5% Wasserstoff in Stickstoff die Aufkohlungs- von der Vergasungsphase getrennt werden. In der letzten, der Vergasungsphase wird der Kohlenstoff mit einem Gas, bestehend aus 20% H_2O in Wasserstoff vergast (Abbildung 2.15, Jahresbericht 2008).

Versuche mit Produktgas G

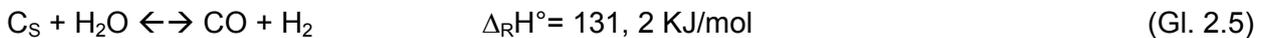
Für die Versuche mit Produktgas G wurde ein Parameterbereich für die Temperatur zwischen $650^\circ C$ bis $850^\circ C$ und für den Wasserdampfanteil zwischen 8,4% bis 25,2% anvisiert (Tabelle 4.2). Allerdings konnten die Versuche unter den ungünstigsten Bedingungen, $T = 650^\circ C$ und $y_{H_2O} = 8,4\% - 16,8\%$, wegen starker Kohlenstoffbildung nicht durchgeführt werden.

Tabelle 4.2: Die durchgeführten Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Produktgas G

konstante Größe:					
p=1bar, $V_{\phi N}=800$ mln/min, $V_{\text{Produktgas G}} = 50$ %. Rest N ₂ (Produktgas G-Zusammensetzung siehe Abb. 4.1)					
varierte Größe:					
Versuchsmatrix	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C
y _{H₂O} =25,2 mol%	VR1_1.1	VR1_1.2	VR1_1.3	VR1_1.4	VR1_1.5
y _{H₂O} =21,2 mol%	VR1_2.1	VR1_2.2	VR1_2.3	VR1_2.4	VR1_2.5
y _{H₂O} =16,8 mol%	n. d.	VR1_3.2	VR1_3.3	VR1_3.4	VR1_3.5
y _{H₂O} =12,2 mol%	n. d.	VR1_4,2	VR1_4,3	VR1_4,4	VR1_4,5
y _{H₂O} =8,41 mol%	n. d.	VR1_5,2	VR1_5,3	VR1_5,4	VR1_5,5

n. d.: Versuche wurden nicht durchgeführt wegen starker Kohlenstoffablagerung

Tendenziell zeigen die experimentellen Untersuchungen eine ähnliche Abhängigkeit der Rußausbeute von der Betriebstemperatur bzw. vom Wasserdampfanteil wie die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen. D.h., die Rußausbeute wird geringer mit steigender Temperatur bzw. steigendem Wasserdampfgehalt. Wird mehr Wasserdampf dem Brenngas zugemischt, sinkt die netto Akkumulation der gebildeten Kohlenstoffe durch die simultan ablaufende Vergasung der primären Kohlenstoffe mit Wasserdampf (Gl. 2.5). Solange die Nickelkatalysatoroberfläche noch frei ist, wird die Vergasung auch katalysiert.



In dem Betriebsfeld (Temperatur von 650°C bis 850°C und Wasserdampfanteil größer als 5,3%), für das die Thermodynamik keine Kohlenstoffentstehung vorhersagt, bildet sich jedoch immer noch Kohlenstoff. Auffällig ist die starke Auswirkung der Betriebstemperatur bei niedrigen Wasserdampfanteilen. Ein gleicher Effekt ist auch bei der Variation des Wasserdampfanteils bei niedriger Temperatur zu beobachten (Abbildung 4.8)

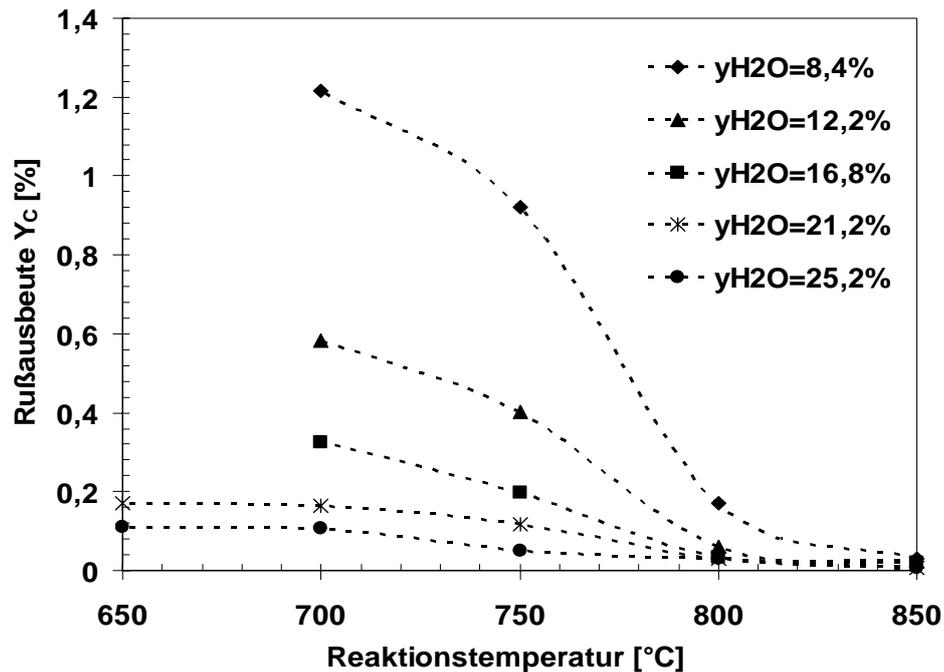


Abbildung 4.8 Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung mit Produktgas G (Produktgas aus hydrothermaler Vergasung von Glycerin) bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen

Aus *Abbildung 4.8* ist zusätzlich zu erkennen, dass die Rußausbeute deutlich minimiert wird, wenn der Wasserdampfanteil bzw. die Betriebstemperatur weiter steigen. Daraus stellt sich die Frage, ob die Möglichkeit besteht, durch weitere Erhöhung des Wasserdampfanteils bzw. der Temperatur die SOFC komplett kohlenstofffrei zu betreiben. Um diese Frage zu beantworten, wurde der Wasserdampfanteil bei den Versuchen mit Produktgas G von 25% auf bis zu 50% erhöht (Tabelle 4.3). Die Temperatur wurde jedoch nicht weiter erhöht, um das Material zu schonen. Bei dieser Betriebsweise muss mit einer abnehmenden Leistungsdicht der SOFC gerechnet werden, da die Zellespannung durch den Verdünnungseffekt deutlich sinkt.

Tabelle 4.3: Erweiterung der Versuche mit Produktgas G (Wasserdampfanteil $y_{H_2O} = 30\% - 50\%$)

konstante Größe:					
p=1bar, $V_{\phi N_2}=800$ ml/min, $y_{\text{Produktgas G}} = 50\%$, Rest N_2 (Produktgas G-Zusammensetzung siehe Abb. 2.1)					
variierte Größe:					
T=850°C	$y_{H_2O} = 30$ mol%	$y_{H_2O} = 35$ mol%	$y_{H_2O} = 40$ mol%	$y_{H_2O} = 45$ mol%	$y_{H_2O} = 50$ mol%

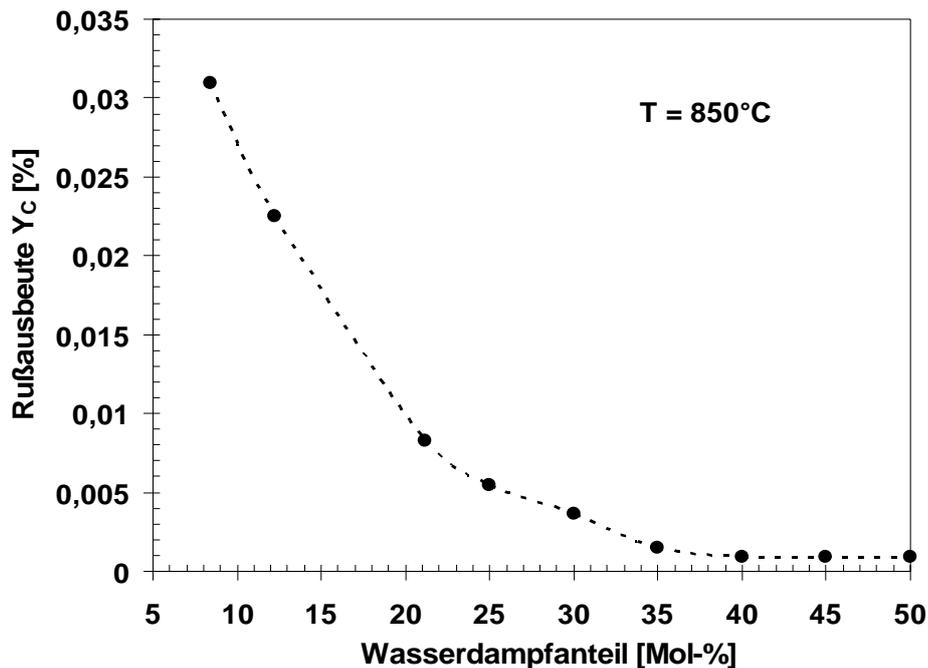


Abbildung 4.9 Untersuchungen zur Minimierung der Kohlenstoffbildung mit Produktgas G (Produktgas aus hydrothormaler Vergasung von Glycerin) durch Erhöhung des Wasserdampfanteils

Abbildung 2.9 zeigt, dass die Kohlenstoffentstehung durch Erhöhung des Wasserdampfanteils bis zu 25% sehr stark unterdrückt werden kann. Von 25% bis 35% wird die positive Wirkung des Wasserdampfanteils deutlich schwächer, und über 35 % ändert sich die Rußausbeute kaum mehr. Ein absolut kohlenstofffreier SOFC-Betrieb mit Produktgas G scheint auf diesem Weg nicht erreichbar.

Versuche mit verschiedenen Modellgasen

Um die einzelnen Kohlenwasserstoffe, die im Produktgas G enthalten sind, bezüglich ihrer Kohlenstoffbildungsneigung separat betrachten zu können, wurde die Kohlenstoffentstehung bei verschiedenen Modellgasen systematisch untersucht. Hierbei wurde die Betriebstemperatur ebenfalls von 650°C bis 850°C variiert, während der Wasserdampfanteil bei 25% konstant gehalten wurde. Ein höherer Wasserdampfanteil wurde aufgrund des oben geschilderten Befunds nicht mehr angestrebt, da dadurch die Rußausbeute nicht mehr deutlich sinkt sondern nur die Zellspannung herabgesetzt wird.

Zur Untersuchung der Kohlenstoffbildung bei interner Reformierung von Ethan an der SOFC wurde vergleichend die Kohlenstoffbildung mit zwei Gasen, die sich ausschließlich in ihrer Ethankonzentration (Tabelle 2.3 und 2.4 Jahresbericht 2008) unterscheiden, untersucht. Liegt im Modellgas 0 kein Ethan vor, sinkt die Rußausbeute deutlich, und ab 700°C wird gar kein Ruß mehr gebildet. Dieses Ergebnis stimmt tendenziell gut mit der thermodynamischen Berechnung überein (Abbildung 2.5, Jahresbericht 2007, [6]). Ist Ethan im Modellgas 0 enthalten, tritt für alle Wasserdampfanteile ein Minimum der Rußausbeute bei einer Temperatur von ca. 750°C auf. Dies deutet auf das Wirken von

zwei konkurrierenden Mechanismen hin. Oberhalb 750°C wird Ethan homogen umgesetzt zu Ethen, das eine viel höhere Neigung zur Kohlenstoffbildung während der Dampfreformierung als Ethan selbst zeigt [11]. Deshalb steigt die Rußausbeute schnell an mit zunehmenden Temperaturen. Unterhalb 750°C spielt die homogene Umsetzung keine Rolle mehr, sondern es gewinnt die Boudouard-Reaktion immer mehr an Bedeutung. Aus diesem Grund steigt die Rußausbeute von dort aus mit abnehmenden Temperaturen ebenfalls an. Beim Wasserdampfanteil von 25% ist die Rußausbeute des Modellgases 0 im betrachteten Temperaturbereich (650°C-850°C) jedoch recht klein und liegt lediglich im Bereich von ein paar hundert ppm.

Gleichartige Versuche wurden mit den Modellgasen 1 und 2 durchgeführt. Die Parametervariationen insgesamt sind in den Tabelle 4.4 und 2.5 zusammengestellt.

Tabelle 4.4: Parameter der Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Modellgas 1

konstante Größe:					
$p=1\text{bar}$, $V_{\phi N}=800\text{ mln/min}$, $y_{H_2}=29,1\text{mol\%}$, $y_{CO}=3,7\text{mol\%}$, $y_{CO_2}=11,9\text{mol\%}$, $y_{CH_4}=4,8\text{mol\%}$, $y_{C_3H_8}=0,8\text{mol\%}$, $y_{H_2O}=25\text{ mol\%}$, Rest N_2					
variierte Größe:					
T= 650°C	T=700°C	T=775°C	T=825°C	T=850°C	T=900°C

Tabelle 4.5: Parameter der Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Modellgas 2

konstante Größe:					
$p=1\text{bar}$, $V_{\phi N}=800\text{ mln/min}$, $y_{H_2}=29,1\text{mol\%}$, $y_{CO}=3,7\text{mol\%}$, $y_{CO_2}=11,9\text{mol\%}$, $y_{CH_4}=4,8\text{mol\%}$, $y_{C_4H_{10}}=0,2\text{mol\%}$, $y_{H_2O}=25\text{ mol\%}$, Rest N_2					
variierte Größe:					
T= 650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C	T=900°C

Die mit Modellgas 1 und mit Modellgas 2 erhaltenen Rußausbeuten (Abbildung 4.10) zeigen eine deutliche quantitative Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht (Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12). Qualitativ ist hingegen der Temperatureinfluss gleich. Im Vergleich zum Modellgas 0 ist die Rußausbeute deutlich größer, und das Minimum ist nicht zu erkennen.

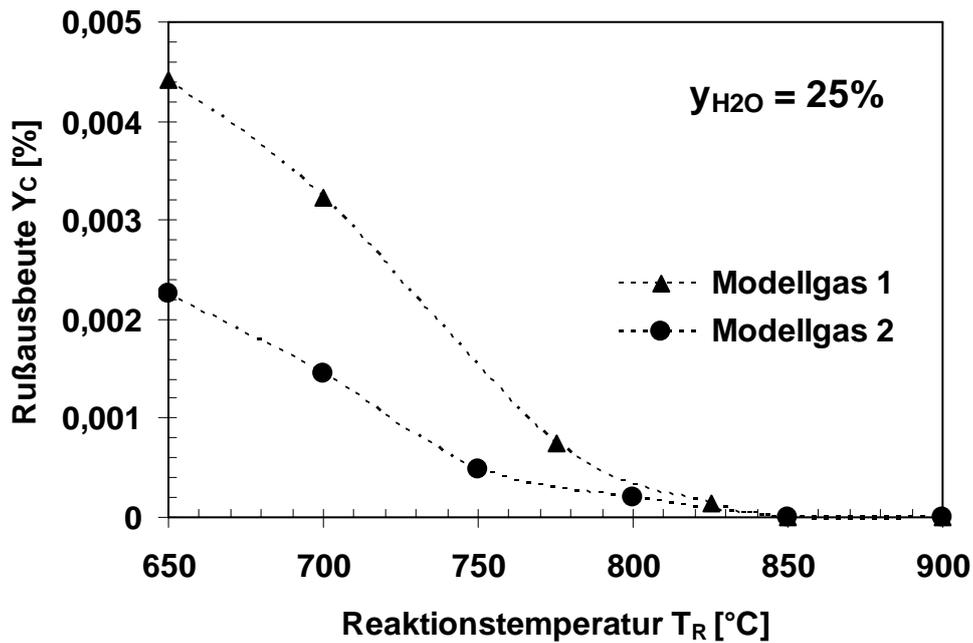


Abbildung 4.10: Kohlenstoffbildung bei Modellgas 1 und bei Modellgas 2 bei 25% Wasserdampfanteil (Gaszusammensetzung und Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2.4 und Tabelle 2.5)

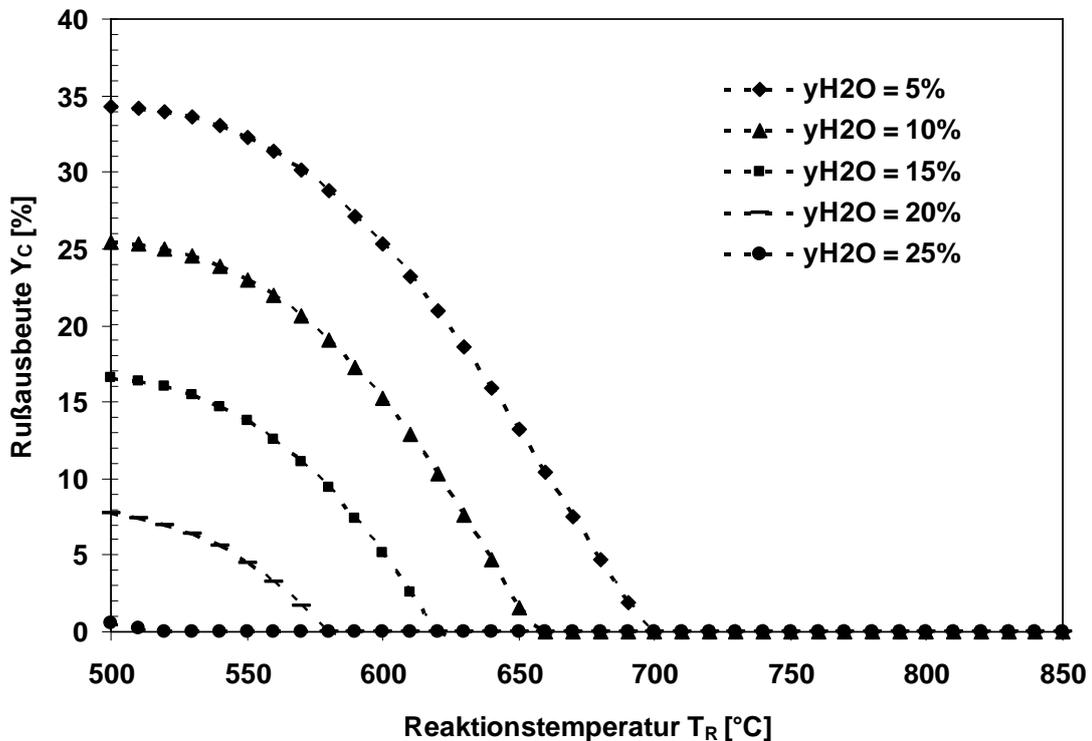


Abbildung 4.11: Rußausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht für das Modellgas 1 bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen

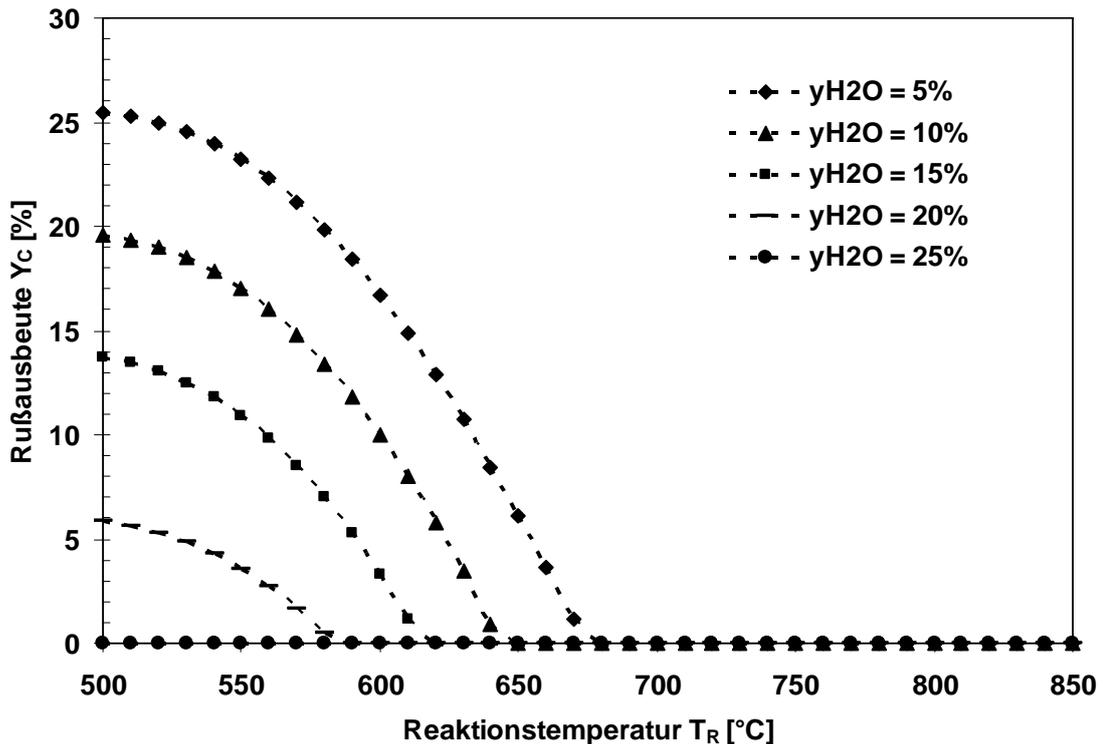


Abbildung 4.12: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung für das Modellgas 2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen

Um einen möglichen Einfluss der gemeinsamen Pyrolyse von Ethan und Propan auf die Kohlenstoffbildung zu untersuchen, wurden dem Modellgas 0 zusätzlich 0,8% Propan zugemischt (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Die durchgeführten Versuche zur Kohlenstoffbildung mit Ethan und Propan

konstante Größe:					
$p=1\text{bar}$, $V_{\phi N}=800\text{ ml/min}$, $y_{H_2}=29,1\text{mol}\%$, $y_{CO}=3,7\text{mol}\%$, $y_{CO_2}=11,9\text{mol}\%$, $y_{CH_4}=4,8\text{mol}\%$, $y_{C_2H_6}=0,6\%$, $y_{C_3H_8}=0,8\text{mol}\%$, $y_{H_2O}=25\text{ mol}\%$, Rest N_2					
varierte Größe:					
$T=650^\circ\text{C}$	$T=700^\circ\text{C}$	$T=750^\circ\text{C}$	$T=800^\circ\text{C}$	$T=850^\circ\text{C}$	$T=900^\circ\text{C}$

Auffällig ist bei den Ergebnissen der mit einem Gas dieser Zusammensetzung durchgeführten Versuche, dass die Rußausbeute um ca. den Faktor 50 größer ist als die vom Modellgas 0. Die Zumischung von 0,8% Propan hat die Kohlenstoffbildung verstärkt. Es scheint, dass die Kohlenstoffentstehungsvorgänge durch Propan dominiert zu werden (Abbildung 4.13).

Um den Einfluss des Propans auf die Kohlenstoffentstehung näher zu betrachten, wurde bei weiteren Versuchen der Propananteil schrittweise reduziert (Tabelle 4.7).

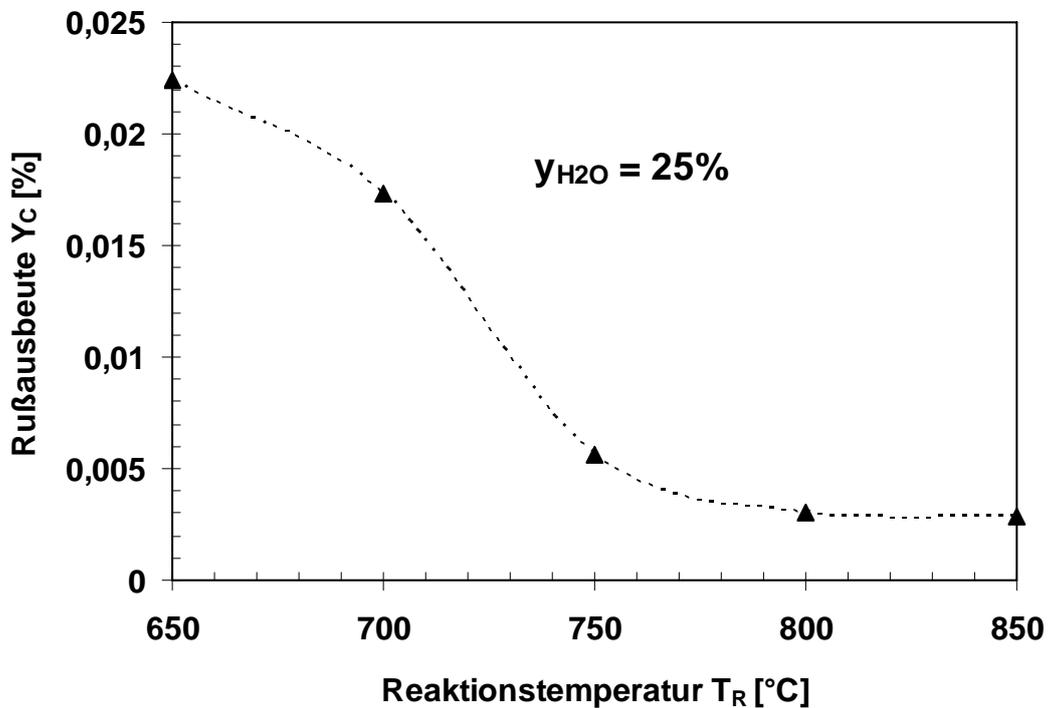


Abbildung 4.13: Zusammenwirkung von Ethan und Propan auf die Kohlenstoffbildung bei 25% Wasserdampfanteilen (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 4.7)

Nach dem Mechanismus der Kohlenstoffbildung im Temperaturbereich oberhalb 650°C, spielt hierbei die Boudouard- bzw. „metal dusting“ Reaktion (Gl. 2.1 und Gl. 2.3) eine untergeordnete Rolle, sondern sind die Oberflächenreaktion wie katalytische Craken (Gl. 2.2) und möglicherweise auch die Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen wie Ethan und Propan für die Kohlenstoffbildung maßgebend. Außerdem bei den Alkanen verweist Propan eine deutlich höherer Neigung zu Kohlenstoffbildung sowohl bei der katalytischen Dampfreformierung als auch bei den nichtkatalytischen Gasphasenreaktionen [25]. Die vernachlässigbare Kohlenstoffbildung aus CO und CH₄ ab 650°C und 21,2% Wasserdampfanteil (Jahresbericht 2008) unterstützt auch die Aussage, dass Ethan und insbesondere Propan hauptsächlich für die Kohlenstoffbildung verantwortlich sind.

Tabelle 4.7: Variation des Propananteils zur Untersuchung seines Einflusses auf die Kohlenstoffbildung

konstante Größe:					
$p=1\text{bar}$, $T=850^\circ\text{C}$, $V_{\phi_N}=800\text{ ml/min}$, $y_{\text{H}_2}=29,1\text{mol}\%$, $y_{\text{CO}}=3,7\text{mol}\%$, $y_{\text{CO}_2}=11,9\text{mol}\%$, $y_{\text{CH}_4}=4,8\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_2\text{H}_6}=0,6\%$, $y_{\text{H}_2\text{O}}=25\text{ mol}\%$, Rest N_2					
varierte Größe:					
$y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,8\text{mol}\%$	$y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,4\text{mol}\%$	$y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{mol}\%$	$y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,1\text{mol}\%$	$y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,05\text{mol}\%$	$y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0\text{mol}\%$

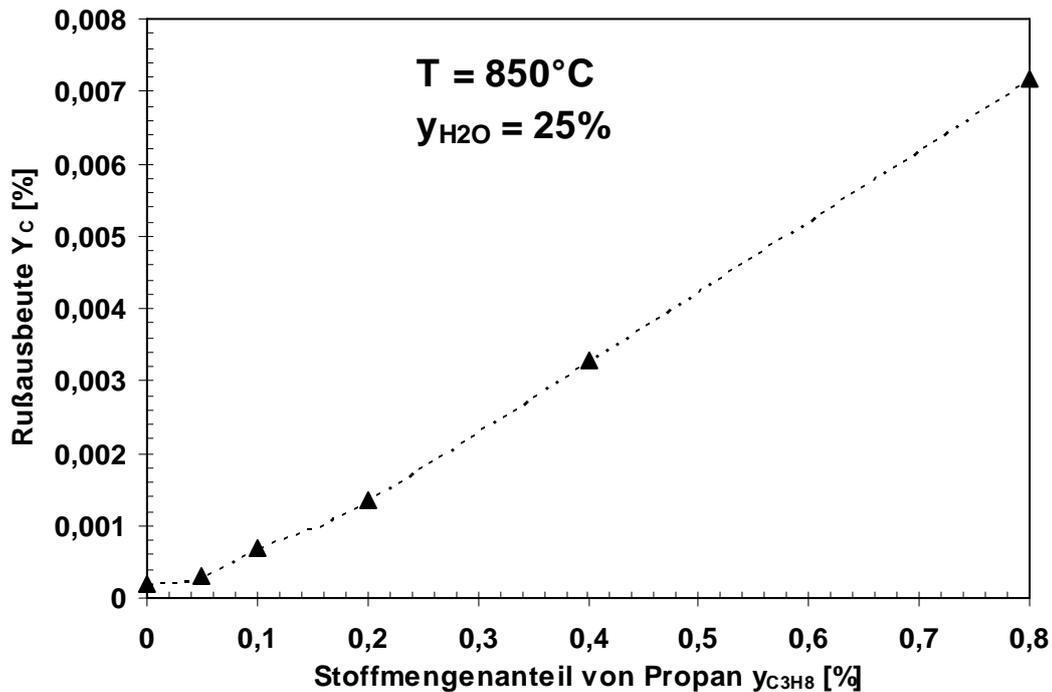


Abbildung 4.14: Einfluss des Propananteils auf die Kohlenstoffbildung bei $T=850^\circ\text{C}$ und einem Wasserdampfanteil von 25 %

Aus Abbildung 4.14 ist zu erkennen, dass der Propananteil die Kohlenstoffbildung nach einem kleinen Induktionsvorgang (unterhalb 0,1%) linear verstärkt. (Einen ähnlichen linearen Zusammenhang haben auch Timmermann et al. [26] für Acetylen gefunden.) Die ermittelte Kohlenstoffausbeute unter dieser Bedingung ist so gering (ein paar hundert ppm) dass es nicht mehr ausreichend ist mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verfahren zur Bestimmung der Kohlenstoffmenge vernünftige Aussage zu treffen. Deshalb wurde die weiteren Versuche mit dem Ethananteil weniger als 0,6% aufgegeben. Stattdessen wurde ein Langzeitversuch durchgeführt (Abbildung 4.15). Während einer Langzeitmessung mit Modellgas 0 bei 850°C und 25% Wasserdampfanteil machte sich die Ungenauigkeit der Rußbestimmung bemerkbar. Die Rußausbeute nicht eindeutig steigt sondern schwankt mit der Betriebszeit. Dennoch ist mit einer deutlichen Erhöhung der Rußausbeute innerhalb 30 Stunden nicht zu rechnen.

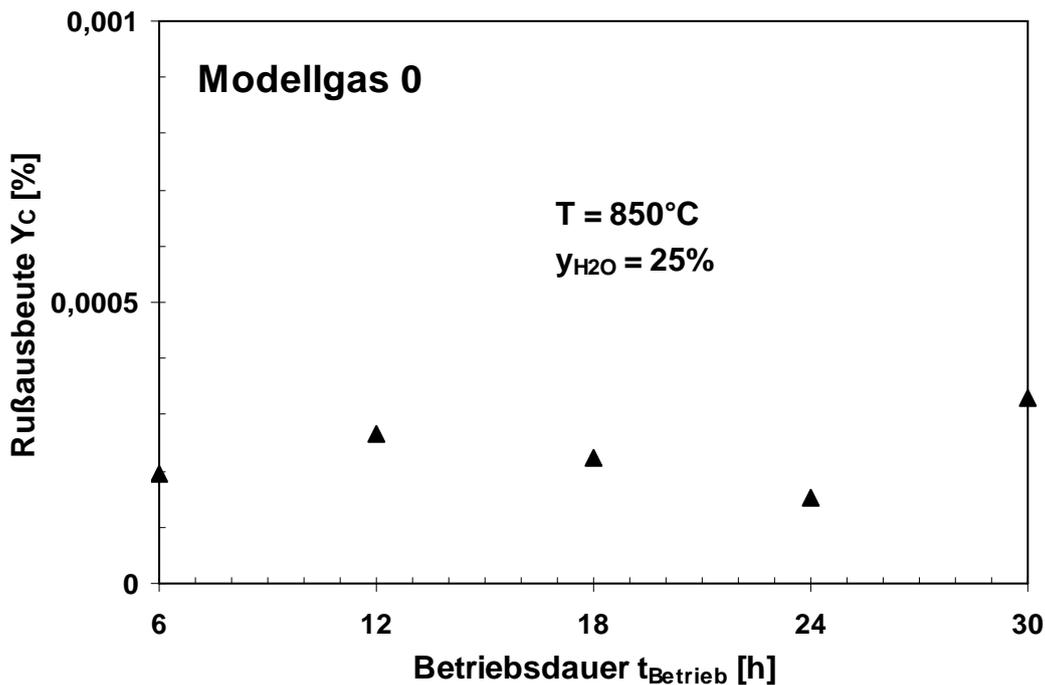


Abbildung 4.15: Rußausbeute im Langzeitversuch mit Modellgas 0 bei 850°C und 25% Wasserdampfanteil

4.2 Zusammenfassung und Ausblick

4.2.1 Zusammenfassung

Die an einem Einzelzellteststand durchgeführten Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Rohgas aus der hydrothermalen Vergasung von Glycerin, welches vom Forschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung gestellt wurde, haben gezeigt, dass ein kohlenstofffreier Betrieb unter typischen SOFC Betriebsbedingungen nicht möglich ist. Durch systematische Untersuchungen mit unterschiedlichen Modellgasen konnte der Einfluss einzelner Kohlenwasserstoffkomponenten auf die Kohlenstoffbildung ermittelt werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass die im Brenngas enthaltenen Kohlenwasserstoffe wie z. B. Ethan, Propan und n-Butan homogen umgesetzt werden können, wenn die Temperatur in der Gaszuleitung bzw. im Anodengaskanal über 600°C liegt. Die dabei entstehenden ungesättigten Olefine können während der internen Dampfreformierung an der Anodenoberfläche der SOFC eine starke Kohlenstoffablagerung verursachen, wie am Einzelzellteststand nachgewiesen. Außerdem ändert sich die Zusammensetzung des kohlenwasserstoffhaltigen Rohgases durch die homogene Gasphasenreaktion, und dadurch werden die anschließende interne Reformierung bzw. die elektrochemische Oxidation beeinflusst. Die Änderung der Zusammensetzung des Rohgases kann mit einem in der vorliegenden

Arbeit aufgestellten Modell, welches auf elementaren Einschrittreaktionen basiert, vorhergesagt werden. Unter den verschiedenen Alkanen zeigt Propan eine höhere Neigung zur Kohlenstoffbildung als Ethan.

Die SOFC kann mit dem Modellgas 0 ohne Ethan bei einem Wasserdampfanteil größer als 21% und einer Temperatur über 700°C kohlenstofffrei betrieben werden. Wird die SOFC mit dem Modellgas 0 betrieben, ist die Rußausbeute bei 25% Wasserdampfanteil im betrachteten Temperaturbereich (650°C - 850°C) vernachlässigbar gering. Aufgrund der beschränkten Genauigkeit des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verfahrens zur Kohlenstoffmengenbestimmung wurden weitere Versuche mit einem unter 0,6% liegenden Ethananteil nicht durchgeführt.

4.2.2 Ausblick

Laut der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse muss das kohlenwasserstoffhaltige Rohgas aus hydrothermalen Vergasung von Glycerin durch einen Konditionierungsschritt von den höheren Kohlenwasserstoffen (größer als C_2) gereinigt werden, bevor es als Brenngas in der SOFC eingesetzt wird. Dies kann durch externe Dampfreformierung, partielle Oxidation oder Autotherme Reformierung realisiert werden. Die für diesen Prozessschritt notwendigen Daten müssen auf experimentellem Wege ermittelt werden. Da jeder zusätzliche Schritt mit Kosten und Verlustenergie verbunden ist, sollten auch eine wirtschaftliche und eine energetische Betrachtung des Systems durchgeführt werden. Alternativ kann eventuell die Gasqualität durch die Optimierung der Betriebsbedingungen der hydrothermalen Vergasung erhöht werden.

Die Bestimmung der Menge des abgelagerten Kohlenstoffs kann durch Einsatz des TPO-Verfahrens (temperature programmed oxidation) verbessert werden. Hierbei verwendet man ein Massenspektrometer anstatt des NDIR-Detektors (Nichtdispersiven Infrarot-Absorption) und kann zusätzlich die Stabilität des gebildeten Kohlenstoffs untersuchen. Dadurch ist eine Aussage zu treffen, inwieweit Ethan bzw. Propan abgereinigt werden muss um die SOFC absolut kohlenstofffrei zu betreiben.

4.3 Anhang

4.3.1 Literatur

- [1] C. Jungbluth: Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen in Wohngebäuden im zukünftigen Energiesystem, Diss. Aachen, RWTH, p. 1-2, 2006
- [2] G. K. Gupta, Ethan S. Hecht, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee: Gas-phase reactions of methane and natural-gas with air and steam in non-catalytic regions of a solid-oxide fuel cell, Journal of Power Sources, Vol.156, p.434–447, 2006
- [3] C. Y. Sheng, A. M. Dean: Importance of Gas-Phase Kinetics within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell, J. Phys. Chem. A, Vol. 180, p. 3772-3783, 2006

- [4] G. K. Gupta, A. M. Dean, K. Ahn, R. J. Gorte: Comparison of conversion and deposit formation of ethanol and butane under SOFC conditions, *Journal of Power Sources*, Vol. 158, p. 497-498, 2006
- [5] H. Zhu, R. J. Kee, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann and D. G. Goodwin: Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.152 (12), p. A2427-A2440, 2005
- [6] A. Leonide, X. Huang, A. Weber: Jahresbericht 2007
- [7] J. Rostrup-Nielsen: Catalytic steam reforming, Danish Technical Press Inc. Copenhagen, Denmark, 1975
- [8] S. McIntosh, R. J. Gorte: Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)*, Vol.104, p. 4845, 2004
- [9] A. Jess, Habilitationsschrift, p. 48-51, Karlsruhe, 1996
- [10] D. L. Trimm: The formation and removal of coke from nickel catalyst, *CATAL. REV.-SCI. ENG.*, Vol.16(2), p.155-169, 1977
- [11] L. S. Lob, D. L. Trimm, J. L. Figueriedo: Proceedings of the Vth International Congress on Catalysis, p. 1125, 1972
- [12] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.*, Vol.26, p.31, 1972
- [13] S. Diamond, Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1965.
- [14] J. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm, *Ibid.*, Vol. 48, p.155,1977
- [15] C. Bernardo, L. S. Lob, *J. Catal.*, Vol. 2, p.267, 1975
- [16] J. L. Figueiredo, Ph.D. Thesis, University of London, 1975
- [17] H. Wang, M. Frenklach: Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals, *J. Phys Chem.* Vol.98, p. 11465-11489, 1994
- [18] K. Y. Grace Chan, F. Inal and S. Senkan: Suppression of Coke Formation in the Steam Cracking of Alkanes: Ethane and Propane, *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol.37, p. 901-907, 1998
- [19] S. Bajohr: Untersuchungen zur Propanpyrolyse unter den Bedingungen der Vakuum-Gasaufkohlung von Stahl. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002
- [20] I. Alstrup, M. T. Tavares, C. A. Bernardo, O. Sørensen, and J. R. Rostrup-Nielsen: Carbon formation on nickel and nickel-copper alloy catalysts, *Materials and Corrosion*, Vol.49, p.367-372, 1998
- [21] J.I. Villacampa, C. Royoa, E. Romeoa, J.A. Montoy, P. Del Angel, and A. Monzón: Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts Reaction and regeneration studies, *Applied Catalysis A: General*, Vol.252 p.363–383, 2003

HBZ-Projekte ZO4B 26013 und ZOB4 26014, Gesamtschlussbericht

- [22] McIntosh, S., Vohs, J. M., Gorte, R. J.: *Electrochim. Acta*, Vol.47, p.3815, 2002
- [23] V. Modafferi et al.: *Applied Catalysis A: General*, Vol.334 p.1–9, 2008
- [24] T. Kawada, K.Yashiro, T. Taura, K. Takeda, A. Kaimai, H. Matsumoto, J. Mizusaki, H. Yugami: *Microscopic Observation of SOFC Anodes under Operation with Hydrocarbon Fuels*, *Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, p. 53-59, June 14-16, 2004
- [25] Hucknal, D. J: *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, Chapman and Hall, London, 1985
- [26] H. Timmermann, W. Sawady, D. Campbell, A. Weber, R. Reimert, and E. Ivers-Tiffée, *Coke Formation and Degradation in SOFC Operation with a Model Reformate from Liquid Hydrocarbons*, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.155(4), p. B356-B359, 2008

5 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse am ITC – CPV (HBZ Projekt ZOB4 26014)

Schlussbericht

Projekt:	SOFC für regenerative Brennstoffe aus hydrothormaler Vergasung (Teil 2)
Projekt Nr.:	ZO4B 26014
Berichtszeitraum:	01. Oktober 2006 bis 31. Dezember 2009
Bearbeiter:	Dr. N. Boukis, DI U. Galla
Datum:	28.12.2009
Institut:	Institut für Technische Chemie (ITC) - CPV, Leiter: Prof. Dr. E. Dinjus

5.1 Gaserzeugung in der Pilot-Anlage VERENA

Allgemeines

Die Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe, VERENA (s. Abb. 5.1), ist weltweit die erste komplett ausgestattete, kontinuierlich arbeitende Anlage für den Prozess der Biomassevergasung in überkritischem Wasser.

Ziel der Arbeiten mit der Pilot-Anlage VERENA ist die Demonstration des Prozesses (Gaserzeugung) und die Messung der notwendigen Daten zur Erstellung von Massen- und Energie-Bilanzen für die Anwendung des Prozesses auf verschiedene Edukte (Biomassen).

Bei einem Durchsatz bis zu 100 kg/h wasserhaltiges Edukt, kann die Anlage bis zu einer maximalen Reaktortemperatur von 700 °C und einem Druck bis zu 350 bar betrieben werden. Das Reaktorvolumen beträgt 35 L.

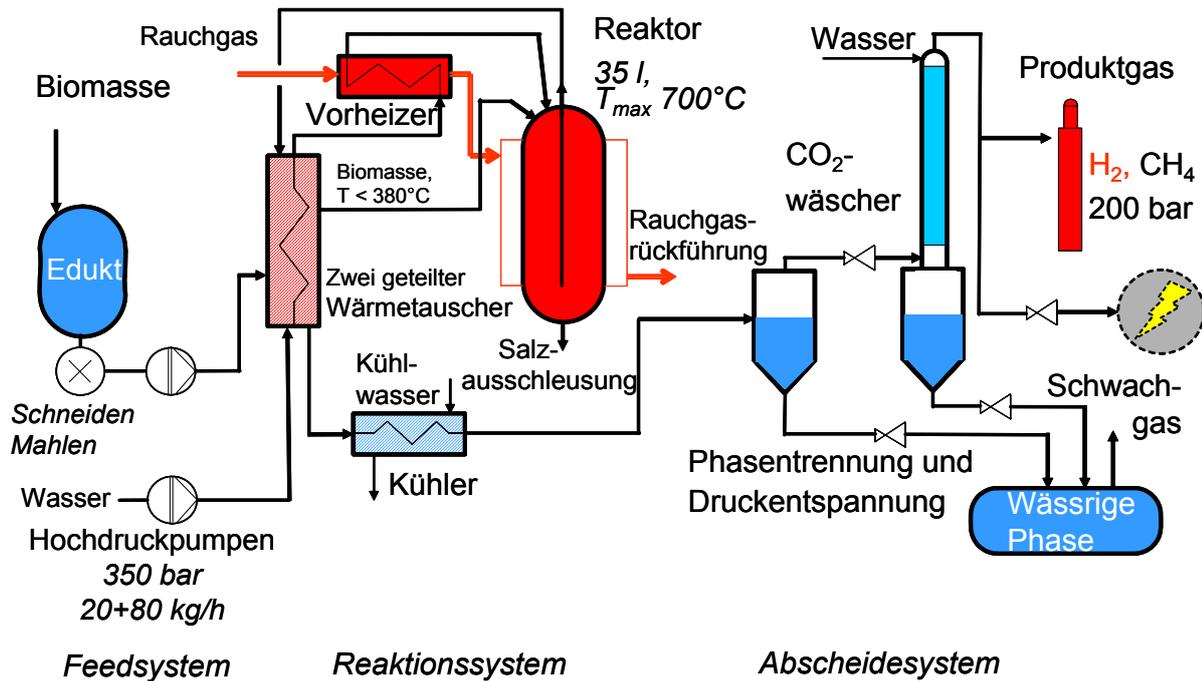


Abbildung 5.1: Pilot-Anlage VERENA.

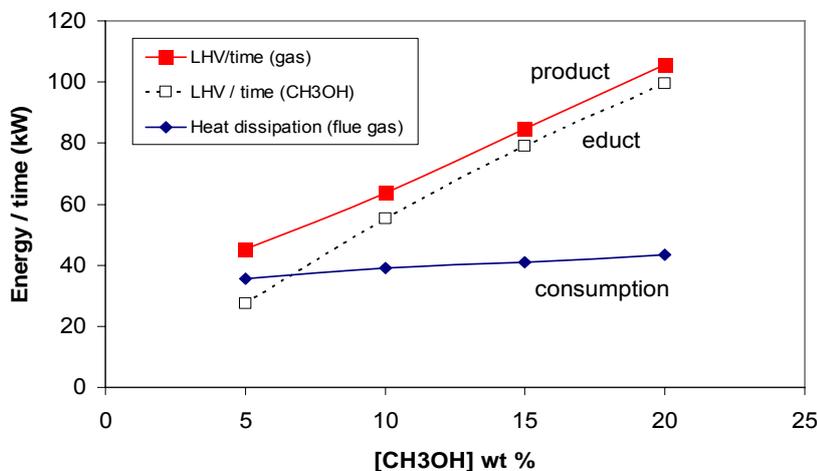


Abbildung 5.2: Unterer Heizwert (LHV) des Produktgases und des Eduktes (Methanol) als Funktion der Methanolkonzentration. Die Kurve "consumption" stellt die Energieabgabe des Rauchgases an das Reaktionssystem dar.

Der thermische Wirkungsgrad wurde in der Anlage VERENA mit verdünnten Methanollösungen bestimmt. Dadurch werden mit Kohlenstoffkonzentrationen im Edukt, die auch mit Biomasse angestrebt werden, möglichst genaue Daten zur Energiebilanz gewonnen. Die Daten zur Energiebilanz bei Einsatz verschiedener Methanollösungen sind in der Abb. 5.2 zu sehen. Bereits ab einer Konzentration von nur 5 Gew.% organische Materie ist der Prozess energetisch autark. Bei höheren Konzentrationen ist der Energieinhalt des Produktgases (H_u) wesentlich höher als der Energieverbrauch, der benötigt wird, um den Prozess aufrecht zu erhalten (Heizung und elektrische Leistung der Pumpen, ohne jedoch den Energieinhalt des wässrigen Eduktes). Diese Berechnungen stützen sich auf experimentell gemessene Werte. Die Pilot-Anlage VERENA hat jedoch eine 10 – 500-mal kleineren Durchsatz wie

eine kommerzielle Anlage und somit wesentlich höhere spezifische Wärmeverluste als eine Produktionsanlage.

5.2 Experimentelles

5.2.1 Versuch mit Maissilage / Ethanol

Für den ersten Versuch wurde zum ersten Mal feststoffhaltige Biomasse nur bis zu unterkritischen Temperaturen aufgeheizt und mit überhitztem Wasser erst im Reaktorraum zur Reaktion gebracht. Durch diese Verfahrensvariante sollen die anorganischen Komponenten der Biomasse erst in dem relativ weiten Reaktorraum, ohne Wandkontakt, ausfallen und durch die Strömung und die Gravitation bis zum unteren Teil des Reaktors transportiert werden. Dort ist eine Vorrichtung zur Salzausschleusung vorgesehen (s. Abb. 5.1).

Für den Versuch in der Anlage VERENA wurde eine wässrige Suspension aus Maissilage und Ethanol eingesetzt. Bei der Anlieferung wies die Maissilage einen Trockensubstanz Gehalt von 36,7 Gew. % auf und bestand aus Teilen bis zu mehreren cm Länge. Die Maissilage wurde mit Wasser verdünnt, zerkleinert und anschließend der Kohlenstoffgehalt der Feedsuspension mit Ethanol aufgestockt. Eine mit rotierenden Messern bestückte Apparatur wurde eingesetzt, um die Biomasse bis auf wenige mm zu zerkleinern. Einige wenige harte kugelförmige Partikel (bis zu 3 mm Durchmesser) wurden durch einen zweiten Zerkleinerungsschritt mit einer Kolloidmühle erfolgreich zerkleinert. Nach dieser Behandlung bestanden 84 % der gesamten Masse aus Partikeln kleiner 0,5 mm. Diese Suspension war mit dem in der Anlage VERENA installierten Pumpsystem gut förderbar und gegen den Betriebsdruck von 28 MPa gut dosierbar. Die Analyse des fertigen Edukts ergab eine Konzentration (TS) von 10,94 Gew. % TS und 11,5 Gew. % EtOH.

Die Zusammensetzung des Eduktes (ohne das Wasser zu berücksichtigen) war:

C	10.54	Gew.-%	Eisen	3495	ppm
H	2.13	Gew.-%	Kalium	1784	ppm
N	0.25	Gew.-%	Calcium	405	ppm
O	8.89	Gew.-%	Silicium	278	ppm
S	111	ppm	Magnesium	147	ppm
P	314	ppm	Aluminium	22.28	ppm
			Natrium	7.09	ppm
			Kupfer	5.57	ppm
			Nickel	5.02	ppm
			Molybdän	0.98	ppm

Die Versuchsbedingungen waren:

Durchfluss 1 (Edukt): 20 kg/h,

Durchfluss 2 (Wasser): 80 kg/h

T_{\max} (im Reaktor) = 540°C,

$p=28$ MPa,

Mittlere Verweilzeit im Reaktor 1.9 min.

Es ist bei diesem Versuch gelungen, mit feststoffhaltiger Biomasse den Durchfluss während der gesamten Versuchszeit (10 h) konstant zu halten. Aktiviert war auch die Salzausschleusung. Dabei wurde vom unteren Teil des Reaktors diskontinuierlich, aber mit hohem Durchsatz (stoßweise, mittlerer Durchfluss 2 kg/h) Reaktionsgemisch unter Umgehung des Wärmetauschers abgezogen. Dort werden ausgefallene Salze (die Temperatur ist weit überkritisch) und eventuelle Reaktionsrückstände erwartet. Es gab keinerlei Anzeichen einer Blockierung (Durchflussunterbrechung) des Wärmetauschers. Dies ist ein Indiz für die Wirksamkeit des Sumpfabzuges.

5.2.2 Ergebnisse (Edukt Maissilage / Ethanol)

Das Produktgas wurde in der zweiten Stufe der Druckregelung (s. Abb. 5.1) von CO₂ gereinigt. Dazu wurden 44 kg/h Frischwasser in den CO₂-Wäscher im Gegenstrom zum Produktgas eingespeist. So wurde eine signifikante Erhöhung der Konzentration der brennbaren Komponenten des Produktgases erreicht. Dieses Gas wurde direkt in Hochdruckflaschen für die weitere Analyse und den Betrieb von Brennstoffzellen an der Universität Karlsruhe abgefüllt.

Gasanalyse im FZK:

Probe Nr.	H2 [Vol%]	CH4 [Vol%]	CO2 [Vol%]	CO [Vol%]	C2H6 [Vol%]	C2H4 [Vol%]	C3H8 [Vol%]	C3H6 [Vol%]	N2 [Vol%]	O2 [Vol%]
GF11	76.6	15.5	0.047	0.7	2.0	2.2	1.1	0.0	1.5	0.2
GF12	74.1	17.0	0.071	0.7	2.2	2.5	1.3	0.0	1.8	0.2

Bemerkenswert ist die hohe Wasserstoffkonzentration im Produktgas. Prinzipiell sollte dieses Gas gut geeignet für den Betrieb von SOFC sein.

Aufgrund der Zusammensetzung wurde dieses wasserstoffreiche Gas (ca. 75 Vol % H₂) für die weiteren Versuche mit SOFC an der Universität Karlsruhe festgelegt (Meilenstein M1).

5.2.3 Versuch mit Glycerin

Im Jahr 2007 wurden erste Versuche zur Erzeugung von biogenem Gas aus dem so genannten Rohglycerin, dem Nebenprodukt der Biodiesel Produktion, über den Prozess der hydrothermalen

Vergasung durchgeführt. In Vorbereitung dieser Versuche wurde Mitte des Jahres eine Kampagne mit reinem Glycerin als Edukt durchgeführt. In Absprache mit dem Projektpartner EBI wurde eine größere Menge des Produktgases in Hochdruckflaschen abgefüllt und für die weitere Untersuchung an das EBI weiter gegeben.

Für den Versuch wurde Glycerin (60 Gew. %) zuerst mit katalytisch wirksamem Kaliumsalz vermischt und nur bis zu unterkritischen Temperaturen aufgeheizt und anschließend mit überhitztem Wasser erst im Reaktorraum zur Reaktion gebracht. Dadurch sollen die anorganischen Komponenten des Edukts erst in dem relativ weiten Reaktorraum ausfallen und durch die Strömung und die Gravitation bis zum unteren Teil des Reaktors transportiert werden. Dort ist eine Vorrichtung zur Salzausschleusung vorgesehen (s. Abb. 5.1).

Die Versuchsbedingungen waren:

Durchfluss (Edukt): 17 kg/h,

Durchfluss (Wasser): 68 kg/h

Durchfluss (Sumpf): ca. 2 kg/h

T_{\max} (im Reaktor) = 552°C,

$p=28$ MPa,

mittlere Verweilzeit im Reaktor ca. 2,2 min.

5.2.4 Ergebnisse Glycerin

Bei diesem Versuch ist es erneut gelungen, den Durchfluss während der gesamten Versuchszeit konstant zu halten. Aktiviert war auch die Salzausschleusung. Dabei wurde vom unteren Teil des Reaktors diskontinuierlich, aber mit hohem Durchsatz (stoßweise, mittlerer Durchfluss 2 kg/h) Reaktionsgemisch unter Umgehung des Wärmetauschers abgezogen. Dort werden ausgefallene Salze (die Temperatur ist weit überkritisch) und eventuelle Reaktionsrückstände erwartet. Es gab keinerlei Anzeichen einer Blockierung (Durchflussunterbrechung) des Wärmetauschers. Dies ist ein Indiz für die Wirksamkeit des Sumpfabzuges.

Die CO₂ Abtrennung in der zweiten Stufe der Druckregelung (s. Abb. 5.1) wurde aus technischen Gründen nicht betrieben. Somit war die CO₂ Konzentration im Produktgas hoch. Das Gas wurde direkt in Hochdruckflaschen (2x50 l, 200 bar) für die weitere Analyse und den Betrieb von Brennstoffzellen an der Universität Karlsruhe abgefüllt.

Gasanalyse (Glycerin)

H ₂ [Vol%]	CH ₄ [Vol%]	CO ₂ [Vol%]	CO [Vol%]	C ₂ H ₆ [Vol%]	C ₂ H ₄ [Vol%]	C ₃ H ₈ [Vol%]	C ₃ H ₆ [Vol%]
60,7	8,4	21,1	6,8	2,2	0,3	0,4	0.0

Bemerkenswert ist die hohe Wasserstoffkonzentration im Produktgas.

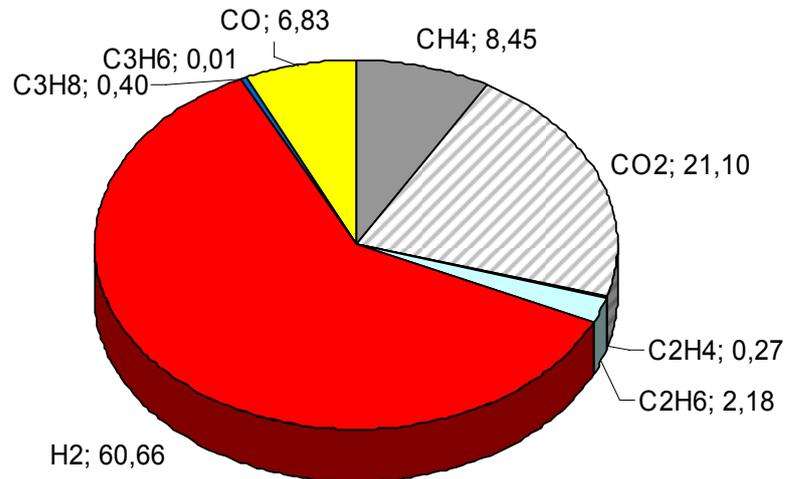


Abbildung 5.18: Gaszusammensetzung aus der Vergasung von Glycerin, (FZK-Messung).

5.3 Bemerkungen zur Qualität des Produktgases.

Die Möglichkeiten, die Kohlenstoffketten in Richtung C1 - Komponenten zu verschieben, sind begrenzt (z. B. sehr hohe Reaktionstemperaturen) und nicht von technischer Relevanz. Durch Optimierung der Prozessparameter können im jetzigen Entwicklungsstadium des Prozesses die C-Ketten nicht vollständig gebrochen werden. Das Produktgas enthält außer CO, CO₂ und CH₄ auch geringe Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen. Durch eine Erweiterung der VERENA-Anlage mit einem geeigneten Wasserdampf reformer könnten diese restlichen langkettigen Anteile auf ein Minimum reduziert werden. Es ist nicht notwendig, alle Kohlenwasserstoffe zum Wasserstoff zu reformieren. Das Methan, die zweit häufigste Komponente des Produktgases, stört den Betrieb einer kompletten Hochtemperaturbrennstoffzelle nicht. Das Methan wird intern reformiert. Die störenden höheren Kohlenwasserstoffe (ab C₂) können bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (im Bereich 500 °C) mithilfe geeigneter Ni-Katalysatoren reformiert werden. Um die Langzeitstabilität der Katalysatoren zu gewährleisten, sollte das primäre Produktgas schwefelfrei sein. Bis jetzt konnte keine Schwefel-Kontamination im Produktgas der Anlage VERENA gemessen werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich dies bei anderen Einsatzstoffen ändert. Demnach sind Langzeittests des (Teil-) Reformingprozesses in Kombination mit einer Hochtemperaturbrennstoffzelle notwendig.

Das Reforming der höheren Kohlenwasserstoffe ist ein zusätzlicher Prozessschritt und verursacht somit mehr Aufwand und Kosten. Das Reforming kann unmittelbar vor dem Einsatz in der Hochtemperaturbrennstoffzelle nach der Entspannung des primär unter hohem Druck stehenden Gases erfolgen. Es wird vermutet, dass der Energieaufwand und die Kosten für diesen Schritt relativ zum energeti-

schen Wirkungsgrad und Wert der nachgeschalteten Hochtemperaturbrennstoffzelle gering ausfallen. Somit ist dieser Schritt bei der Gesamtbewertung des Prozesses der energetischen Verwertung (Verstromung) nasser Biomassen über den Weg der hydrothermalen Vergasung und der Hochtemperaturbrennstoffzelle nicht belastend.

Andererseits es sind noch viele Detailfragen abzuklären, vor allem zur sinnvollen Integration in die geplante Prozesskette und zu den dort herrschenden Prozessbedingungen (H₂O- und H₂-Partialdrücke, Temperaturen, Verweilzeiten etc.). Somit würde die Auslegung und Integration zusätzlicher Komponenten in die Anlage VERENA Engineering und Investitionskosten mit sich bringen, die erst im Rahmen eines Nachfolgeprojektes realisiert werden können.

Aus der Auswertung der Ergebnisse lässt sich leicht erkennen, dass die Zellendegradation bei niedrigerer Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe im Produktgas wesentlich langsamer voranschreitet. Es kann davon ausgegangen werden, dass nach dem Reforming aller höheren Kohlenwasserstoffe keine Zellendegradation stattfindet.

5.4 Zusammenfassung

Aus nassen Biomassen und biogenen Reststoffen lässt sich über den Prozess der hydrothermalen Vergasung ein energiereiches Gas mit hoher Effizienz erzeugen. Eine Gasreinigung ist nicht erforderlich. Das Gas wird direkt bei hohem Druck erzeugt und kann somit vielfältig (auch für mobile Anwendungen) eingesetzt werden.

Dieses Produktgas kann nach einer einfachen Reformierung der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen in SOFC Brennstoffzellen eingesetzt werden.

5.5 Publikationen

1. N. Boukis, V. Diem, U. Galla, E. Dinjus
Methanol reforming in supercritical water for hydrogen production
Combust. Sci. and Tech., 2006, 178: 467-485
2. P. D'Jesus, N. Boukis, B. Kraushaar-Czarnetzki, E. Dinjus
Gasification of Corn and clover grass in supercritical water
Fuel 85 (2006) 1032-1038
3. P. D'Jesus, N. Boukis, B. Kraushaar-Czarnetzki, E. Dinjus
Influence of Process Variables on Gasification of Corn Silage in Supercritical Water
Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 1622-1630
4. N. Boukis, U. Galla, H. Müller, P. D'Jesus, E. Dinjus
Production of Hydrogen and Methane from Corn in Supercritical Water
8th International Symposium on Supercritical Fluids, November 5-8, 2006 Kyoto Japan, Proceedings Paper nr.: PA-1-50
5. N. Boukis, U. Galla, H. Müller, E. Dinjus
Wasserstoff- und Methanherzeugung aus Maissilage in überkritischem Wasser. Versuche in der Pilotanlage VERENA
VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, FA Hochdrucktechnik, 7-8.3.2007 Baden-Baden (Vortrag).

6. N. Boukis , U. Galla , H. Müller , E. Dinjus
Biomass Gasification in supercritical water. Experimental progress achieved with the VERENA Pilot-Plant.
15th European Biomass Conference & Exhibition, 7-11 May 2007, Berlin, Germany, proceedings, 1013-1016
7. K. List, N. Boukis, R. Ackermann
Hydrothermal Gasification of Biomass vs. anaerobic fermentation – Technology assessment under ecological aspects
15th European Biomass Conference & Exhibition, 7-11 May 2007, Berlin, Germany, proceedings, 1924-1925.
8. N. Boukis, W. Habicht, E. Hauer, K. Weiss and E. Dinjus
Corrosion behavior of Ni-base alloy 625 in supercritical water containing alcohols and potassium hydrogen carbonate.
EUROCORR 2007 the European Corosion Congress, 9-13. September 2007 Freiburg im Breisgau Germany, 6 pages
9. Boukis, N.; Galla, U.; Müller, H. and Dinjus, E.
Gasification of corn silage in supercritical water on the pilot – plant scale.
Success and Visions for Bioenergy Salzburg, Austria 21 - 23 March 2007, 6 pages
10. Dr. N. Boukis, DI U. Galla, DI H. Müller, Prof. Dr. E. Dinjus
Prozessintegrierte CO₂ Abtrennung bei der Biomassevergasung in überkritischem Wasser.
VDI- Dechema, ProcessNet-Jahrestagung 2007 der Verfahreningenieure, 16. - 18. Oktober 2007 Aachen
11. N. Boukis , U. Galla , H. Müller , E. Dinjus
Hydrothermal Gasification of Glycerol On the Pilot Plant Scale.
16th European Biomass Conference & Exhibition, 2-6 June 2008, Valencia, Spain, proceedings, 1898-1901
12. Boukis, N.; Galla, U.; Müller, H.; Dinjus, E.
Erzeugung von wasserstoffreichem Brenngas aus Biomasse in überkritischem Wasser.
DGMK-Veranstaltung Velen VIII : Energetische Nutzung von Biomassen, Velen, 14.- 16.April 2008, 239-245.
13. Boukis, N.; Habicht, W.; Hauer, E.; Weiss, K.; Dinjus, E.
Corrosion behavior of Ni-base alloys and stainless steels in supercritical water containing potassium hydrogen carbonate.
EUROCORR 2008 : The European Corrosion Congress, Edinburgh, GB, September 7-11, 2008
14. Boukis, N.; Galla, U.; Müller, H.; Dinjus, E.
Erzeugung von Wasserstoff und Methan aus salzhaltigen organischen Materialien in überkritischem Wasser. ProcessNet Jahrestagung 2008, Karlsruhe, 7.-9.Oktober 2008
15. Boukis, N.; Galla, U.; Müller, H.; Dinjus, E. Die VERENA-Anlage - Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse. Gülzower Fachgespräche, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow, 17.- 18.Oktober 2006
16. Nikolaos Boukis, Ulrich Galla, Hans Müller and Eckhard Dinjus
Behaviour of inorganic salts during hydrothermal gasification of biomass
17th European Biomass Conference & Exhibition. From research to Industry and Markets, 29 June- 3 July 2009, CCH Hamburg, Germany