

Technische Universität München
Lehrstuhl für Energiesysteme

Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in SOFCs

Nadine P.R. Frank

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

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

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

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. H. Spliethoff
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. M. Karl,
Technische Universität Graz, Österreich

Die Dissertation wurde am 24.08.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 9.12.2009 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Energiesysteme der Technischen Universität München im Rahmen des EU Forschungsprojekts „Biocellus“.

Mein herzlichster Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl für die zahlreichen intensiven Diskussionen und Anregungen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit, insbesondere der Tests an den Biomassevergäsern, beigetragen haben. Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. H. Spliethoff danke ich herzlich für die Möglichkeit zur Promotion und die Unterstützung während meiner Promotionszeit am Lehrstuhl, insbesondere während der Testphase im Labor. Herrn Prof. Dr.-Ing. Th. Sattelmayer danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Kollegin Mathilde Saule. Die fachlichen Diskussionen und ihre Unterstützung waren eine enorme Bereicherung. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle auch Christian Schäfer und Alexander Tremel, die mir beim Betrieb des lehrstuhleigenen Vergasers eine große Stütze waren, und Andreas Schuster, der in allen sonstigen Belangen immer ein offenes Ohr hatte. Bei allen anderen Kollegen möchte ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft bedanken. Ein großer Dank gebührt ebenfalls allen Studenten, die an der Durchführung der einzelnen Projekte beteiligt waren und durch ihren Einsatz maßgeblich zum Erfolg beigetragen haben. Ein sehr großes Dankeschön geht an die Werkstatt, die mir mit großem Einsatz zu allen möglichen Tages- und Nachtzeiten eine große Unterstützung war und insbesondere die Tests am lehrstuhleigenen Biomassevergaser BioHPR erst ermöglichten.

Bei allen Mitgliedern des Biocellus Konsortiums, insbesondere N. Dekker, P. Hofmann, Dr. H. Landes, Prof. J. Macek, J.P. Ouweltjes, K. Panopoulos und Prof. Dr. T. Reetz möchte ich mich für die langjährige Zusammenarbeit, die fachlichen Diskussionen und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern und meinem Großonkel, die mir mein Studium ermöglicht und mich während meiner Promotionszeit unterstützt und bestärkt haben. Zuletzt noch danke Thomas, dass Du das alles so herrlich entspannt sahst.

A theory is something nobody believes, except the person who made it. An experiment is something everybody believes except the person who made it.

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Nomenklatur.....	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Kurzfassung	XI
Abstract	XIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Aufgabenstellung	4
1.2 Vorgehensweise	5
2 Grundlagen der Teerproblematik.....	7
2.1 Entstehung der Teere	7
2.1.1 Klassifizierung der Teere	9
2.1.2 Biomassevergaserbauarten: ihre Teergehalte und Gaszusammensetzungen	13
2.2 Teerumsetzung an Nickelkatalysatoren	17
2.3 Teerumsetzung an SOFC Brennstoffzellen	23
3 Grundlagen der SOFC	27
3.1 Aufbau einer SOFC.....	27
3.1.1 Funktionale Schichten einer SOFC.....	28
3.1.2 Bauarten von SOFCs	31
3.2 Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen	33
3.3 Verlustmechanismen der SOFC.....	39
3.4 Gasreaktionen an einer SOFC.....	40
3.5 Umsetzung und Leerlaufspannungen von Kohlenwasserstoffen an SOFC Brennstoffzellen.....	41
3.6 Degradationsmechanismen	46
3.6.1 Kohlenstoffablagerung.....	46
3.6.2 Nickeloxidation	50
3.6.3 Nickelsintern	51
3.6.4 Nickelaustrag.....	52
4 Versuchsaufbau und Messmethoden zur Bestimmung der Teerumsetzung in synthetischen Gasen.....	55
4.1 Brennstoffzellenteststand	55
4.2 Befeuchter	58
4.3 Teermischstrecke	60
4.4 Gaschromatographie.....	62
4.5 Zusammenfassung Versuchsaufbau	65

5	Ergebnisse und Diskussion der Bestimmung der Teerumsetzung in synthetischen Gasen.....	68
5.1	Theoretisch zu erwartende Leerlaufspannungen bei Beimengung von Teeren zu synthetischen Gasgemischen	69
5.2	Experimentell ermittelte Leerlaufspannungen und GC Messungen für die Beimengung von Teeren zu synthetischen Gasgemischen.....	75
5.2.1	Vorversuche zur thermischen Umsetzung von Teeren	75
5.2.2	Beimengung von Teeren zu einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit geringem Wasserdampfgehalt	75
5.2.3	Beimengung von Teeren zu einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit hohem Wasserdampfgehalt.....	82
5.2.4	Beimengung von Teeren zu einem biogenen Gasgemisch.....	85
5.3	Degradation von SOFCs bei Beimengung von Teeren zu synthetischen Gasgemischen.....	91
5.4	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse zur Umsetzung von Teeren in SOFCs in synthetischen Gasen.....	93
6	Versuchsaufbau und Messmethoden zur Bestimmung der Teerumsetzung an realen Vergasern	99
6.1	Verwendete Vergaser	99
6.1.1	VIKING der DTU	100
6.1.2	Festbettvergaser der TU Graz	101
6.1.3	BioHPR der TU München	101
6.1.4	Wirbelschichtvergaser der TU Delft.....	103
6.2	Verwendete Gasreinigungssysteme	104
6.2.1	Mitteltemperaturgasreinigung.....	104
6.2.2	Niedertemperaturgasreinigung.....	105
6.3	Verwendete Brennstoffzellensysteme	106
6.3.1	Planarer SOFC Teststand	106
6.3.2	Tubularer SOFC Teststand.....	107
6.4	Verwendete Messsysteme.....	108
6.5	Zusammenfassung Versuchsaufbau	109
7	Ergebnisse und Diskussion der Versuche an realen Vergasern	111
7.1	Versuche am VIKING der DTU	111
7.2	Versuche am Vergaser der TU Graz	114
7.3	Versuche am BioHPR	117
7.4	Versuche am ZWSV der TU Delft	119
7.5	Diskussion der Ergebnisse der Versuchreihe an realen Vergasern	123
7.5.1	Leerlaufspannung.....	123
7.5.2	Degradation	128
7.5.3	Zusammenfassung.....	135
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	136
8.1	Zusammenfassung.....	136
8.2	Ausblick.....	137
	Anhang	140
	Literaturverzeichnis	149

Nomenklatur

c	Konzentration	mol/m^3
D_{eff}	effektive Gasdiffusionsvermögen	m^2/s
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
F	Faradaysche Konstante	C/mol
$\Delta^r G$	freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta^r G^s$	freie Standardreaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta^r H$	Enthalpie	J/mol
ΔH_v	Enthalpiedifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit	J/mol
i	Stromdichte	A/m^2
i_L	limitierende Stromdichte	A/m^2
I	Stromstärke	A
$k_{m,j}$	Reaktionskonstante	$\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$
K	Gleichgewichtskonstante	-
L	Dicke der Elektrode	m
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
n_{el}	Anzahl der pro Ionisationsprozess freiwerdenden Elektronen	-
p_i	Partialdrücke der einzelnen Reaktionspartner	bar
p_0	Absolutdruck	bar
r	Reaktionsrate	$\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$
R	ideale Gaskonstante	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
R_i	innerer Widerstand einer BZ	Ω
R_A	ohmscher Widerstand der Anode	Ω
R_K	ohmscher Widerstand der Kathode	Ω
R_E	ohmscher Widerstand des Elektrolyts	Ω
$\Delta^r S$	Entropie	$\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
T	Temperatur	K
U_N	Nernstsche Spannung	V
U_F	Brennstoffausnutzung	-
U_{rev}	reversible Zellspannung	V

V	Volumen	m^3
y_i	Anteil eines Stoffes in einer Gasphase	-
z	Reaktionsumsatz	-
ΔZ_v	Kompressibilitätsfaktor	-
v_i	stöchiometrischer Faktor	-
η_k	Überspannungen	V
η_{rev}	Wirkungsgrad einer reversibel arbeitenden Brennstoffzelle	-
η_{konz}	Konzentrationswiderstand	V
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	J/mol
μ_{0i}	molare Gibbs Funktion des reinen idealen Gases i	J/mol

Abkürzungsverzeichnis

BioHPR	Biomass Heatpipe Reformer, Vergaser der TU München
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
BZ	Brennstoffzelle
CHP	Combined heat and power: Kraft-Wärme-Kopplung
DTU	Danmarks Tekniske Universitet
ECN	Energy Center of the Netherlands
ESC	Electrolyte Supported Cell: Elektrolytgestützte Zelle
FID	Flammenionisationsdetektor
GDC	Gadolinium doped Ceria
GC	Gaschromatograph
KW	Kohlenwasserstoff
LSM	Lanthan Strontium Manganat
MS	Massenspektrometer
NTUA	National Technical University of Athens
PFPD	Pulsed Flame Photometric Detector
PAKs	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
SPA	Solid Phase Adsorption
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TUD	Technical University of Delft
TUG	Technische Universität Graz
TUM	Technische Universität München
UT	Spannungs-Temperatur-(Kennlinien)
VIKING	Vergaser der Technischen Universität Dänemark
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WSV	Wirbelschichtvergaser
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkonium
ZWSV	Zirkulierender Wirbelschichtvergaser

Kurzfassung

Die Versorgung der Menschheit mit ausreichender Energie zu wirtschafts-, sozial- und umweltverträglichen Bedingungen ist eine der großen Herausforderungen unseres Jahrhunderts. Biomasse als erneuerbare Energie ist wegen ihrer Speicherfähigkeit und ihres hohen wirtschaftlichen Potentials von 19% bis zum Jahr 2050 [Shel01] in besonderem Maße zur Deckung des wachsenden Energiebedarfs geeignet. Festoxid-Brennstoffzellen wiederum eignen sich wegen ihres hervorragenden Teillastverhaltens, ihres hohen Wirkungsgrades für kleine Leistungsbereiche und ihrer Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid und Methan in besonderem Maße zur energetischen Nutzung von Biomasse. Ungeklärt in diesem Zusammenhang sind unter anderem noch die Auswirkungen höherkettiger Kohlenwasserstoffe, sogenannter Teere, auf den Betrieb von Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an SOFCs unter Laborbedingungen und an realen Vergasern durchgeführt.

Ausgehend von aus der Literatur bekannten Umwandlungsmechanismen der Kohlenwasserstoffreformierung an Nickelkatalysatoren wurden Annahmen zur Kohlenwasserstoffumsetzung an SOFC Anoden aufgestellt. Mit Hilfe der ebenfalls aus der Literatur bekannten Nernst Gleichung zur Bestimmung der Leerlaufspannung von Brennstoffzellen wurden Vorhersagen über die zu erwartenden sogenannten UT Kennlinien getroffen, den Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der Temperatur bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen. Des Weiteren wurden mögliche Degradationsmechanismen an Festoxidbrennstoffzellen erörtert, die bei Beigabe von Kohlenwasserstoffen in das Brenngas relevant sein könnten.

Durch Versuche unter Laborbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Reformierung von Kohlenwasserstoffen an SOFCs mittels Messung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der Temperatur nachgewiesen werden kann. Jeder Kohlenwasserstoff weist hierbei eine spezifische, temperaturabhängige UT-Kennlinie auf, anhand derer die Reformierungstemperatur abgelesen werden kann. Während der Versuche stellte sich heraus, dass sich die untersuchten Kohlenwasserstoffe in ihrer Umsetzung zum Teil gegenseitig behin-

dern. So hemmt die Anwesenheit von Naphthalin die Reformierung von Methan und Toluol, nicht jedoch die von Phenol. Toluol, Methan und Phenol behindern keinen anderen untersuchten Kohlenwasserstoff in seiner Reformierung. Diese Aussagen konnten auch anhand von Degradationsmessungen verifiziert werden. Während eines 150 Stunden Versuchs konnte nachgewiesen werden, dass die Anwesenheit von Naphthalin die Umsetzung von Methan behindert. Die somit höher ausfallende Brennstoffausnutzung hatte eine baldige Zerstörung der untersuchten Zelle zur Folge.

In Versuchen an realen Vergasern im Rahmen des EU Projekts Biocellus konnten die Beobachtungen, die unter Laborbedingungen gemacht wurden, bestätigt werden. Die gemessenen Leerlaufspannungen bei 850°C wiesen auf eine größtenteils durchgeführte, jedoch nicht vollständige Reformierung der Kohlenwasserstoffe hin. Auch das beobachtete Degradationsverhalten der Zellen wies auf eine nicht vollständige Reformierung der Kohlenwasserstoffe hin. In einem Versuch mit hohem Brennstoffausnutzungsgrad konnte nachgewiesen werden, dass sich für die Nickeloxidation kritische Sauerstoffpartialdrücke nur unter der Annahme ergeben, wenn nicht alle Kohlenwasserstoffe reformiert werden.

Abstract

The supply of mankind with sufficient energy to reasonable conditions regarding economical, social and ecological issues is one of the great challenges of our century. The renewable energy biomass is said to have a high economical potential of 19% up to the year 2050 [Shel01] and is therefore a good option to meet the growing demand of energy. Solid oxide fuel cells are a promising technology for the energetic use of biomass as they show excellent part load behaviour, high efficiencies in the low range of performance and tolerance towards carbon monoxide and methane. However, the impact of higher hydrocarbons on the operation of solid oxide fuel cells (SOFCs) is still unclear.

In the frame of this work, experiments have been carried out to investigate the reforming of hydrocarbons in SOFCs under laboratory conditions and using real wood gas from biomass gasifiers.

Based on mechanisms of conversion of hydrocarbons on nickel catalysts known from literature, assumptions on hydrocarbon reforming in SOFCs were made. By means of the Nernst equation, also known from literature, predictions have been made to determine the influence of the reforming of hydrocarbons on the open cell voltage depending on the temperature. Furthermore, degradation mechanisms being relevant when running SOFCs on hydrocarbons were discussed.

During the experiments under laboratory conditions it was shown that the conversion of hydrocarbons can be detected through measurements of the open cell voltage plotted against cell temperature. Every hydrocarbon has its specific temperature-depending reforming UT-characteristic, by means of which the reforming temperature can be read off. During the experiments, hydrocarbons turned out to block their catalytic conversion themselves. Naphthalene is delaying the reforming of methane and toluene, but not the one of phenol. Toluene, methane and phenol do not interfere with the reforming of the other analysed hydrocarbons. These statements could be verified on the basis of degradation measurements. During a 150 hour test it was proven that the presence of naphthalene blocks the conversion of methane. The therefore higher fuel utilisation destroyed the cell.

The observations made under laboratory conditions could also be verified during the experiments at real gasifiers in the frame of the EU project Biocellus. The measured open cell voltages at 850°C indicated that the reforming of hydrocarbons had taken place but had not been completed. The degradation behaviour of the cell also indicated an incomplete conversion of the hydrocarbons being present in the gas. In an experiment with high fuel utilisation it could be shown that the critical oxygen partial pressures being responsible for nickel oxidation and therefore anode degradation could have only been reached under the assumption that the hydrocarbons in the gas have not been converted completely.

1 Einleitung

Die Versorgung der Menschheit mit ausreichender Energie zu wirtschafts-, sozial- und umweltverträglichen Bedingungen ist eine der großen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Während der Bedarf der Industrienationen an elektrischer Energie weitgehend gesättigt ist, wird der Strombedarf der Entwicklungsländer bedingt durch Bevölkerungswachstum und wachsendem Pro-Kopf-Verbrauch weiterhin zunehmen [Shel01].

Die weltweite Produktion elektrischer Energie findet gegenwärtig zu zwei Dritteln durch Verbrennung von fossilen Primärenergieträgern statt, bei der das für den Treibhauseffekt hauptverantwortliche Treibhausgas CO₂ ausgestoßen wird [Hein03]. Der Treibhauseffekt und die daraus resultierende Erdatmosphärenenerwärmung werden weitreichende Folgen für Mensch und Natur haben. Desertifikation, steigender Meeresspiegel, schnelle Verschiebung von Vegetationszonen, Rückgang der Agrarproduktion und der Süßwasserverfügbarkeit seien hier als Beispiele für die absehbaren Auswirkungen des Treibhauseffekts genannt [BMZ07]. Während die Hauptverursacher des Treibhauseffekts die Industrienationen mit ihrem hohen Primärenergieverbrauch sind, ist der Hauptleidtragende der Süden und die in ihm angesiedelten Entwicklungsländer. Der vom Menschen verursachte Klimawandel ist also auch eine Frage der Nord-Süd-Gerechtigkeit, und die Industrienationen tragen eine besondere Verantwortung für die Lösung des Problems.

Die regenerativen Energien können in diesem Zusammenhang wesentlich dazu beitragen, fossile Primärenergieträger langfristig umweltverträglich zu ersetzen [Hein03]. Da die Entwicklungsländer jedoch für die technische Weiterentwicklung der regenerativen Energien weder das nötige Know-How noch die finanziellen Mittel besitzen, muss dieser Impuls von Seiten der Industrienationen kommen. In der Klimarahmenkonvention von Rio de Janeiro aus dem Jahr 1992 ist festgehalten, dass die Industrieländer als Hauptverursacher eine führende Rolle bei der Bekämpfung des Klimawandels und einen Teil der finanziellen Last der Entwicklungsländer bei Minderungs- und Anpassungsmaßnahmen übernehmen sollen [UNO92].

Biomasse als erneuerbare Energie ist wegen ihrer Speicherfähigkeit und ihres hohen wirtschaftlichen Potentials von 19% bis zum Jahr 2050 [Shel01] in besonderem Maße zur De-

ckung des wachsenden Energiebedarfs geeignet. Die Verstromung von Biomasse ist mit Hilfe verschiedener Verfahren und Arbeitsmaschinen möglich. Bei der Verbrennung von Biomasse wird Wärme freigesetzt, die mittels Dampferzeugung in Dampfturbinen mit angeschlossenem Generator zu Strom umgewandelt werden kann. Die Vergasung von Biomasse ermöglicht die Nutzung von brennbarem biogenen Gas in Arbeitsmaschinen wie Gasturbine, Gasmotor, Mikroturbine und Brennstoffzelle. Diese Arbeitsmaschinen ermöglichen vor allen Dingen im kleineren Leistungsbereich höhere Wirkungsgrade – einem Leistungsbereich, der für die energetische Nutzung von Biomasse von besonderer Relevanz ist, da die im Vergleich zu fossilen Energieträgern geringere Energiedichte der Biomasse meist nur eine dezentrale Nutzung von Biomasse wirtschaftlich erlaubt.

Brennstoffzellen eignen sich wegen ihres hervorragenden Teillastverhaltens und ihres hohen Wirkungsgrades für kleine Leistungsbereiche bis zu einem Megawatt in besonderem Maße zur energetischen Nutzung von Biomasse. Unter den Brennstoffzellen wiederum zeichnen sich die oxidkeramischen Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) durch ihre Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid und Methan aus. Diese sind nicht nur für die SOFC unschädlich, sondern können von dieser sogar energetisch genutzt werden.

Ein weiterer Vorteil der SOFC ist ihre hohe Betriebstemperatur und die damit verbundene Möglichkeit einer thermischen Kopplung mit einem Biomassevergaser. Gewöhnliche Biomasse-Brennstoffzellen-Systeme erreichen unter realen Randbedingungen maximale Wirkungsgrade von 30%. Bei autothermen Vergasern verlassen nur 70-80% der Energie den Vergaser in chemisch gebundener Form – 20-30% der Energie den Vergaser jedoch als fühlbare, für die SOFC nicht verwertbare Wärme. Solche Systeme können nur maximale Wirkungsgrade von ca. 30% erreichen. Allotherme Vergaser wiederum produzieren zwar Produktgase mit höheren Heizwerten, benötigen jedoch einen Teil des Produktgases zur Wärmebereitstellung für den endothermen Reformierungsprozess und erreichen somit noch schlechtere Wirkungsgrade von ca. 26%. Eine thermische Kopplung von SOFC und Vergaser, TopCycle Konzept genannt, verspricht Wirkungsgrade von über 50% auch im kleinen Leistungsbereich: Die in der SOFC auf hohem Temperaturniveau entstehende Abwärme wird genutzt, um damit die für den endothermen Vergasungsprozess eines allothermen Vergasers benötigte Wärme bereitzustellen (siehe Bild 1) [Karl05].

Diese hohen Wirkungsgrade wurden im Rahmen des EU Projekts Biocellus durch Modellierung real existierender Anlagen in der Tendenz bestätigt und mit anderen Modellen aus der Literatur verglichen (siehe Bild 2). Der TopCycle bietet gegenüber anderen Anlagenkonzepten ([Ferm05] [Proe04] [Pals00] in Bild 2) den Vorteil, hohe Wirkungsgrade zu

erreichen, ohne dass hierzu teure und das System anfälliger machende Mikro- oder Gasturbinen nachgeschaltet werden müssen. Um Mikroturbinen in ein solches Konzept integrieren zu können, müssen die Brennstoffzellen druckaufgeladen betrieben werden, so dass das heiße, druckaufgeladene Abgas der SOFCs in einer nachgeschalteten Gasturbine entspannt werden kann. Entscheidet man sich trotzdem für die Integration einer Mikroturbine, ist beim TopCycle Konzept mit noch höheren Wirkungsgraden von ca. 55% zu rechnen. Höhere Wirkungsgrade können nur noch mit nachgeschaltetem GuD Kraftwerk erreicht werden [Hill04], was jedoch eine unrealistisch große Anlagengröße voraussetzt. Das TopCycle Konzept ist somit ein sehr vielversprechendes, wirkungsgradoptimiertes System für Brennstoffzellen zur Biomassennutzung [Saul06].

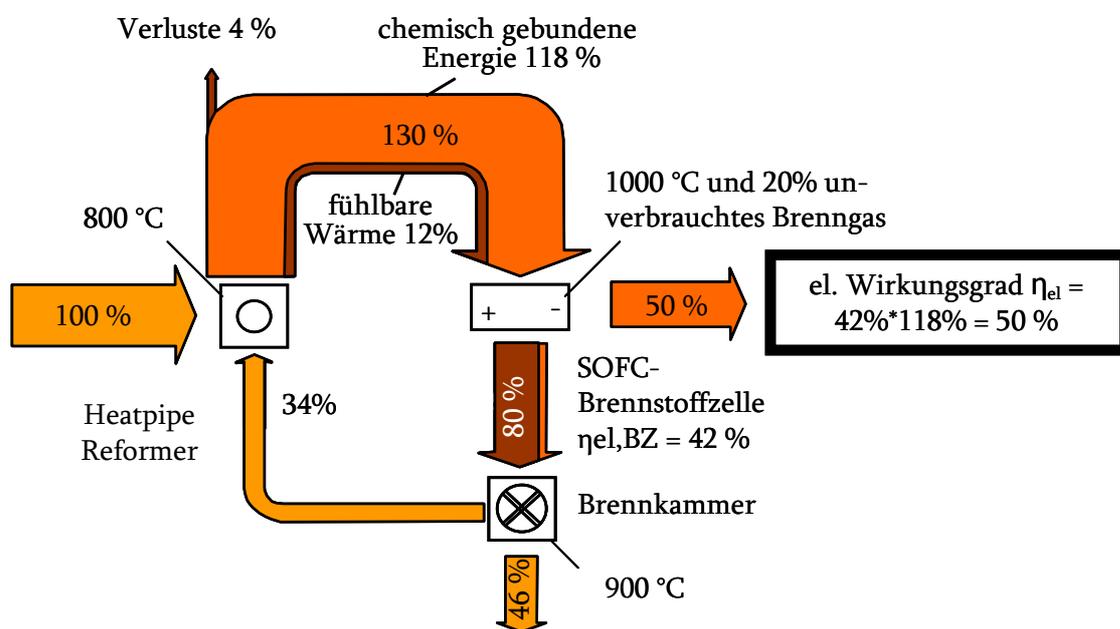
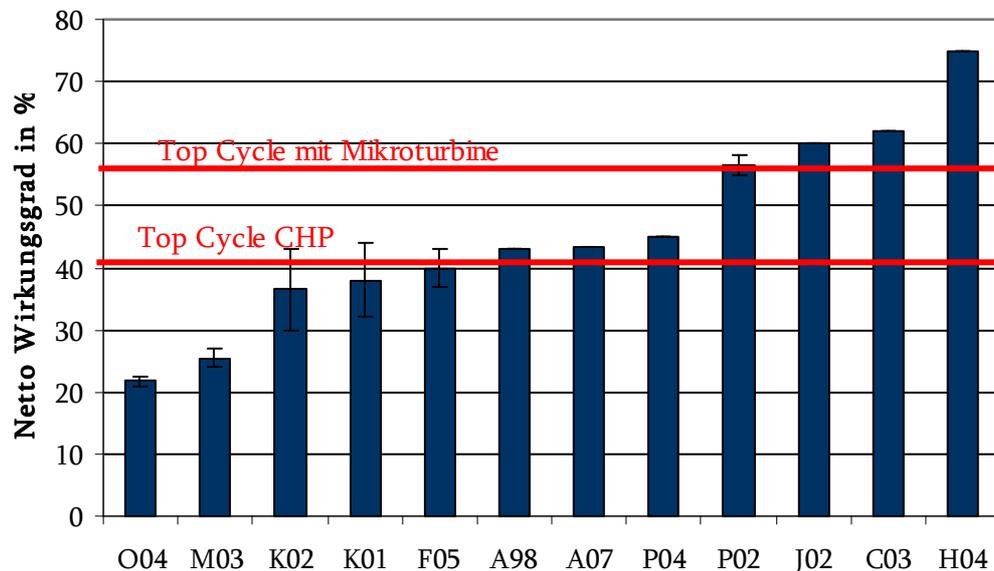


Bild 1: Schema des TopCycle Konzepts [Karl05]

Bei der Kopplung von Biomassevergassern und SOFCs sind jedoch einige Bestandteile des biogenen Gases wie Schwefel, Alkali, Partikel, Chlor und höherkettige Kohlenwasserstoffe, sogenannte Teere, für die SOFCs problematisch. Während Auswirkungen von Partikeln, Alkali und Teeren auf die SOFCs noch kaum erforscht, jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit negativ sind, setzen Schwefel und Chlor mit einiger Sicherheit die Leistung der SOFC herab [Mats00]. Alle genannten Bestandteile sollen in aktuellen Konzepten durch eine aufwendige Gasreinigung dem Gas entzogen werden. Diese Lösung ist besonders für Teere, die einen teilweise beträchtlichen Anteil des Heizwertes des biogenen Gases ausmachen [Nuss02] [Biol07], eine wenig wünschenswerte Option. Ideal wäre eine energetische Umsetzung der Teere in der SOFC. Auch ein inertes Verhalten der Teere wäre noch akzeptabel, während jedoch ein für die SOFC schädliches Verhalten, hervorge-

rufen z.B. durch Kohlenstoffablagerungen, nicht gewünscht ist In diesem Fall müssten externe Reformiereinheiten eingesetzt werden, die den Wirkungsgrad, die Verfügbarkeit und die Wirtschaftlichkeit des Systems weiter herabsetzen würden. Die genaue Kenntnis über die Auswirkungen von Teeren auf SOFCs ist somit von großer Bedeutung, um eine sinnvolle Kombination von Biomassevergaser und SOFC umsetzen zu können.



O04: Omos04: SOFC, 200 kW, gas cleaning, only district heating

M03: McII03: MCFC

K02: Kivi02: MCFC, 4.5 bar, GCU, 60 MW

K01: Kivi01: MCFC, 60 MW, gas cleaning, steam turbines and expanders

F05: Ferm05: MCFC, 2-3 MW, gas cleaning, gas turbine

A98: Amos98: MCFC, 4 MW, steam cycle, fuel utilization <100%

A07: Atha07: SOFC, 10 MW, steam turbine

P04: Proe04: SOFC, 4 MW, gas cleaning, gas turbine

P02: Pals00: SOFC, 4-5 MW, gas cleaning, gas turbine

J02: Jura02: MCFC, microturbine

C03 Chan03: SOFC, methane, 4-5 bar, 1.3 MW

H04: Hill04: SOFC, 55% fuel cell efficiency, gas and steam turbine

Bild 2: Thermodynamische Analyse des TopCycles im Vergleich mit anderen Systemen [Saul06]

1.1 Aufgabenstellung

Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung der Umsetzung von höherkettigen Kohlenwasserstoffen und der Auswirkung dieser hinsichtlich der Degradation von SOFC Brennstoffzellen.

Folgende drei Fälle bezüglich des Verhaltens von Teeren in SOFCs scheinen möglich:

- Im Gas vorhandene Teere werden in der SOFC reformiert und energetisch umgesetzt.
- Im Gas vorhandene Teere werden in der SOFC nicht oder nur teilweise reformiert, schädigen die Zelle jedoch nicht.
- Im Gas vorhandene Teere werden in der SOFC nicht oder nur teilweise reformiert, schädigen die SOFC und verringern ihre Leistung.

Es sollen Messmethoden erarbeitet werden, mit deren Hilfe die Umsetzung von Teeren in SOFCs ermittelt werden können. Anschließend soll die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in SOFCs bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Faktoren, die eine mögliche Umwandlung von Teeren in SOFCs beeinflussen könnten, sollen hierbei berücksichtigt werden. Denkbar wäre eine Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, von der Stromdichte und der Brennstoffausnutzung der Brennstoffzelle. Die Trockengaszusammensetzung könnte ebenfalls die Umwandlungsreaktionen der Teere im Gas beeinflussen. Eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teeren untereinander ist ebenfalls wahrscheinlich.

Des Weiteren soll die Abhängigkeit der Brennstoffzellendegradation von der Reformierung der im Gas vorliegenden Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Insbesondere soll geklärt werden, ob Kohlenwasserstoffe zu einer Leistungsminderung in der Brennstoffzelle führen und ob diese irreversibel ist.

1.2 Vorgehensweise

Ausgehend von aus der Literatur bekannten Umwandlungsmechanismen der Teerreformierung an Nickelkatalysatoren (Kapitel 2) werden Annahmen zur Teerumsetzung an SOFC Anoden aufgestellt. Mit Hilfe der ebenfalls aus der Literatur bekannten Gleichungen zur Bestimmung der Leerlaufspannung von Brennstoffzellen (Kapitel 3) werden für verschiedene Modelle der Reformierung von Teeren Vorhersagen über die zu erwartende Leerlaufspannung getroffen (Kapitel 5.1). Des Weiteren werden mögliche Degradationsmechanismen an Festoxidbrennstoffzellen erörtert, die unter den vorliegenden Versuchsbedingungen relevant sein könnten.

Neben der Auswertung der Literatur und Berechnungen auf Basis theoretischer Modelle sind experimentelle Untersuchungen erforderlich, um die tatsächlich stattfindenden Reaktionen bestimmen zu können.

Zur Bestimmung der Reaktionen von Teeren in einer SOFC unter Laborbedingungen stehen drei Messmethoden zur Verfügung: die Gaschromatographie, das Messen der Leerlaufspannung und das Messen des Degradationsverhaltens der Zelle. Mittels Gaschromatographie werden während der Versuche sowohl das Gas, das in die Brennstoffzelle geleitet wird, als auch das Gas, das die SOFC wieder verlässt, analysiert und seine Bestandteile bestimmt. Hierdurch können sowohl der Umwandlungsgrad als auch die bei der Reformierung der Teere entstehenden Zwischenprodukte bestimmt werden. Das Messen der Leerlaufspannung gibt ebenfalls Aufschluss darüber, welche Gase an der Zelle vorliegen. Durch Vergleich der Leerlaufspannung mit der theoretischen Nernst'schen Spannung kann eine Aussage darüber gemacht werden, welche Kohlenwasserstoffe zur Spannungserzeugung beitragen. Eine letzte Analysemethode ist die Beobachtung der Brennstoffzellenleistung in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung über die Zeit. Eine Degradation der Brennstoffzellenleistung verrät, ob eine Schädigung der Zelle stattgefunden hat und, nach erneutem Betrieb unter Wasserstoffbedingungen, ob diese reversibel ist oder nicht. Mit Hilfe dieser drei Analysemethoden soll eine Aussage darüber getroffen werden, ob Teere reformiert werden, wenn ja inwieweit, ob sie zur Spannungsbildung beitragen und ob und bei welchen Konzentrationen sie die SOFC schädigen (Kapitel 5).

In einem weiteren Schritt werden Leerlaufspannung und Degradationsverhalten von SOFCs unter realen Bedingungen an vier verschiedenen Vergasern innerhalb Europas im Rahmen des EU Projekts Biocellus getestet (Kapitel 6). Ein Gasreinigungssystem wird der SOFC vorgeschaltet, um unerwünschte Verunreinigungen wie Schwefel, Chlor, Alkali und Partikel zu entfernen. Anhand der gemessenen Leerlaufspannungen und der zugehörigen Gaszusammensetzungen wird die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe im Gas bestimmt. Da die Gaszusammensetzung der Vergaser gewissen Schwankungen unterliegt, ist das Leistungsverhalten der SOFC während der Versuche nur schwer vergleichbar. Daher werden vor und nach den jeweiligen Versuchen Leistungsreferenzkennlinien mit definierter Gaszusammensetzung aufgenommen, die miteinander verglichen werden können. Mit Hilfe dieser Kennlinien kann die Degradation, die die Brennstoffzelle während des Versuchs erlitten hat, bestimmt werden.

Durch Auswertung der Leerlaufspannungen können Aussagen über die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an realen Vergasern getroffen werden. Durch Auswertung der Degradationskurven der SOFCs sollen Rückschlüsse über den Teerumsatz in den Brennstoffzellen gezogen werden und durch Probabilitätsbetrachtungen unwahrscheinliche Degradationsmechanismen ausgeschlossen werden (Kapitel 7).

2 Grundlagen der Teerproblematik

2.1 Entstehung der Teere

Bei der Vergasung von Biomasse werden länger-kettige Kohlenwasserstoffe wie z.B. Lignin (Bild 3) oder Cellulose unter Wärmezufuhr in kürzere Moleküle aufgespalten. Die Brenngase Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan werden gebildet. Weitere Bestandteile des Holzgases sind Kohlendioxid, Wasserdampf, Stickstoff, bei der Vergasung nicht vollständig umgesetzte höherkettige Kohlenwasserstoffe und sonstige Verunreinigungen wie Partikel, Schwefelverbindungen, Alkali und Chloride [Kalt01].

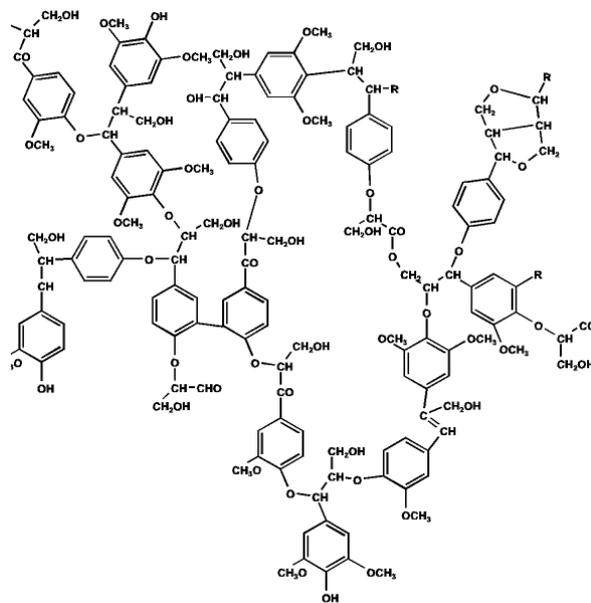
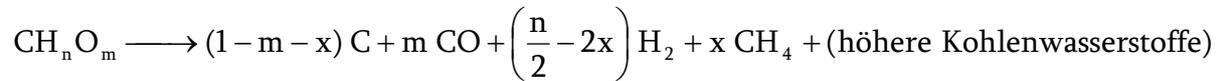


Bild 3: Struktur von Lignin

Die Vergasung findet in drei Teilprozessen statt: Trocknung, Pyrolyse und Vergasung. Bei der Trocknung der Biomasse wird das in der Biomasse als Feuchte vorhandene Wasser verdampft. Die für die Verdampfung benötigte Wärme stammt entweder aus exothermen Reaktionen im Vergaser oder wird aus externen Quellen zugeführt. Die Trocknung ist für den Vergasungsprozess geschwindigkeitsbestimmend, da hierfür die Wärmeleitung in die Brennstoffpartikel und die Diffusion der Gase an die Partikeloberfläche ausschlaggebend sind [Rumm97]. Ab 250°C findet eine Depolymerisation statt, d.h. dass die langkettigen

Moleküle wie Lignin in niedermolekulare Elemente aufgespalten werden. Ab 350°C kommt es zu einem Bruch der aliphatischen Bindungen und ab 600°C werden durch Cracken der Ligninstruktur Aromate wie Phenol freigesetzt und Restkoks entsteht. Während dieses Prozessschritts entstehen die meisten Teere [Elli87]



Sowohl der Trocknungsprozess als auch der Pyrolyseschritt sind wegen ihrer Komplexität und der Abhängigkeiten von einer Vielzahl von Faktoren wie Baugröße des Reaktors, Verweilzeit, Brennstoffeigenschaften etc. nur sehr schlecht modellierbar. Bei Temperaturen über 700°C findet die eigentliche Vergasung statt. In heterogenen Vergasungsreaktionen reagieren feste Reaktionspartner wie z.B. Restkohlenstoff mit den gasförmigen Medien. Durch die Reaktionen der gasförmigen Partner untereinander in homogenen Reaktionen stellt sich schlussendlich die Zusammensetzung des Gases ein. Die ablaufenden Reaktionen sind äußerst vielfältig und komplex und sollen hier nicht im Detail beschrieben werden und können z.B. in [Karl06] nachgeschlagen werden. Die Vielzahl der möglichen Reaktionen lässt sich auf vier voneinander unabhängige Reaktionen reduzieren. In der Literatur werden sehr unterschiedliche Reaktionen hierfür erwähnt [Kalt01] [Zaho04], als Beispiel sollen hier die in [Karl06] erwähnten vier voneinander unabhängigen Reaktionen genannt werden:

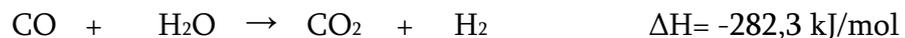
Heterogene Reaktionen:

Boudouard-Reaktion



Homogene Reaktionen:

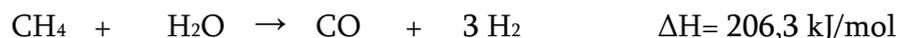
Shift Reaktion



Oxidation von Kohlenmonoxid



Reformierungsreaktion



Zur Modellierung des Vergasungsschrittes stehen eine Vielzahl von Programmen zur Verfügung, die mittels Minimierung der freien Gibb'schen Reaktionsenthalpie die aufgrund des chemischen Gleichgewichts zu erwartende Gaszusammensetzung auszurechnen vermögen. Die Funktionsweise solcher Programme wird in Kapitel 3.4 näher erläutert.

2.1.1 Klassifizierung der Teere

Obwohl es unzählige Teere gibt – weit über 200 Kohlenwasserstoffe werden zur Gruppe der Teere gezählt – existiert leider keine eindeutige Definition des Begriffs „Teer“. Eine häufige, allgemein verwendete Definition lautet, dass Teere höherkettige Kohlenwasserstoffe sind, die bei der Abkühlung eines biogenen Gases kondensieren [Miln98] [Dayt02]. Je nach Temperatur, auf die herabgekühlt wird, werden also verschiedene Arten von Kohlenwasserstoffen auskondensiert und somit zu den Teeren gezählt. So ist z.B. umstritten, ob die sogenannten BTX (Benzol, Toluol und Xylol) zu den Teeren zu zählen sind. Sie können zwar zu Rußbildung in der Arbeitsmaschine führen, kondensieren jedoch bei Raumtemperatur, auf die üblicherweise gekühlt wird, nicht aus. Die von der EU unterstützten Bemühungen der europäischen Vergaser-Community, sich auf eine einheitliche Definition der Teere zu einigen, mündete in folgende Formulierung: „Teer ist ein generischer, unspezifischer Term für die Gesamtheit aller im biogenen Produktgas vorhandenen organischen Komponenten mit Ausnahme der gasförmigen Kohlenwasserstoffe C1 bis C6“ [Neef03] [Gasi06].

Die Vielzahl der bei der Vergasung von Biomasse entstehenden Teere wird auf verschiedene Art und Weise kategorisiert [Neub08]. Teere werden nach ihrer Entstehung in Niedrig- und Hochtemperaturteere oder in Primär-, Sekundär- und Tertiärteere eingeteilt [Miln98]. Nach den analytischen Möglichkeiten bzw. Eigenschaften ist eine Einteilung in Gesamtteer, gravimetrische Teere, GC-detektierbare Teere, leichte und schwere Teere [Brag07] und eine Einteilung nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften in verschiedene Gruppen bzw. Klassen möglich [Devi05] [Core03] [Hasl00].

Üblich ist z.B. die Einteilung in primäre, sekundäre und tertiäre Teere nach [Miln98] bzw. [Evan87]. Diese Einteilung berücksichtigt, wann die Teere beim Vergasungsprozess bevorzugt entstehen. Bei moderaten Drücken und Aufheizraten, wie sie in Vergasern üblich sind, entstehen zunächst die sauerstoffreichen Primärteere. Diese Primärteere entstehen während des Pyrolysevorgangs nach erster Trocknung bei Zufuhr von Wärme ohne Reaktanten von außen. Bei der Pyrolyse von Lignin entstehen hierbei überwiegend substituierte Phenole wie Phenol, Kresol, Guaiacol und Eugenol [Unge02]. Anschließend werden diese Art von Teeren durch Dehydratisierung, Decarbonylierung und Decarboxylierung unter Freisetzung von CO, CO₂ und H₂ in Sekundärteere umgewandelt. Durch Rekombination kleiner Molekülfragmente entstehen die sogenannten tertiären Teere, für deren Bildung es hoher Temperaturen bedarf. Die genauen Umwandlungsreaktionen hängen

von den Faktoren ab, die ein katalytisches und thermisches Cracken der Teere ermöglichen. Insbesondere reduzieren hohe Temperaturen und das Vorhandensein von Pyrolysekoks die Teerbeladung primärer Teere im Gas. Die Pyrolysemechanismen von Biomasse sind in Bild 4 dargestellt. Die Zuordnung der Teere in primär, sekundär und tertiär ist dabei teilweise nicht eindeutig und viele Teere werden je nach Quelle mehreren Gruppen zugeordnet. Eine Einordnung wurde z.B. vom Fraunhofer Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik Umsicht [Unge02] vorgenommen, eine andere von Milne und Evans [Miln98].

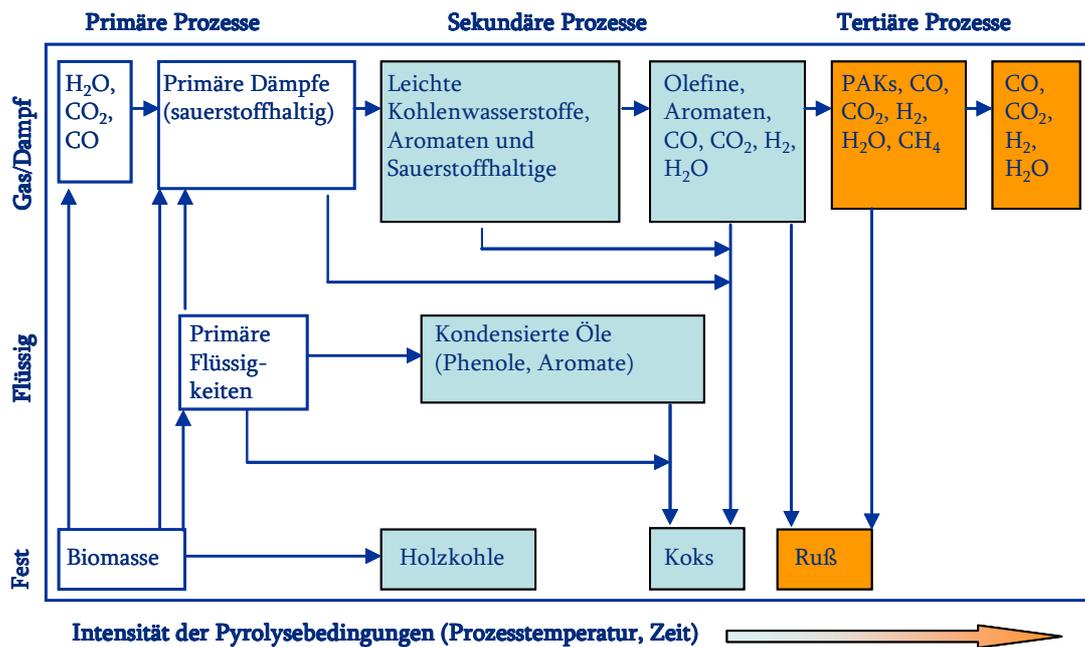


Bild 4: Pyrolysemechanismen von Biomasse nach [Miln98]

Eine weitere Katalogisierung von Teeren wurde von ECN, dem niederländischen Energieforschungszentrum (Energy Center of the Netherlands) durchgeführt. Hierbei werden die Teere aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung in fünf verschiedene Klassen eingeteilt [Berg02] (siehe Tabelle 1).

Eine genaue Zuordnung der einen Klassifizierung gegenüber der anderen ist schwierig, da erstere nicht eindeutig ist. In Tabelle 2 sind einige häufig vorkommende Teere mit ihrer jeweiligen Klassifizierung aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass Teere der zweiten Klasse primären Teeren zugeordnet werden, Teere der dritten und vierten Klasse sekundären oder tertiären Teeren. Teere der fünften Klasse entsprechen tertiären Teeren. Benzol wird zu den tertiären Teeren hinzugezählt, während die ECN Klassifizierung Benzol nicht als Teer ansieht. Die Formeln und Strukturen der in der Tabelle erwähnten Kohlenwasserstoffe und weiterer sind im Anhang zu finden.

Tabelle 1: ECN Klassifizierung der Teere

Klasse 1:	Vom GC nicht detektierbare Teere. Diese Klasse beinhaltet die schwersten Teere, die schon bei hohen Temperaturen und sehr geringen Konzentrationen auskondensieren.
Klasse 2:	Heterozyklische Komponenten wie z.B. Phenol, Pyridin und Kresol. Diese Komponenten sind wegen ihrer Polarität meist gut wasserlöslich.
Klasse 3:	Aromatische Komponenten. Leichte Kohlenwasserstoffe, die keine Probleme wegen Kondensation oder Wasserlöslichkeit bereiten.
Klasse 4:	Leichte polyaromatische Kohlenwasserstoffe (2 bis 3 Ring PAKs). Diese Komponenten kondensieren bei relativ hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen (z.B. bei 100°C 1000mg/Nm ³).
Klasse 5:	Schwere polyaromatische Kohlenwasserstoffe (4 bis 5 Ring PAKs). Diese Komponenten kondensieren bei relativ hohen Temperaturen und geringen Konzentrationen (z.B. bei 170°C 10mg/Nm ³).

Tabelle 2: Vergleich der Teerklassifizierungssysteme nach [Berg02] und [Miln98]

	primäre Teere	sekundäre Teere	tertiäre Teere
Klasse 2	Phenol, Kresol, Guaiacol	Benzofuran, Dibenzofuran	
Klasse 3		Toluol, Styrol, Xylol,	Toluol, Styrol
Klasse 4		Inden, Biphenyl	Phenanthren, Naphthalin, Acenaphthen, Anthracen, Acenaphthylen
Klasse 5			Pyren

Der Teergehalt eines Gases wird üblicherweise entweder über das sogenannte Teerprotokoll oder mittels Gaschromatographie bestimmt. Das Teerprotokoll ist eine Richtlinie, die in [Neef03] erarbeitet wurde und zur europäischen Norm [DIN06] geführt hat. Zur Durchführung eines Teerprotokolls wird eine definierte Menge an biogenem Gas bei definierten Temperaturen durch Isopropanol geleitet. Dadurch werden die im Gas vorhandenen Teere im Isopropanol gelöst. Anschließend wird das Isopropanol verdampft, wobei die niedrig siedenden im Isopropanol vorhandenen Kohlenwasserstoffe ebenfalls verdampfen. Die verbleibende Substanz sind die im Gas vorhandenen höher siedenden Teere. Das Teerprotokoll liefert daher keinen oder nur teilweisen Aufschluss über die im Gas vorhandenen kleineren Kohlenwasserstoffe. Ebenfalls keine Informationen werden über die einzelnen im Gas vorhandenen Teerkomponenten geliefert, sondern nur über die ge-

samte Menge des im Gas vorhandenen gravimetrischen Teergehalts. Der Aufbau eines Teerprotokolls ist in Bild 5 dargestellt.

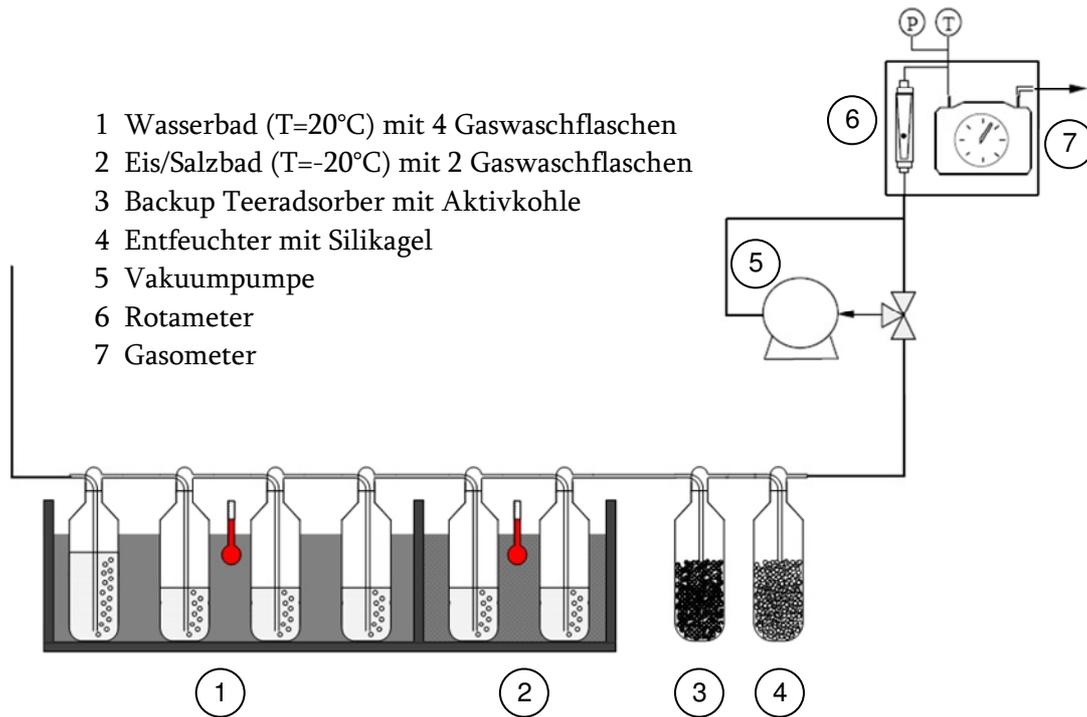


Bild 5: Schematische Abbildung des Teerprotokolls [Neef03]

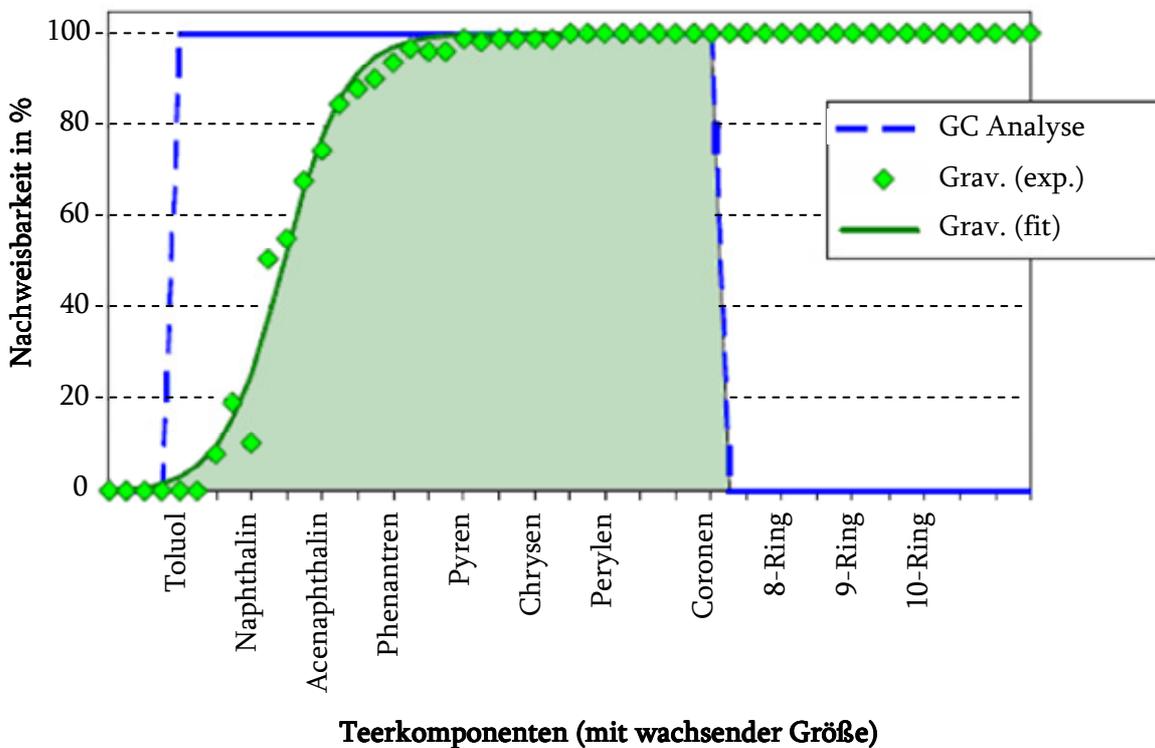


Bild 6: Vergleich der Nachweisbarkeit von Teeren mittels GC Messungen und Teerprotokoll [Neef03]

Das GC hingegen liefert genauen Aufschluss über die im Gas vorhandenen Arten von Teeren, kann jedoch sehr schwere Teere nicht mehr messen. Auf die genaue Funktionsweise eines GCs wird in Kapitel 4.4 genauer eingegangen. Die unterschiedliche Detektierbarkeit von Teeren mittels Teerprotokoll und Gaschromatograph ist in Bild 6 verdeutlicht. Während kleine Kohlenwasserstoffe nur mit Hilfe des GCs bestimmt werden können, können sehr große Kohlenwasserstoffe nur mit Hilfe eines Teerprotokolls erfasst werden.

2.1.2 Biomassevergaserbauarten: ihre Teergehalte und Gaszusammensetzungen

Welche Arten von Teeren im Brenngas vorliegen, hängt auch maßgeblich von der Bauart des Vergasers ab. Hierbei unterscheidet man zwischen autothermen und allothermen Vergasern. Bei den autothermen Vergasern wird die Wärme für die endothermen Reaktionen des Vergasungsprozesses aus der partiellen Verbrennung des Brennstoffes mittels Sauerstoff bereitgestellt. Die Vergasung ist gleichbedeutend mit einer unterstöchiometrischen Verbrennung. Bei der allothermen Vergasung wird die Wärme für die endothermen Reaktionen des Vergasungsprozesses aus einer externen Quelle bereitgestellt. Vergasungsmedium ist meist nicht mehr Luft oder Sauerstoff, sondern Wasserdampf.

Die zwei am weitesten verbreiteten Bauweisen des autothermen Vergasers sind der Gleichstrom- und der Gegenstromvergaser (siehe Bild 7). Hierbei wird der Brennstoff in einer Schüttung in einen Behälter eingebracht. Die Brennstoffzufuhr erfolgt meist von oben, die Ascheabfuhr unten. Der Brennstoff sinkt mit der Zeit nach unten. Da für größere Ausführungen dieser Vergaserbauart keine gleichmäßige Durchströmung der Schüttung mit Vergasungsmedium mehr gewährleistet werden kann, werden Gleich- und Gegenstromvergaser nur bis zu einer Größe von einigen MW gebaut. Gleich- und Gegenstromvergaser unterscheiden sich hauptsächlich durch die Gasführung. Das Gas durchläuft im Gegenstromvergaser von unten kommend nacheinander die Verbrennungs-, Vergasungs-, Pyrolyse- und Trocknungszone. Das in der Vergasungszone entstehende Brenngas wird daher in der Pyrolysezone mit Teeren beladen. Hierdurch ist diese Bauform durch einen besonders hohen Teergehalt an Primärteeren gekennzeichnet. Im Gleichstromvergaser durchläuft das Gas von oben kommend zuerst Trocknungs- und Pyrolysezone und im Anschluss Verbrennungs- und Vergasungszone. Die in der Pyrolysezone entstandenen Teere werden in der Verbrennungszone am Koks reduziert. Daher zeigt diese Art von Vergaser geringere Konzentrationen an Teeren als der Gegenstromvergaser auf.

Weitere autotherme Vergasertypen sind der autotherme Wirbelschichtvergaser und der Flugstromvergaser, die in [Karl06] näher beschrieben sind.

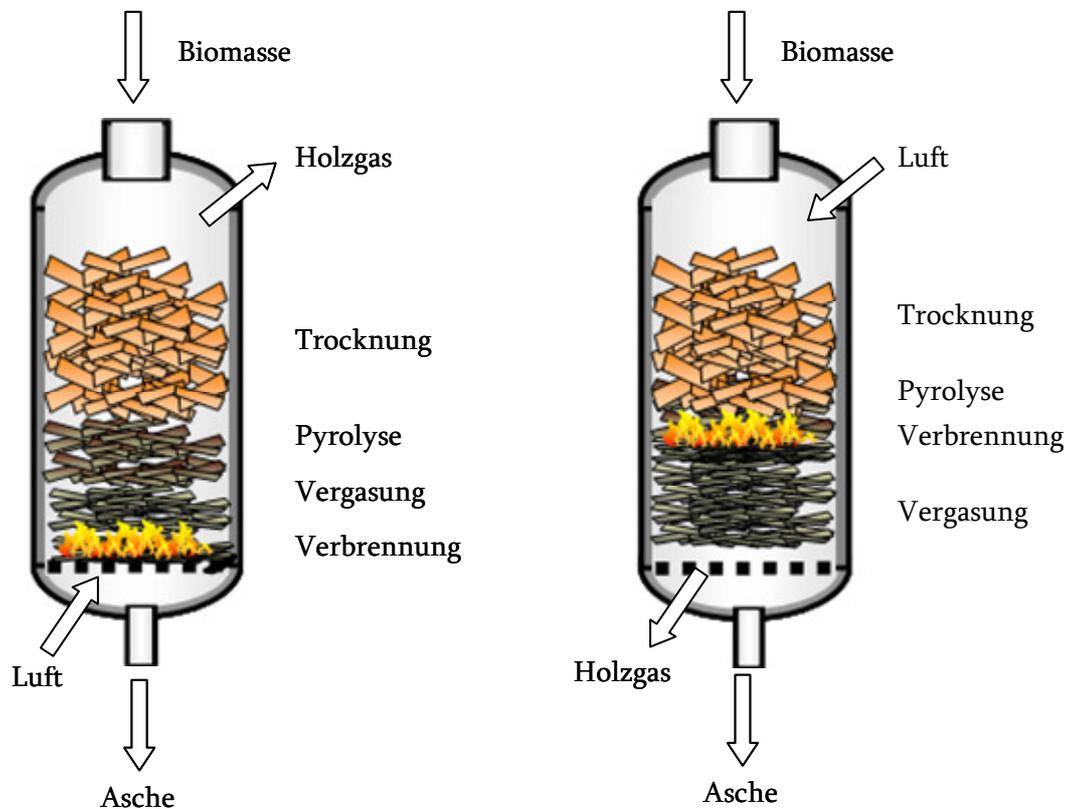


Bild 7: Schematische Darstellung eines Gegenstrom- und Gleichstromvergasers [Karl04]

Die am weitesten verbreitete Bauform des allothermen Vergasers ist der Wirbelschichtvergaser (Bild 8). In Wirbelschichtvergasern durchströmt das Vergasungsmittel ein aus feinkörnigem Material bestehendes Bett, in das ein geringer Anteil an zu vergasender Biomasse eingetragen wird. Durch die Durchströmung mittels eines Gases lockert sich das Bett auf. Je nach Gasgeschwindigkeit spricht man von einer stationären oder zirkulierenden Wirbelschicht. Bei der stationären Wirbelschicht bilden sich hohe Turbulenzen und Blasen, bei der zirkulierenden ist die Gasgeschwindigkeit noch höher, so dass Bettmaterial ausgetragen wird. Eine zirkulierende Wirbelschicht ermöglicht deshalb eine Aufheizung des Bettmaterials außerhalb des Vergasers, z.B. mittels Verbrennung von Biomasse, und einen anschließenden Wiedereintrag des aufgeheizten Bettmaterials in den Vergaser. Weiterhin zeichnet sich die Wirbelschicht durch einen besonders guten Wärmeübergangskoeffizienten wirbelschichtseitig aus. Daher ist der Wirbelschichtvergaser für eine allotherme Vergasung, bei der die größte technische Herausforderung die Einbringung der für die endothermen Reaktionen benötigte Wärme ist, in besonderem Maße geeignet.

Der Teergehalt eines Wirbelschichtreaktors liegt zwischen dem des Gegenstrom- und dem des Gleichstromvergaser.

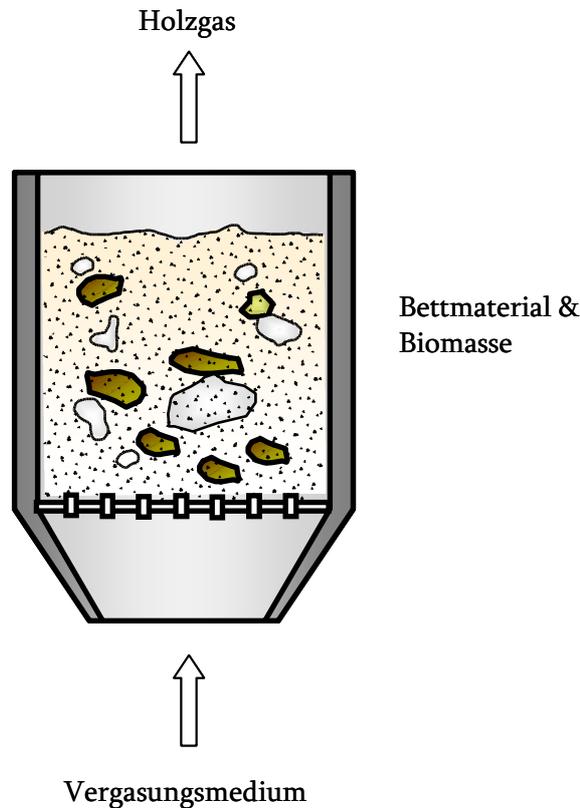


Bild 8: Schematische Darstellung eines Wirbelschichtvergaser [Karl04]

Die unterschiedlichen Teergehalte und Teerzusammensetzungen der einzelnen Vergasertypen sind in Tabelle 3 zusammengetragen.

Tabelle 3: Teergehalte und -zusammensetzungen einzelner Vergasertypen [Schm01]

	Gleichstromvergaser	Gegenstromvergaser	Wirbelschichtvergaser
Teergehalt	0,1 g/Nm ³	100 g/Nm ³	1 g/Nm ³
primäre Teere	gering	dominierend	gering
sekundäre Teere	gering	bedeutend	bedeutend
tertiäre Teere	dominierend	gering	bedeutend

Obwohl es unzählige Teere gibt, so gibt es doch für jeden Vergaser innerhalb einer Klasse eine dominierende Spezies, die weitaus häufiger als andere Teere ihrer Klasse vorkommt. Bild 9 zeigt eine Verteilung der Teere der Klassen 4 und 5 eines Wirbelschichtvergaser von ECN [Paas04]. Phenol, Toluol, Naphthalin und Pyren sind meist die häufigsten Ver-

treter ihrer Klasse und werden daher vielfach als Modellteere zur Darstellung aller Teere ihrer Klasse verwendet.

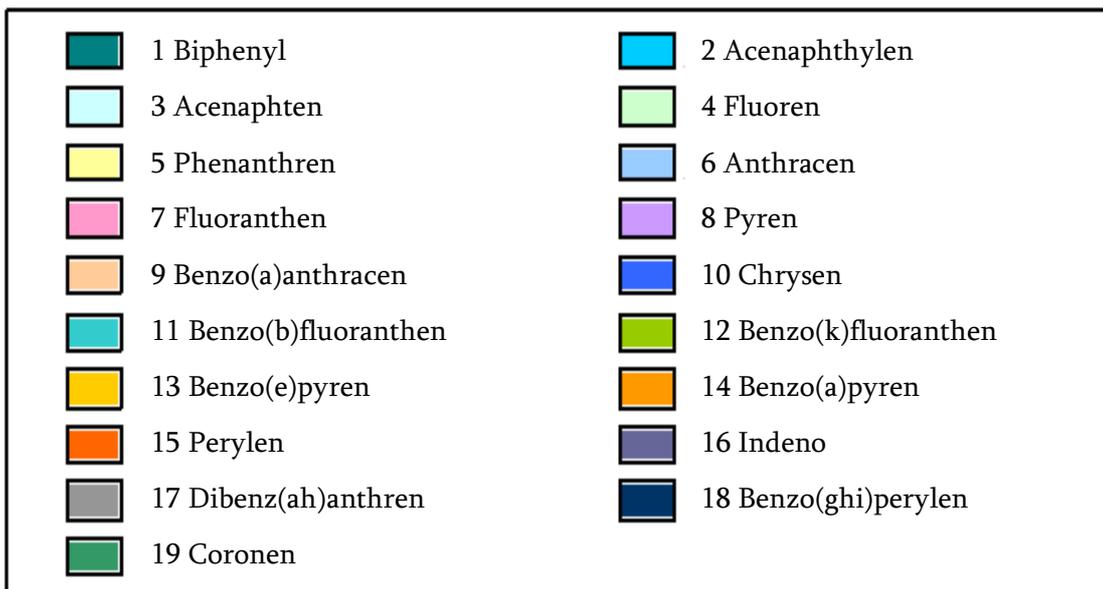
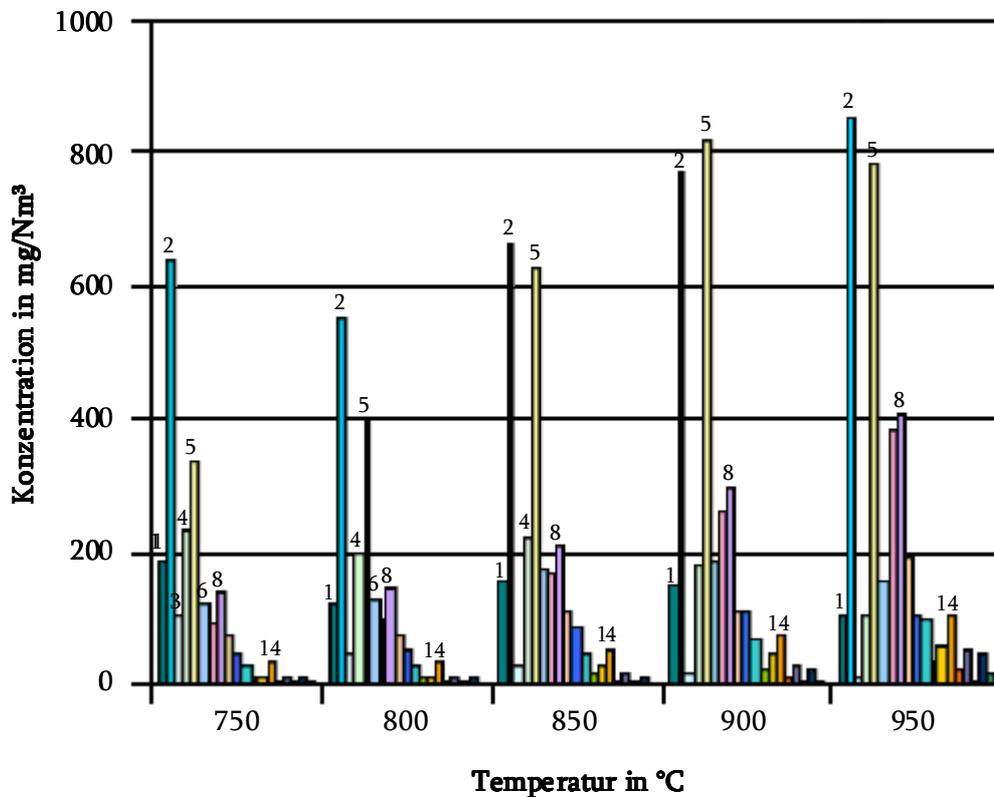


Bild 9: Teerauswahl eines Wirbelschichtvergasers bei verschiedenen Temperaturen [Paas04]

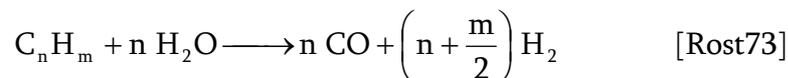
Auch die Gaszusammensetzung der verschiedenen Vergaser unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Betriebsparameter wie Vergasermedium, Druck, Temperatur und

Art der Wärmezufuhr. Das Brenngas luftbetriebener autothermer Vergaser enthält Stickstoff, eine geringe Menge an Methan und hat einen geringeren Heizwert als das Brenngas allothermer Vergaser. Das Brenngas wasserdampfbetriebener allothermer Vergaser enthält kaum Stickstoff und einen sehr hohen Anteil an Wasserstoff und Wasserdampf.

2.2 Teerumsetzung an Nickelkatalysatoren

Die rein thermische Umsetzung (Cracken) der Teere ist grundsätzlich möglich, erfordert aber praktisch Temperaturen über 1400°C, was selbst bei einer Prozessführung, die weitgehend ohne eine Nettoerhöhung der Gasaustrittstemperatur auskommt, zu erheblichen energetischen Einbußen führt [Jess96 2].

Neben der mechanischen Gaswäsche z.B. mit RME ist die Verwendung eines Katalysators die am häufigsten verwendete Technik zur Entfernung von Teeren aus einem biogenen Gasstrom. Die Wasserdampfreformierung von Kohlenwasserstoffen an einem Katalysator ist ein komplexer Prozess, der viele hintereinander und parallel ablaufende Reaktionen beinhaltet. Die Gesamtreaktion kann folgendermaßen beschrieben werden:



Der genaue Ablauf der Teilreaktionen ist auch für die noch relativ einfache Reformierung von Methan an einem Katalysator noch nicht geklärt. Es gibt jedoch Modellansätze, die auch mittels kinetischen Untersuchungen bestätigt werden.

Unumstritten ist der grobe Ablauf der Katalyse von Gasen an Feststoffen, auch heterogene Katalyse genannt:

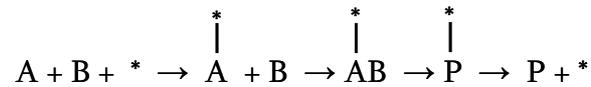
1. Diffusion der Reaktanten zum Katalysator
2. Adsorption der Reaktanten an der Katalysatoroberfläche
3. Reaktion zwischen den Reaktanten
4. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
5. Diffusion der Produkte vom Katalysator fort.

Die heterogene Katalyse kann dabei nach zwei unterschiedlichen Mechanismen verlaufen [Wedl97].

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus besagt, dass beide reagierenden Moleküle A und B adsorbiert werden und dabei das Produkt P entsteht:



Charakteristisch für den Eley-Rideal-Mechanismus ist, dass nur ein Molekül vor der Wechselwirkung mit dem anderen adsorbiert zu sein braucht:



Das Sternchen * symbolisiert einen Adsorptionsplatz an der Katalysatoroberfläche.

Bei beiden Mechanismen bewirkt die Herabsetzung der Aktivierungsenergie eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie können Umwandlungspfade erschlossen werden, die vorher wegen einer zu hohen nötigen Aktivierungsenergie nicht möglich waren. Das thermodynamische Gleichgewicht wird jedoch durch die Anwesenheit eines Katalysators nicht verschoben, lediglich teilweise erst ermöglicht. Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie ist in Bild 10 verdeutlicht.

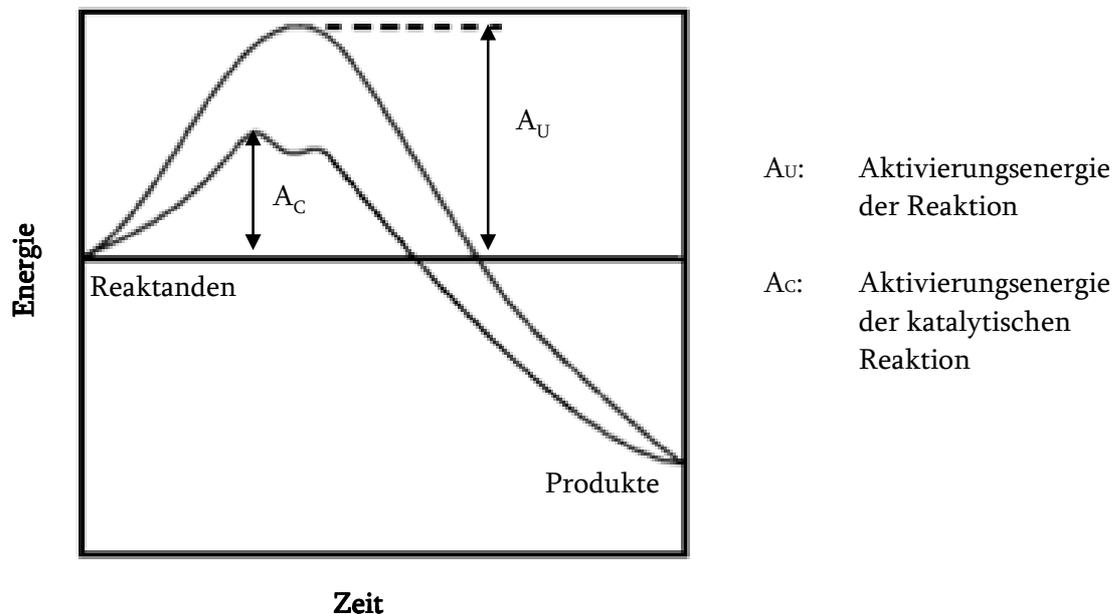


Bild 10: Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch einen Katalysator [Winn05]

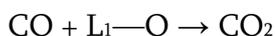
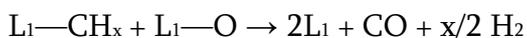
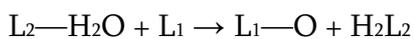
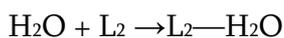
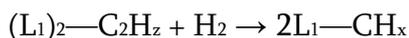
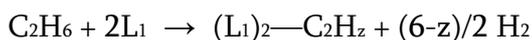
Die Aktivität eines Katalysators hängt mit der Stärke der Chemisorption zusammen. Um eine hohe Aktivität zu zeigen, sollte der Festkörper die Reaktanten adsorbieren können. Andererseits darf die Chemisorption nicht zu stark sein, da ansonsten entweder die anderen Reaktanten nicht mit dem Adsorbat reagieren können oder die adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche nicht mehr beweglich sind. Viele Metalle sind zur Adsorption von Gasen in der Lage. Die Stärke der Adsorption nimmt im Allgemeinen in der Reihenfolge O_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CO , H_2 , CO_2 , N_2 ab. Nickel ist z. B. in der Lage, diese Gase mit Ausnahme von Stickstoff zu adsorbieren [Atki96].

Für die Reformierung von Methan an Nickel wurde in [Xu89] ein Modell entwickelt, das mittels Versuchen validiert werden konnte. Laut [Xu89] laufen folgende Reaktionen am Katalysator ab (Das Sternchen * symbolisiert wieder einen Adsorptionsplatz an der Katalysatoroberfläche):

1. H₂O reagiert an der Nickeloberfläche zu adsorbiertem Sauerstoff und gasförmigem Wasserstoff.
2. Methan wird an der Nickeloberfläche adsorbiert. Das adsorbierte Methan reagiert entweder mit dem adsorbierten Sauerstoff oder dissoziiert in chemisorbierte Radikale wie CH₃—*, CH₂—*, CH—* und C—*. Die Konzentration dieser kohlenstoffbeinhaltenden Radikale ist wesentlich geringer als die Konzentration der aktiven Plätze.
3. Der adsorbierte Sauerstoff und die kohlenstoffhaltigen Radikale reagieren zu *—CH₂O, *—CHO oder *—CO, *—CO₂ oder H₂—*.
4. Der gebildete Wasserstoff wird entweder direkt in die Gasphase entlassen oder befindet sich weiterhin im Gleichgewicht als H—* oder H₂—*. Gleiches gilt für das gebildete Kohlenmonoxid und -dioxid.

Es ergibt sich daher eine Vielzahl von möglichen Reaktionspfaden zur Bildung der Reformierungsprodukte.

In [Rost73] wurde basierend auf den Annahmen für die Methanreformierung an Nickelkatalysatoren ein Modell für die Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen anhand von Ethan entworfen. Rostrup-Nielsen geht davon aus, dass eine Chemisorption an einem Doppelplatz verbunden mit einer Dehydrierung den Anfang der Reformierung bildet, gefolgt von einem Bruch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und der Bildung eines CH_z Radikals. Wie auch [Xu89] geht er davon aus, dass die Adsorption von Wasser ebenfalls eine bedeutende Rolle spielt. Jedoch siedelt Rostrup-Nielsen diese nicht am Nickelkatalysator an, sondern am Katalysatorträgermaterial. Unter der Annahme, dass L₁ und L₂ freie Plätze auf dem Katalysator (L₁) und dem Trägermaterial (L₂) sind, ergibt sich folgende Reaktionssequenz:



Auch in diesem Modell ergibt sich eine Vielzahl von Reaktionspfaden zur Bildung der Reformierungsprodukte. Welche der Einzelreaktionen am langsamsten abläuft und somit

für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend wird, ist noch nicht geklärt. Während z.B. [Sinf69], [Gucz72] behaupten, der Bruch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung sei geschwindigkeitsbestimmend, sieht [Free68], [Shep69], [Boud72] in der Desorption der Produkte den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Für Cyclokohlenwasserstoffe wird ein ähnlicher Mechanismus vermutet. In [Korre95] und [Korre97] werden als häufigste erste Spaltprodukte von Naphthalin Tetralin und Decalin erwähnt. Als Bildungsmechanismus erscheint also die Hydrierung eines Naphthalinrings gefolgt von der Hydrierung des zweiten Naphthalinrings als wahrscheinlich (Bild 11).

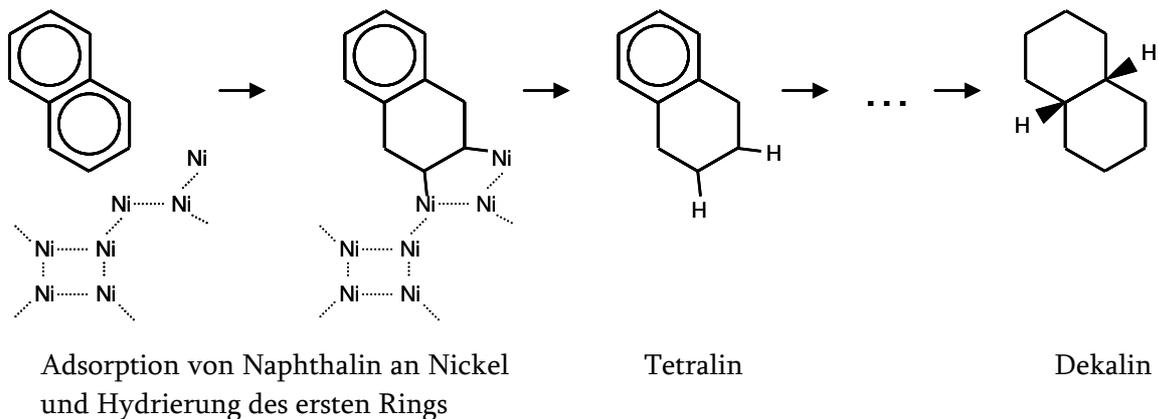


Bild 11: Mechanismus zur Spaltung von Naphthalin an Nickel zu Dekalin

[Irsi02] erwähnt als zweiten möglichen Spaltungsmechanismus von Naphthalin eine intramolekulare Umlagerung gemäß Bild 12. Treibende Kraft für diese Umlagerung sind Torsionsspannungen des Ringes, die das Umlagerungsprodukt 2-Methyl-Inden nicht mehr aufweist.

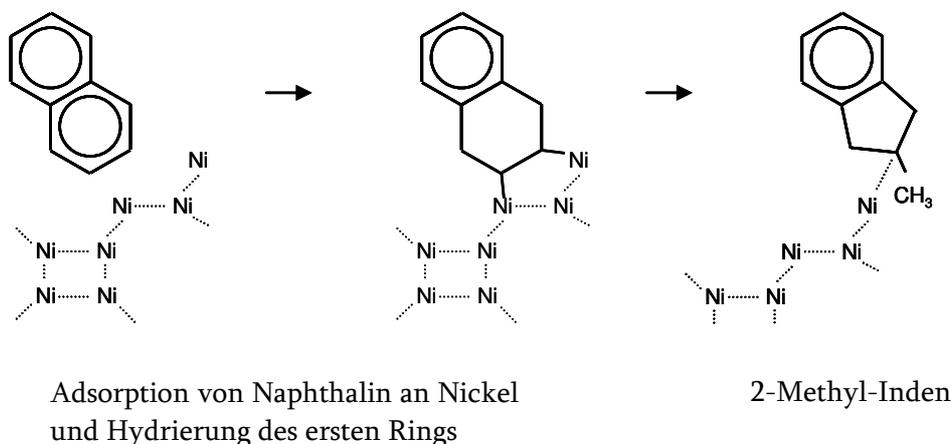


Bild 12: Mechanismus zur Spaltung von Naphthalin an Nickel zu 2-Methyl-Inden

Die erreichten Umsatzraten von Teeren an Nickelkatalysatoren sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Wasserdampfgehalt, Strömungsgeschwindigkeit des Gases, Temperatur, Permanentgaszusammensetzung, Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teeren untereinander und das verwendete Material und seine Struktur beeinflussen die Reformierung von Teeren am Nickel (Bild 13). So berichtet [Coll01] von einer steigenden Aktivität bei steigender Temperatur, steigendem Wasserdampfgehalt und sinkender Ringzahl der Teere mit Ausnahme von Naphthalin. Ebenfalls zu beobachten ist eine steigende Tendenz zu Kohlenstoffablagerung mit steigendem Molekulargewicht der Teere. Durch Vergleich der Umsetzungsraten bei verschiedenen Versuchsbedingungen stellt Coll eine Rangfolge in der Reaktivität der Teere auf:

Benzol > Toluol >> Anthracen >> Pyren > Naphthalin

Die Reaktivität von Benzol ist somit größer als die des Toluols. Dessen Fähigkeit, eine chemische Reaktion einzugehen, ist wiederum wesentlich höher als die des Anthracens und Pyrens. Naphthalin hat die geringste Reaktivität aller untersuchten Teere und wird somit am langsamsten reformiert.

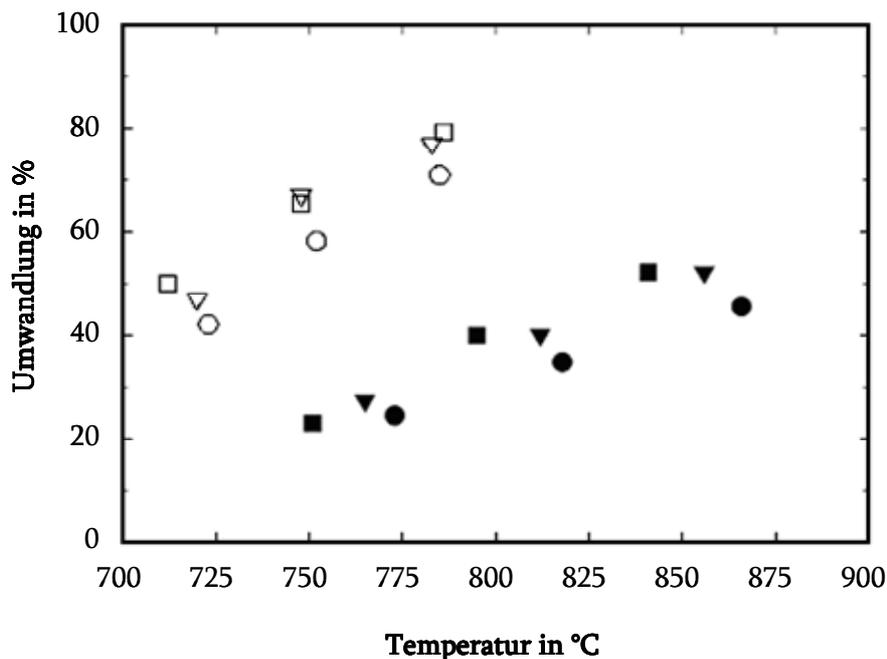
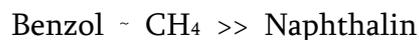


Bild 13: Katalytische Umsetzung von Toluol an Nickel an zwei verschiedenen Nickelkatalysatoren (weiß = rein, schwarz = mit Verunreinigungen (MgO, SiO₂, CaO, K₂O, Fe₂O₃)) bei drei verschiedenen S/C Verhältnissen (2,5 (Kreis), 3,8 (Dreieck) und 6,5 (Viereck)) nach [Coll01]

Ähnliche Ergebnisse erzielte auch Jess [Jess97]. Für die Kohlenwasserstoffe Methan, Benzol und Naphthalin erhielt er unterschiedliche Umwandlungsraten in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Bild 14). Im Gegensatz zu Coll untersuchte er auch die Wechselwir-

kungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe untereinander und fand dabei heraus, dass die Anwesenheit von Naphthalin die Reformierung von Benzol verzögert. Während Benzol bei Temperaturen über 500°C bereits vollständig reformiert ist, wenn es dem Gas einzeln beigemischt wird, findet sich in einem Gasgemisch mit Naphthalin noch Benzol bei Temperaturen bis 750°C wieder. Die Umwandlung von Methan wird ebenfalls durch die Anwesenheit von Naphthalin behindert. In Anwesenheit von Naphthalin wird Methan erst ab Temperaturen von 950°C komplett umgesetzt. Die Umwandlung von Naphthalin wird jedoch nicht von der Anwesenheit von Methan oder Benzol beeinflusst. Jess schließt daraus, dass sowohl Methan als auch Benzol nur sehr schwach am Katalysator adsorbiert werden und daher weder die Reformierung von Naphthalin noch die Reformierung des jeweils anderen beeinflussen:



Für Gase, die in vollständig reformiertem Zustand vorliegen sollen, schlägt Jess aus oben genannten Gründen Katalysatorbetriebstemperaturen von über 950°C vor.

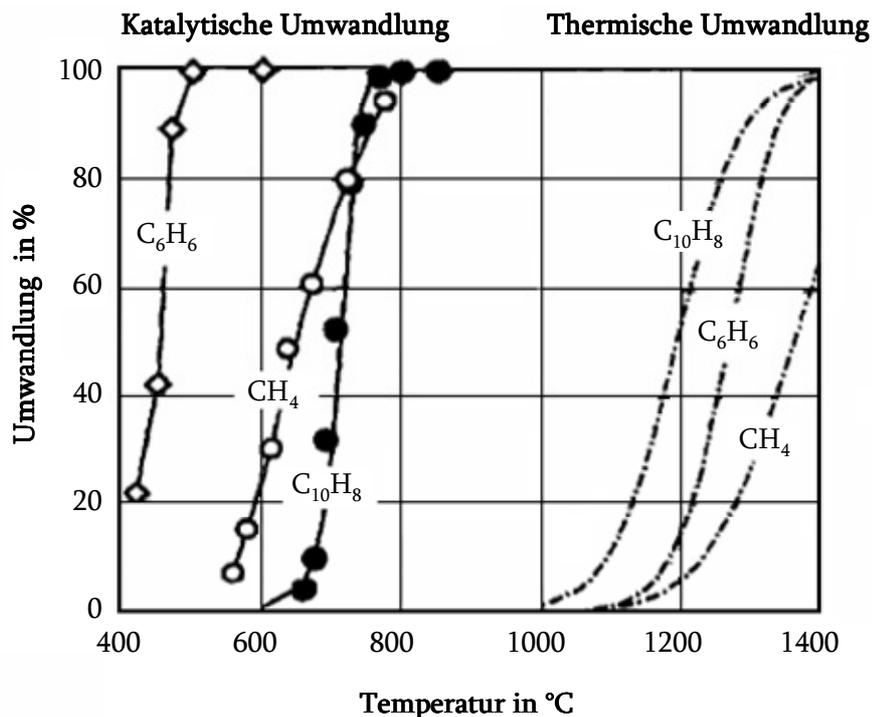


Bild 14: Katalytische Umsetzung von Benzol (C₆H₆), Methan (CH₄) und Naphthalin (C₁₀H₈) an Nickel bei einzelner Beimischung [Jess96]

2.3 Teerumsetzung an SOFC Brennstoffzellen

Untersuchungen zum Thema Teerumsetzung an SOFC Brennstoffzellen werden erst seit einigen Jahren durchgeführt. Viele wissenschaftliche Veröffentlichungen konzentrieren sich bei der Biomasse-Thematik eher auf die Permanentgaszusammensetzungen als auf die Verunreinigungen im biogenen Gas. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit den Auswirkungen von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan im Gas beschäftigen [Baro04] [Eguc95] [Eguc02] [Liu03] [Mads05] [Webe02]. Übereinstimmend berichten diese Quellen, dass die Permanentgaszusammensetzung der Brennstoffzelle keine Probleme bereitet, solange genügend Wasserdampf für eine Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen vorhanden ist.

Eine Forschungsgruppe um Singh et al. der Universität Dakota [Hutt05] untersuchte das Leistungsverhalten von Brennstoffzellen mit verschiedenen Teerbelastungen. Einem Wasserstoffvolumenstrom wurde ein Gemisch aus Toluol, Naphthalin, Phenol und Pyren in verschiedenen Konzentrationen beigemischt. Mit dem teerbeladenen Gas wurden anodengestützte SOFCs von 9 cm² Fläche bei 750°C mit konstantem Strom beaufschlagt. Singh et al. stellten fest, dass die Spannung und damit die Leistung der Brennstoffzelle zunächst anstieg und ab einer gewissen Teerkonzentration einbrach (siehe Bild 15). Er führte dies auf Kohlenstoffablagerungen in der Brennstoffzelle zurück, da der Anodenvolumenstrom nicht befeuchtet war und daher Kohlenstoffablagerungen thermodynamisch möglich waren. Eine Aussage, wie und in welcher Menge die im Gas vorhandenen Teere umgesetzt wurden, wurde nicht gemacht.

Weitere Untersuchungen zu dem Thema führten Dekker et al. durch [Dekk07]. Dekker mengte einem Referenzgas bestehend aus 16% CO, 14% CO₂, 14% H₂, 13% H₂O, 36% N₂ und 4% CH₄ verschiedene Teere in folgenden Volumenkonzentrationen zu: 0,1% Acetylen, 1,4% Ethylen, 0,4% Toluol, 525 ppm Naphthalin, 126 ppm Phenanthren, 22 ppm Pyren. Bei vollständiger Reformierung hätten die Kohlenwasserstoffe in folgendem Maße zum Heizwert des Brennstoffs beigetragen: 25% CH₄, 1% Acetylen, 13% Ethylen, 11% Toluol, 2% Naphthalin, 0,7% Phenanthren und 0,1% Pyren, was einem Gesamtanteil von 52,8% entspricht. Während die Beimengung von Acetylen, Ethylen und Toluol zu einer Leistungssteigerung der Zelle führte, brach bei der Beimengung von Naphthalin und Pyren die Leistung der Zelle sehr schnell ein (siehe Bild 16). Dekker führte das darauf zurück, dass Naphthalin die Reformierung der anderen Kohlenwasserstoffe blockiert und daher nicht mehr genügend Brennstoff für die Zelle zur Verfügung stand. So ist am Brennstoffzellenausgang, wo die Permanentgaszusammensetzungen gemessen werden,

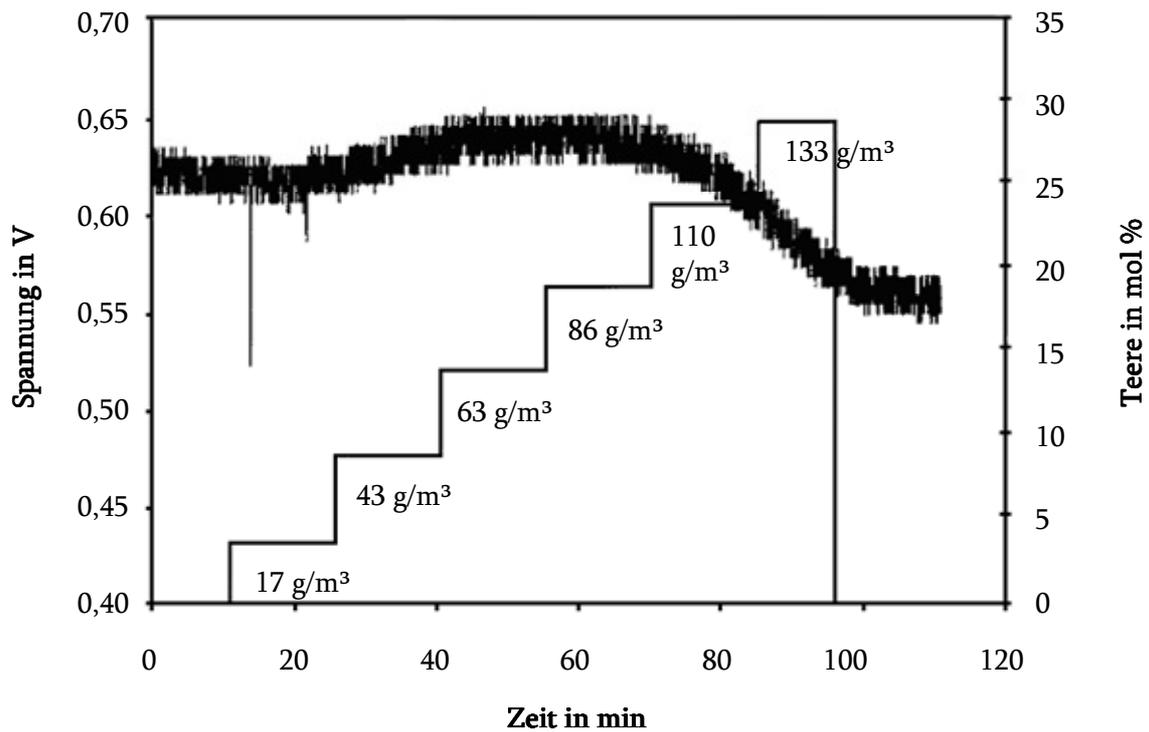


Bild 15: Degradationsverhalten einer SOFC unter verschiedenen Teergehalten nach [Hutt05]

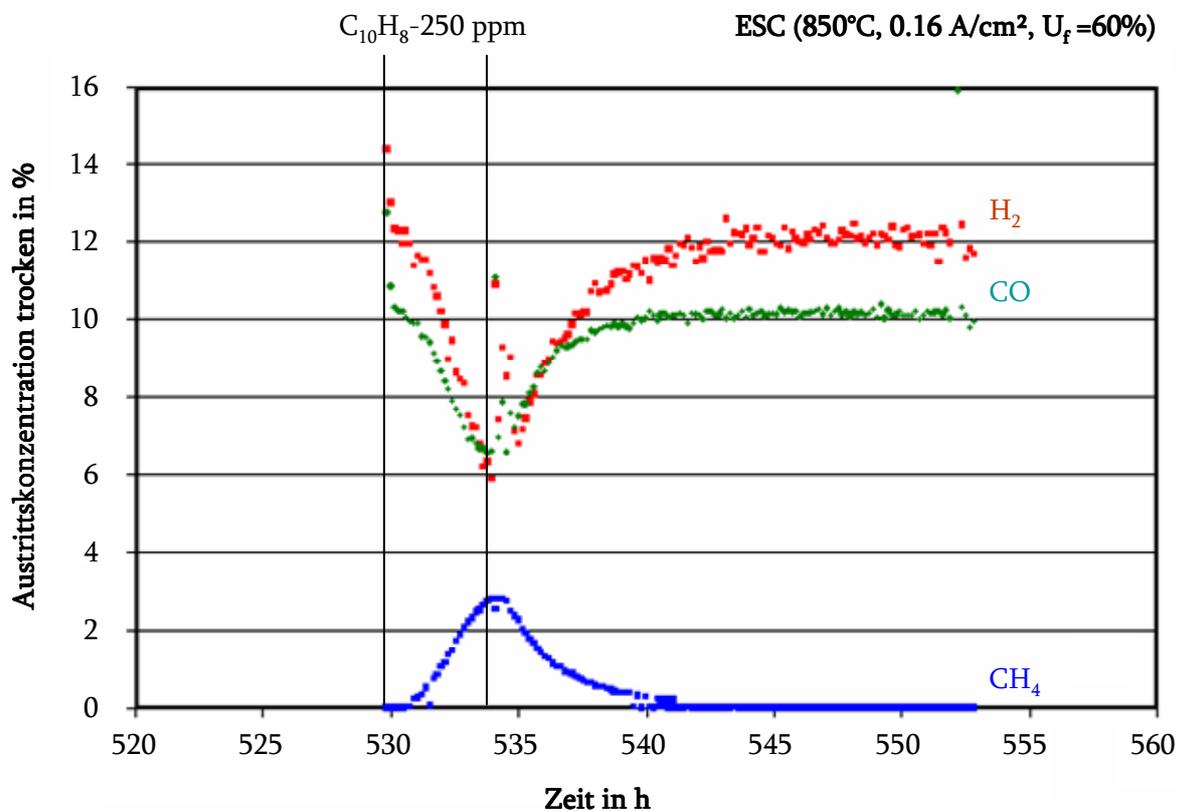


Bild 16: Leistungsverhalten einer elektrolytgestützten SOFC (ESC) unter Teerbela-
dung nach [Dekk07]

eine deutlich Zunahme des Methangehalts und eine Abnahme des Wasserstoff- und des Kohlenmonoxidgehalts nach Beimengung des Naphthalins zu beobachten. Der Brennstoffausnutzungsgrad wäre, unter der Annahme, dass Methan nicht als Brennstoff zur Verfügung steht, 93%. Bei solch hohen Brennstoffausnutzungsgraden werden häufig hohe Degradationen beobachtet. Messungen der im Abgas noch vorhandenen Teere, die die These noch weiter bestätigt hätten, konnten leider nicht durchgeführt werden.

Mermelstein et al. wiederum berichten in [Merm08] von Brennstoffzellenversuchen mit unbefeuchtetem und befeuchtetem Wasserstoff, dem sie Toluol, Benzol, Naphthalin und Pyren beimengen. Mittels Strom-Spannungs-Kennlinien und Impedanzspektroskopie wird das Degradationsverhalten von SOFC Brennstoffzellen unter teerbeladenem Gas untersucht. SOFCs, die unbefeuchtet und mit geringer Stromstärke betrieben wurden, zeigten eine höhere Degradation als SOFCs, die befeuchtet oder mit höherer Stromstärke betrieben wurden (siehe auch Bild 17). Durch das im Gas vorhandene oder durch den Strom entstehende Wasser wurden laut Mermelstein die Teere reformiert und führten so zu geringeren Kohlenstoffablagerungen. Zwar wird in [Merm08] erwähnt, dass eine Möglichkeit der Gasanalyse des Anodenabgases besteht, jedoch werden leider keine Ergebnisse genannt.

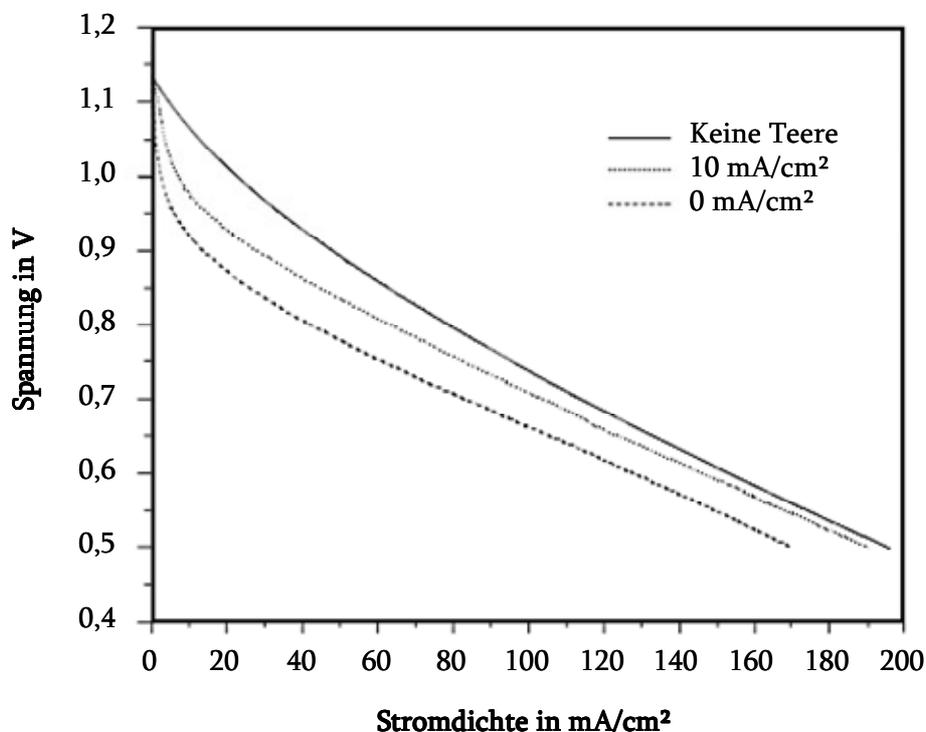


Bild 17: Strom-Spannungskennlinien einer SOFC nach 30 Minuten Betrieb mit 10mA/cm² und mit 0mA/cm² mit Benzol und ohne nach [Merm08]

In [Bode05] wird neben der Aktivität des Katalysatormaterials auch auf die Bedeutung des Trägermaterials hingewiesen. Die Wasserdampfmoleküle werden nicht nur am Nickel, sondern auch am Träger adsorbiert und dissoziiert. Die entstehenden OH Gruppen werden zum Nickel transferiert und mindern die Kohlenstoffablagerung, indem der Abbau adsorbierter Kohlenwasserstoffe erhöht wird. Die Crack-Reaktionen können nicht nur am Katalysator, sondern auch am Trägermaterial stattfinden. Saure Trägermaterialien wie Aluminiumoxid oder Zirkonoxid fördern die Crackreaktionen mehr als alkalische Träger wie Magnesiumoxid. Laut Boder werden Kohlenstoffablagerungen vermindert bzw. unterbunden, wenn die Spaltung und Transferierung des Wasserdampfs schneller vonstatten geht als das Cracken der Kohlenwasserstoffe.

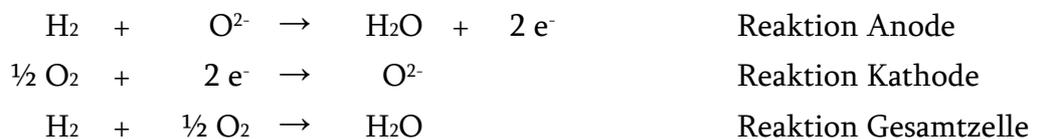
Singh et al. beschäftigen sich mit der Teerumsetzung an SOFC Brennstoffzellen auf theoretischer Ebene. In [Singh05] wurden für verschiedene Betriebsparameter die Kohlenstoffablagerungen berechnet, die sich aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts ergeben würden. Singh et al. kommen zu dem auch bereits für Methan formulierten Schluss, dass die zu erwartenden Kohlenstoffablagerungen von Temperatur, Wasserdampfgehalt und Stromstärke abhängen. Je größer der Wasserdampfgehalt und die an der Zelle anliegende Stromstärke sind, desto geringer sind die zu erwartenden Kohlenstoffablagerungen. Bei einem Wasserdampfgehalt oder einer Stromstärke, die oberhalb eines kritischen Wertes liegen, sind gar keine Kohlenstoffablagerungen mehr zu erwarten. Ähnliches gilt für die Temperatur: werden eine obere kritische oder eine untere kritische Temperatur über- oder unterschritten, so ist mit Kohlenstoffablagerungen zu rechnen. Die genauen Betriebsparameter, bei denen die Zelle kohlenstofffrei betrieben werden kann, hängen von der jeweiligen Gaszusammensetzung ab.

3 Grundlagen der SOFC

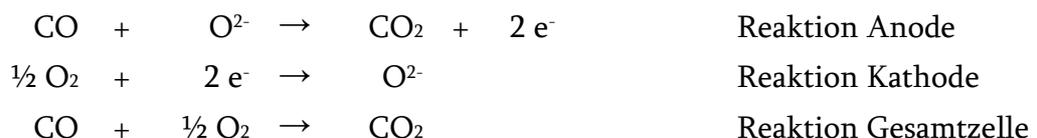
Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, der chemische Energie in elektrische umwandeln kann, ohne den Umweg über die Wärmeerzeugung gehen zu müssen. Die erste Brennstoffzelle wurde von Sir William Robert Grove 1839 entwickelt. Werkstoffprobleme und die Erfindung des Verbrennungsmotors und des Elektrodynamos ließen die Brennstoffzellentechnologie jedoch in vorläufige Vergessenheit geraten. SOFC Brennstoffzellen sind nichtsdestotrotz die effizientesten Einheiten, die jemals für die Umwandlung von chemischen Brennstoffen in elektrische Energie erfunden worden sind.

3.1 Aufbau einer SOFC

Bild 18 zeigt den Aufbau einer SOFC. Die SOFC gehört zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen und besteht aus einem oxidkeramischen Elektrolyten, der bei Temperaturen zwischen 600 und 1000°C zum Sauerstoffionenleiter wird. Er trennt Anoden- und Kathodenseite gasdicht voneinander ab. Kathodenseitig reagieren Sauerstoffmoleküle unter Aufnahme von Elektronen zu Sauerstoffionen. Diese wandern aufgrund des Sauerstoffpartialdruckgefälles auf die Anodenseite, wo Wasserstoff unter Elektronenabgabe mit ihnen zu Wasserdampf reagiert. Die abgegebenen Elektronen wandern über den Interkonnektor und einen Widerstand zur Kathode und verrichten so elektrische Arbeit. Die Reaktionen für Wasserstoff an der Zelle lauten:



Diese Reaktion ist ebenfalls mit Kohlenmonoxid möglich:



Ob die folgende Reaktion mit Methan tatsächlich vonstatten geht oder Methan zuerst reformiert und die entstehenden Wasserstoff- und Kohlenmonoxidmoleküle dann umgesetzt werden, ist umstritten (siehe auch Kapitel 3.5):

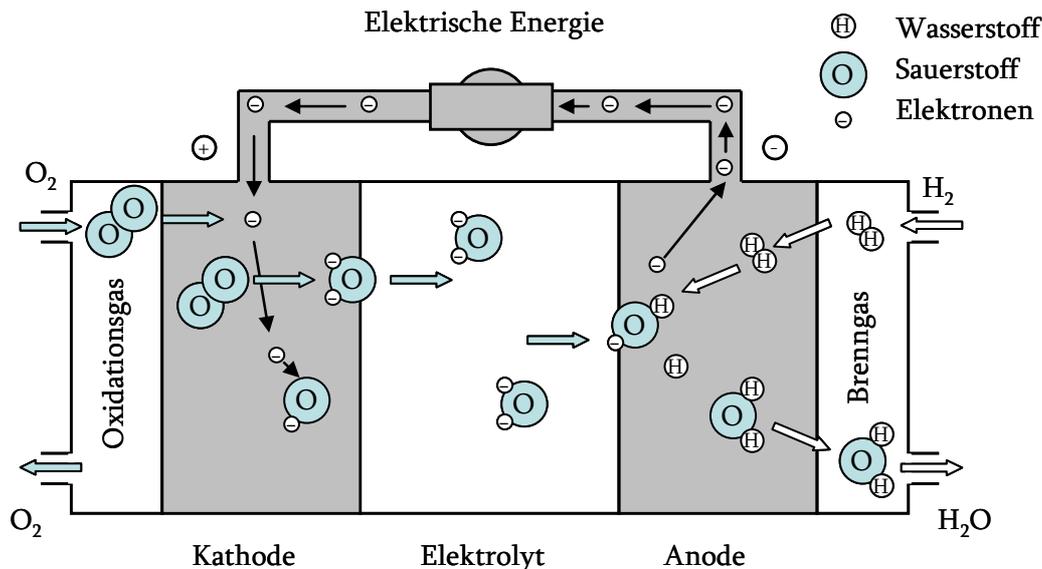
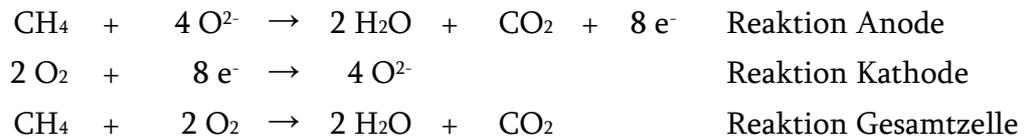


Bild 18: Schematischer Aufbau einer SOFC

3.1.1 Funktionale Schichten einer SOFC

Aufgrund der verschiedenen Funktionen, die die jeweiligen Schichten einer SOFC Membran zu erfüllen haben, sind auch die Anforderungen an das verwendete Material unterschiedlich. Alle verwendeten Materialien sollten jedoch geringe Material- und Herstellungskosten aufweisen und einfach in sehr dünnen Schichten aufzutragen sein.

Elektrolyt

Der Elektrolyt muss bei Betriebstemperatur möglichst gut Ionen leiten, jedoch keine Elektronenleitfähigkeit aufweisen. Er muss gasdicht und sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmosphäre chemisch stabil sein. Zudem sollte er auch in Berührung mit dem Kathoden- und Anodenmaterial diese chemische Stabilität beibehalten.

Das zurzeit am meisten verwendete Material, das diese Bedingungen erfüllt, ist Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ). Durch die Dotierung des Zirkonoxids ZrO₂ mit Yttrium Y₂O₃ wird die Leitfähigkeit des Elektrolyts für Sauerstoffionen durch Bildung von Fehl-

stellen erhöht. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit erreicht bei 8% Yttriumgehalt ihr Maximum. Weiterhin tritt durch das Zumischen von Yttrium eine Stabilisierung der kubischen Phase des Zirkonoxids von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt von 2680°C ein [Stüb02]. Somit wird eine Phasenumwandlung im Elektrolyten beim Aufheizen der Brennstoffzelle verhindert. Da die Phasen unterschiedliche spezifische Volumina besitzen, würde eine Phasenumwandlung ein Platzen des Elektrolyten zur Folge haben. Außerdem trägt Yttrium zu einer erhöhten mechanischen Stabilität des Elektrolyts bei, was besonders für elektrolytgestützte Brennstoffzellenkonzepte von Bedeutung ist [FCHB04].

Kathode

Hauptaufgabe der Kathode ist es, den Luftsauerstoff zu reduzieren und zum Elektrolyten zu transportieren. Die Kathode sollte daher porös, ionenleitend, elektrisch leitend und in oxidierender Atmosphäre chemisch stabil sein. Ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient sollte dem des Elektrolyten angepasst sein, um thermische Spannungen in der Brennstoffzelle zu vermeiden.

Perowskite eignen sich in besonderem Maße für diese Aufgabe. Perowskite sind orthorhombische Kristallformen, die der Gitterstruktur ABO_3 gehorchen. A ist dabei ein großes Kation und B ein kleines Anion, welches von Sauerstoffionen eingeschlossen wird. Standardwerkstoff ist Lanthanmanganat $LaMnO_3$, das durch Dotierung mit 15-30% Strontium eine höhere elektrische Leitfähigkeit erreicht und allgemein unter LSM (Lanthan-Strontium-Manganat) bekannt ist [Webe02].

Perowskite sind katalytisch wirksam und elektrisch leitend, nicht jedoch ionenleitend. Daher wird dem LSM in der sogenannten Funktionsschicht, die sich dem Elektrolyten anschließende Schicht, zu gleichen Teilen YSZ zugemischt, um die Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Hierdurch wird die sogenannte Dreiphasengrenze, dem Ort an dem Gasphase, ionenleitende und elektrisch leitende Schicht aufeinander treffen, auf die ganze Kathodenfunktionsschicht ausgeweitet. Die elektrische Leitfähigkeit wird von einer zweiten Schicht nur bestehend aus Perowskit übernommen.

Anode

Die Anode hat analoge Aufgaben zur Kathode. Sie ermöglicht den Transport von Sauerstoffionen vom Elektrolyten zur Anode und die Reaktion dieser zu Wasserdampf bzw. Kohlendioxid mit dem Brennstoff. Die Anode sollte daher porös, ionenleitend, elektrisch leitend und in reduzierender Atmosphäre chemisch stabil sein. Ihr thermischer Ausdeh-

nungskoeffizient sollte dem des Elektrolyten angepasst sein, um thermische Spannungen in der Brennstoffzelle zu vermeiden.

Da an der Anode reduzierende Bedingungen vorliegen, können hier auch Nicht-Edelmetalle zum Einsatz kommen. Häufig werden sogenannte Cermets, metallisch-keramische Verbindungen, verwendet. Das Metall, meist Nickel, wird in eine keramische Struktur eingebunden. Dadurch wird ein Zusammensintern der Nickelkörner bei hohen Temperaturen verhindert und es entsteht ein Material, dessen Ausdehnungskoeffizient an den des Elektrolyten angepasst werden kann und der dennoch gute elektrische Leitfähigkeit und katalytische Wirkung aufweist.

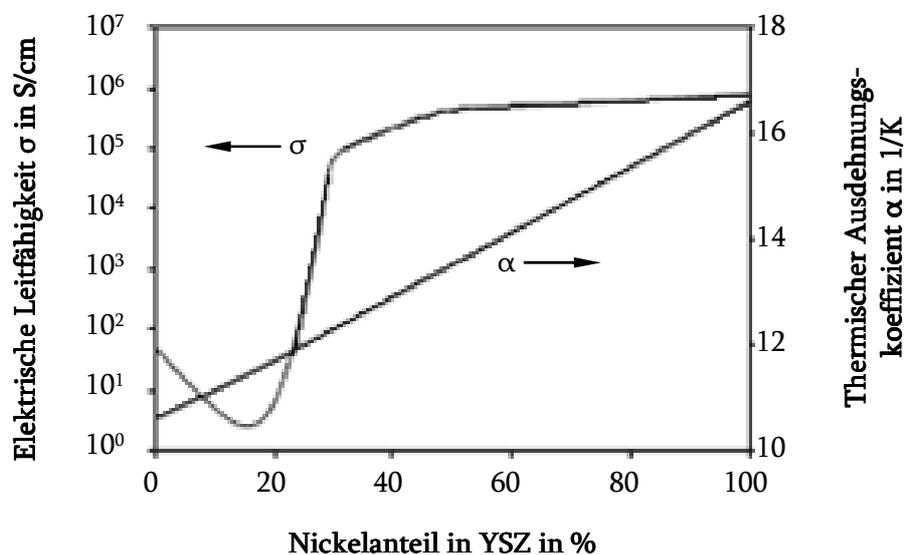


Bild 19: Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient einer Ni-8YSZ Probe in Abhängigkeit des Nickelanteils [Steh08]

Die Leitfähigkeit und die thermische Ausdehnung in Abhängigkeit des Nickelgehalts eines solchen Cermets sind in Bild 19 dargestellt. Während der thermische Ausdehnungskoeffizient linear vom Nickelgehalt abhängt, steigt die elektrische Leitfähigkeit des Cermets mit steigendem Nickelgehalt sprunghaft an. Ab einem Nickelgehalt von ca. 40% verbinden sich die einzelnen Nickelkörner im Cermet zu einem durchgehenden Leitungspfad. Die Leitfähigkeit des Cermets, die vorher der des Keramikanteils entsprach, nimmt den Wert des Metalls an. Dieses Phänomen, auch genannt Perkolationschwelle, wird mittels der Perkolations-theorie [McLa90] näher beschrieben. Für die Anode wählt man üblicherweise einen Nickelgehalt knapp oberhalb der Perkolationschwelle, da das Cermet in dieser Zusammensetzung bereits eine gute Leitfähigkeit jedoch eine dem Elektrolyten noch ähnliche thermische Ausdehnung besitzt. Ähnlich wie in der Kathode wird

auch in der Anode durch Beimischung von YSZ die Dreiphasengrenze auf die gesamte Anodenfunktionsschicht ausgeweitet und somit die Effizienz der Elektrode erhöht.

Ein weiteres, immer häufiger verwendetes Material für Anoden ist Ni-GDC (Nickel und Gadolinium dotiertes Cerium). Das GDC erfüllt dabei die gleichen Aufgaben wie das YSZ, verringert jedoch im Vergleich mit YSZ das Anodenüberpotential [Ishi00].

Interkonnektor

Der Interkonnektor muss elektrisch leitend und gasdicht sein. Er muss sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre chemisch stabil sein und sein thermischer Ausdehnungskoeffizient sollte dem der SOFC angepasst sein, um thermische Spannungen zu vermeiden.

Zur Zeit befinden sich sowohl keramische als auch metallische Interkonnektoren im Einsatz. Als keramische Interkonnektoren werden oft Lanthan- und Yttriumchromite verwendet. Sie zeichnen sich zwar durch gute chemische Stabilität aus, besitzen jedoch eine eingeschränkte Leitfähigkeit und sind relativ teuer. Metallische Interkonnektoren weisen das Problem auf, dass ihre thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur schwer an die der SOFC anzupassen sind und dass sie bei hohen Temperaturen in sauerstoffreicher Atmosphäre nichtleitende Oxidschichten bilden. Ein weiteres Problem von metallischen Interkonnektoren ist das Ausdampfen von Chrom von temperaturbeständigen Stählen unter oxidierender Atmosphäre, das sich unter Bildung von Chrom-Mangan-Spinell an der Kathode ablagert und diese nachhaltig schädigt. Die zur Zeit verwendeten Stähle sind Chromlegierungen, wie z.B. Ducrolloy von Plansee, oder ferritische Stähle, wie z.B. Crofer APU von FZJ/Krupp. Die Ausdehnungskoeffizienten dieser Stähle sind sehr gut an die der Brennstoffzelle angepasst. Das Ausdampfen von Chromoxiden und die Bildung von nichtleitenden Oxidschichten wird durch das Auftragen von Schutzschichten, bestehend z.B. aus Strontium dotiertem Lanthanmanganit oder -cobaltit, verhindert [Kreb06].

Zu Versuchszwecken können auch Edelmetalle wie Platin als Interkonnektoren verwendet werden, die all diese Probleme nicht aufweisen, jedoch für eine industrielle Anwendung zu teuer wären.

3.1.2 Bauarten von SOFCs

Man unterscheidet planare und tubulare Bauarten von Oxidkeramikbrennstoffzellen (Bild 20). SOFCs sind die einzigen Brennstoffzellen, bei denen ein tubulares Design verfolgt

wird. Alle anderen Brennstoffzellen werden nur planar ausgeführt. Bei der SOFC führen Dichtungsprobleme beim planaren Konzept dazu, dass auch das tubulare Konzept weiterverfolgt wird, obwohl dieses eine geringere räumliche Leistungsdichte und lange Leitungspfade aufweist. [FCHB04]

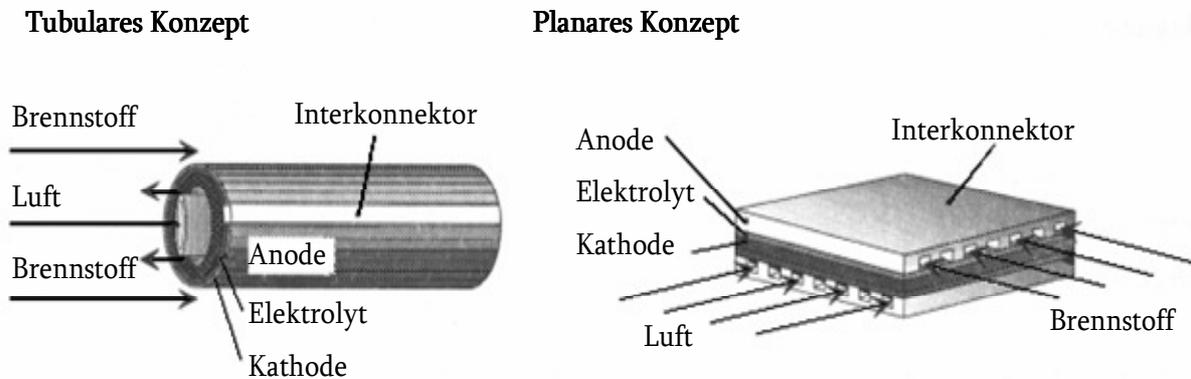


Bild 20: Schematischer Aufbau des tubularen und planaren Konzepts

Unter den tubularen Konzepten sind das Siemens und das Rolls Royce Konzept die bekanntesten. Die Kontaktierung erfolgt entweder an der Stirnseite der Brennstoffzelle oder tangential zur Brennstoffzelle. In beiden Fällen müssen jedoch lange Leitungswege und damit hohe innere Widerstände in Kauf genommen werden. Die Herstellung tubularer Brennstoffzellen ist aufwendig und kostspielig. Die Kathode der Siemens SOFC wird extrudiert und gesintert. Alle weiteren Schichten werden durch Electrochemical Vapour Deposition aufgetragen. Man spricht hierbei von kathodengestützten SOFCs. Ähnliches gilt für die Rolls Royce SOFC, wo alle elektrochemischen Schichten auf ein stützendes Rohr per Electrochemical Vapour Deposition aufgetragen werden.

Bei der planaren Bauweise sind die Brennstoffzellen plattenförmig gebaut. Dadurch ergeben sich weitere Möglichkeiten der Fertigung: Siebdruck, Schlickerguss, Plasmaspritzen und elektrochemische und physikalische Abscheidetechniken. Planare Brennstoffzellen können elektrolyt-, elektroden- oder interkonnektgestützt sein. Die relativ dicke Elektrolytschicht des elektrolytgestützten Konzepts erfordert hohe Betriebstemperaturen, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen, und weist trotzdem relativ hohe Widerstände auf. Anodengestützte SOFCs können mit sehr dünnen Elektrolyten von ca. 20-30 μm beschichtet werden, die eine sehr hohe Leistungsdichte erlauben. Kathodengestützte Konzepte werden selten verfolgt, weil es schwierig ist, einen gasdichten Elektrolyten zu erzeugen, ohne ihn lange bei hohen Temperaturen zu sintern. Dies ist jedoch beim kathodengestützten Konzept nicht möglich, da beim gemeinsamen Sintern von YSZ und LSM ab Temperaturen von 1200°C bis 1400°C eine isolierende Grenzschicht aus Lanthanzirkonat ($\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) entsteht, die mit längerer Sinterzeit immer dicker wird.

Geringere Betriebstemperaturen ermöglichen auch metallgestützte Konzepte, die durch den Einsatz von kostengünstigerem Stahl wirtschaftlicher werden sollen. Jedoch erweisen sich bei diesem Konzept langsame Zellreaktionen und Chromvergiftungen der Kathode als Nachteil.

Das Hauptproblem der planaren Zellen besteht in der Kontaktierung und der Dichtung der Zellen. Zur Kontaktierung werden meist entweder Chromlegierungen (z.B. Ducrolloy von Plansee [www.plansee.at]) oder ferritische Stähle verwendet (Crofer APU [TK08]). Die Dichtung findet entweder über Glaslote oder Glaskeramiklote statt. Auch metallische Lote in Verbindung mit keramischen Schutzschichten zur elektrischen Isolierung werden z.B. bei BMW als kostengünstige Alternativen erforscht [Kreb06].

3.2 Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen

Die maximale reversible Arbeit, die eine SOFC bereitstellen kann, errechnet sich aus der freien Enthalpie der entsprechenden Oxidationsreaktion:

$$W_{\text{rev}}(T) = \Delta^{\text{R}}G(T) = \Delta^{\text{R}}H(T) - T\Delta^{\text{R}}S(T)$$

wobei W_{rev} die reversible Arbeit ist, $\Delta^{\text{R}}G$ die freie Enthalpie der Reaktion, $\Delta^{\text{R}}H$ die Reaktionsenthalpie, T die Temperatur und $\Delta^{\text{R}}S$ die Reaktionsentropie. Die Reaktionsenthalpie $\Delta^{\text{R}}H$ und die Reaktionsentropie $\Delta^{\text{R}}S$ sind temperaturabhängig und können Tabellen wie [Knac91] entnommen werden. In erster Näherung können sie jedoch laut [Kend03] auch als temperaturunabhängig angenommen und unter Standardbedingungen ermittelte Werte verwendet werden.

Die Annahmen einer reversibel arbeitenden Brennstoffzelle gelten für den Fall, dass die Gase getrennt zu- und abgeführt werden, nichtreversible Mischeffekte also ausgeschlossen werden können, und die aus der Reaktion entstehende Entropie $\Delta^{\text{R}}S$ durch reversibel abgeführte Wärme ausgeglichen wird [Kend03].

Der Wirkungsgrad einer reversibel arbeitenden Brennstoffzelle ergibt sich somit zu:

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta^{\text{R}}G(T)}{\Delta^{\text{R}}H(T)}$$

Die Spannung, die an einer reversibel arbeitenden Brennstoffzelle anliegen würde, sei im Folgenden mit „Gibb’scher Spannung“ bezeichnet und berechnet sich mit Hilfe der Anzahl der pro Ionisationsprozess freiwerdenden Elektronen und der Faradayschen Konstante, der elektrischen Ladung pro Stoffmenge einfach geladener Elektronen:

$$U_{\text{rev}} = -\frac{\Delta^R G(T)}{n_{\text{el}} \cdot F} \quad \text{Gleichung 1}$$

Für die Reaktion von Wasserstoff wäre $n_{\text{el}} = 2$ wegen $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.

Der Verlauf der Gibb'schen Spannung über die Temperatur ist in Bild 21 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur für Wasserstoff und Kohlenmonoxid geringere Spannungen zu erreichen sind. Dies wirkt sich auch auf den theoretisch maximal erreichbaren Wirkungsgrad einer ideal arbeitenden Brennstoffzelle aus (Bild 22).

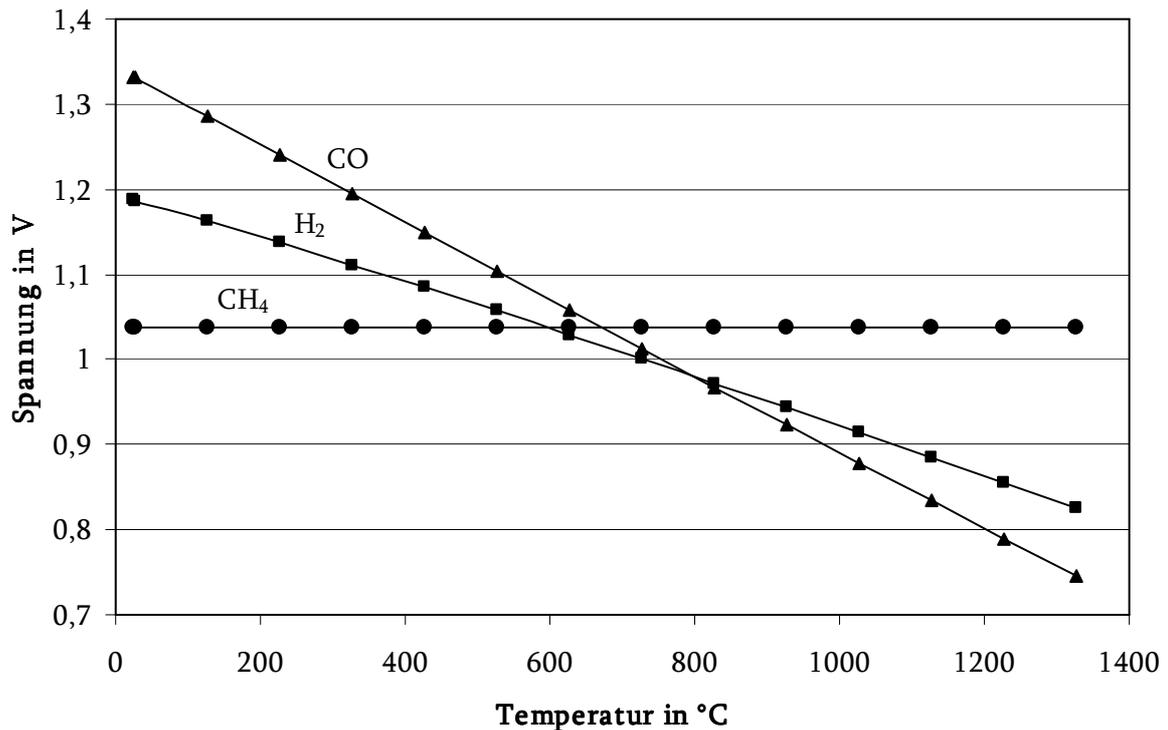


Bild 21: Gibb'sche Spannung für H₂, CO und CH₄ nach Knacke

Unter realen Bedingungen erlaubt ein Vermischen der Gasströme keinen reversiblen Brennstoffzellenbetrieb und die Parameter hängen von den jeweiligen Partialdrücken der Reaktionspartner ab:

$$\Delta^R G(T, p) = \Delta^R H(T, p) - T \cdot \Delta^R S(T, p)$$

Unter der Annahme, dass es sich um ideale Gase handelt, gilt [Kend03]:

$$\Delta^R H(T, p) = \Delta^R H(T)$$

und

$$\Delta^R S(T, p) = \Delta^R S(T) - R \cdot \ln(Q)$$

Und wir erhalten

$$\Delta^R G(T, p) = \Delta^R G(T) - R \cdot T \cdot \ln(Q)$$

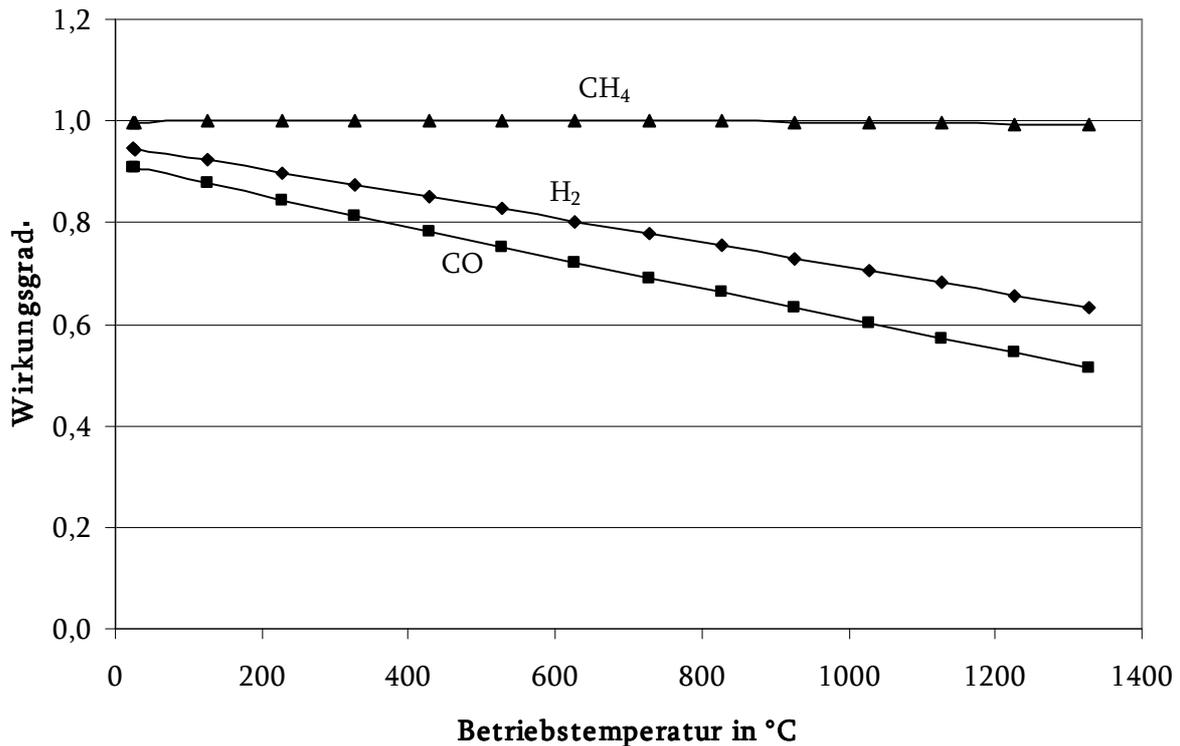


Bild 22: Vergleich des idealen Brennstoffzellenwirkungsgrads für H₂, CO und CH₄

Q ist dabei der Reaktionskoeffizient und allgemein als

$$Q = \prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \quad \text{Gleichung 2}$$

definiert. ν_i ist der stöchiometrische Faktor, p_i der Partialdruck der im Gas vorliegenden Komponente i der Oxidationsgleichung und p_0 der Standarddruck.

Für die Spannung einer real arbeitenden Brennstoffzelle, der sogenannten Nernst'schen Spannung, ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$U_N = - \frac{\Delta^R G(T)}{n_{el} \cdot F} - \frac{RT \cdot \ln(Q)}{n_{el} \cdot F} \quad \text{Gleichung 3}$$

Häufig liegen in Brennstoffzellen nicht reine Gase vor, sondern Gasgemische bestehend z.B. aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan. Die Nernst'sche Spannung für solch ein Gasgemisch lässt sich auf zwei verschiedene Arten berechnen. Zum einen ist es möglich, über die oben beschriebenen Gleichungen die Nernst'sche Spannung für eine Gas-komponente, z.B. Wasserstoff, auszurechnen. Hierfür müssen die an der Brennstoffzelle vorliegenden Gaskonzentrationen bekannt sein. Diese erhält man, indem man die Gleichgewichtskonzentration des Anodengasgemisches bei vorliegender SOFC-Betriebstemperatur berechnet (siehe auch Kapitel 3.4). Befinden sich alle Gaskomponenten im Gleichgewicht, ist die Nernst'sche Spannung für alle Brenngase, wie z.B. Wasser-

stoff und Kohlenmonoxid, dieselbe. Dies ist nachvollziehbar, wenn man bedenkt, dass die anliegende Spannung letztendlich über das anliegende Sauerstoffpartialdruckgefälle zwischen Anode und Kathode bestimmt wird. Da es im Gas nur einen Sauerstoffpartialdruck geben kann, müssen auch alle Nernst'schen Spannungen, hervorgerufen durch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, etc., identisch sein. Die Nernst'sche Spannung kann also auch über den Sauerstoffpartialdruck im Gas berechnet werden. So lässt sich z.B. für die Oxidation von Wasserstoff die Gleichgewichtskonstante bestimmen:

$$K_{\text{Anode}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O,Anode}} \cdot P_0^{1/2}}{P_{\text{H}_2,\text{Anode}} \cdot P_{\text{O}_2,\text{Anode}}^{1/2}}$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O,Anode}}}{P_{\text{H}_2,\text{Anode}}} = K_{\text{Anode}} \cdot \frac{P_{\text{O}_2,\text{Anode}}^{1/2}}{P_0^{1/2}} \quad \text{Gleichung 4}$$

Formuliert man Gleichung 3 für den Wasserstofffall aus, so ergibt sich

$$U_N = -\frac{\Delta^{R,\text{H}_2} G(T)}{n_{\text{el}} \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n_{\text{el}} \cdot F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O,Anode}} \cdot P_0^{1/2}}{P_{\text{H}_2,\text{Anode}} \cdot P_{\text{O}_2,\text{kathode}}^{1/2}} \right) \quad \text{Gleichung 5}$$

Setzt man Gleichung 4 in Gleichung 5 ein, so erhält man mit

$$\ln(K) = -\frac{\Delta^{R,\text{H}_2} G(T)}{RT} \quad \text{Siehe Kapitel 3.4}$$

$$\begin{aligned} U_N &= -\frac{\Delta^{R,\text{H}_2} G(T)}{n_{\text{el}} \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n_{\text{el}} \cdot F} \ln \left(K_{\text{Anode}} \cdot \frac{P_{\text{O}_2,\text{anode}}^{1/2}}{P_{\text{O}_2,\text{kathode}}^{1/2}} \right) \\ &= -\frac{\Delta^{R,\text{H}_2} G(T)}{n_{\text{el}} \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n_{\text{el}} \cdot F} \ln \left(\exp \left(-\frac{\Delta G^{R,\text{H}_2} (T)}{R \cdot T} \right) \right) + \frac{R \cdot T}{2n_{\text{el}} \cdot F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2,\text{kathode}}}{P_{\text{O}_2,\text{anode}}} \right) \\ &= -\frac{\Delta^{R,\text{H}_2} G(T)}{n_{\text{el}} \cdot F} + \frac{R \cdot T}{n_{\text{el}} \cdot F} \cdot \frac{\Delta^{R,\text{H}_2} G(T)}{R \cdot T} + \frac{R \cdot T}{2n_{\text{el}} \cdot F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2,\text{kathode}}}{P_{\text{O}_2,\text{anode}}} \right) \\ &= \frac{R \cdot T}{2n_{\text{el}} \cdot F} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2,\text{kathode}}}{P_{\text{O}_2,\text{anode}}} \right) \quad \text{Gleichung 6} \\ & \quad \text{[McIn04]} \end{aligned}$$

Über Gleichung 6 lässt sich also die Nernst'sche Spannung auch über die Sauerstoffpartialdrücke an Anode und Kathode berechnen.

Die Nernst'sche Spannung unterscheidet sich aufgrund des Einflusses der Partialdrücke der einzelnen Brenngase daher erheblich von der Gibb'schen Spannung. So sind z.B. theoretisch auch unendlich große Leerlaufspannungen möglich, wenn auf Anodenseite nur Wasserstoff und kein Wasserdampf und somit auch kein Sauerstoff vorhanden ist. Das

Bestreben der Sauerstoffionen ist in diesem Fall unendlich groß, von Kathoden- auf Anodenseite zu wandern. In der Praxis werden in solchen Fällen nur Spannungen von 1,6V erreicht [Land08], da es technisch weder möglich ist, hochreinen Wasserstoff ohne Sauerstoffreste herzustellen, noch diesen ohne einen wenn auch sehr geringen Eintrag von Wasserdampf oder Sauerstoff zur Brennstoffzelle zu leiten. Des Weiteren stellt sich in der Brennstoffzelle sofort ein neues Gleichgewicht ein, da Sauerstoffionen aufgrund des theoretisch unendlichen Potentials sofort von Kathode zu Anode wandern. Der Einfluss des Wasserdampfanteils auf die Leerlaufspannung ist in Bild 23 aufgetragen. Kleinster angenommener Wert für den Wasserdampfanteil war 0,001%, der eine Spannung von 1,48V ergibt. In der Praxis haben derlei Sonderfälle keine Relevanz, da zur Stromerzeugung Brennstoffzellen unter Last betrieben werden und daher immer Sauerstoff auf Anodenseite vorhanden ist.

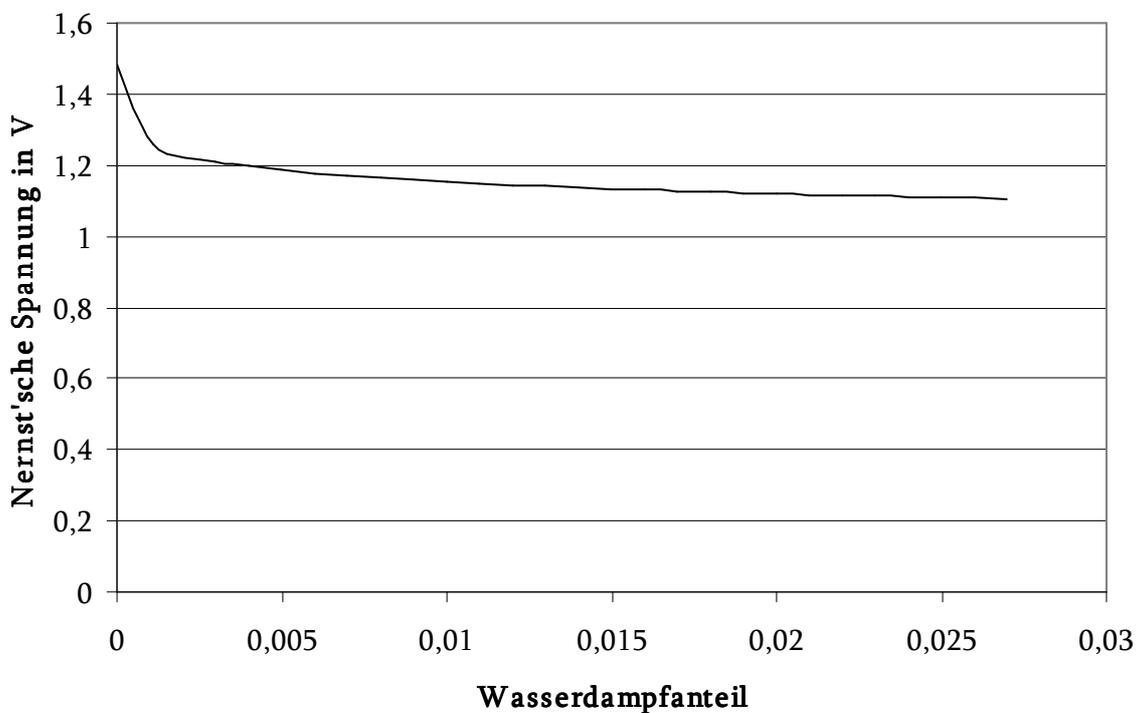


Bild 23: Einfluss des Wasserdampfgehalts auf die Leerlaufspannung. Rest Wasserstoff

Fließt Strom durch die Brennstoffzelle, wird Brenngas umgesetzt. Die Brennstoffausnutzung ist definiert als das Verhältnis von Brennstoff am Brennstoffzelleneinlass und Brennstoff am Brennstoffzellenauslass:

$$U_F = 1 - \frac{\dot{m}_{BS_Anode_aus}}{\dot{m}_{BS_Anode_ein}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Da die Brennstoffausnutzung die an der Brennstoffzelle anliegende Gaszusammensetzung mitbestimmt, beeinflusst sie somit auch die Nernst'sche Spannung und den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle. Der Spannungswirkungsgrad wird bestimmt als Quotient aus Nernst'scher Spannung und Heizwert, Anzahl der pro Ionisationprozess freiwerdenden Elektronen und Faraday'scher Konstante:

$$\eta_{UN} = \frac{U_N}{n \cdot F \cdot \Delta^r H} \quad \text{Gleichung 8}$$

Der Zellwirkungsgrad wiederum ist definiert als der Spannungswirkungsgrad multipliziert mit der Brennstoffausnutzung:

$$\eta_{BZ} = U_F \cdot \eta_{UN} \quad \text{Gleichung 9}$$

Bei geringer Brennstoffausnutzung ist zwar die Nernst'sche Spannung höher und somit auch der Spannungswirkungsgrad, nicht jedoch der Zellwirkungsgrad, da ein hoher Teil des Brenngases die Zelle unverbraucht verlässt (Bild 24). Bei sehr hoher Brennstoffausnutzung wiederum fällt die Spannung rapide ab. Daher werden üblicherweise Brennstoffausnutzungsgrade von 85% gefahren [Kend03].

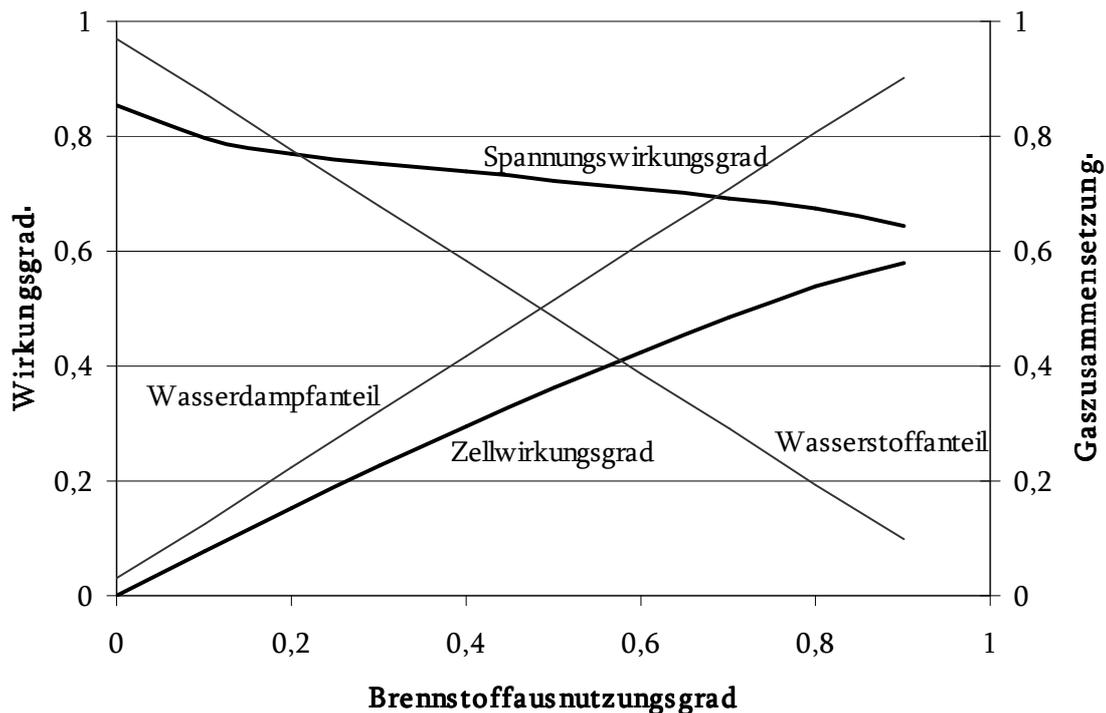


Bild 24: Abhängigkeit des Spannungs- und Zellwirkungsgrads vom Brennstoffausnutzungsgrad (Brenngaseingangszusammensetzung: 97% H₂, 3% H₂O), Zellausgang

3.3 Verlustmechanismen der SOFC

Fließt Strom, unterscheidet sich die an der Brennstoffzelle anliegende Spannung U_{BZ} von der Nernst'schen Spannung U_N aufgrund von verschiedenen Verlustmechanismen.

$$U_{BZ} = U_N - \Delta U(i)$$

Die Spannungsdifferenz $\Delta U(i)$ wird als Zellpolarisation bezeichnet und setzt sich aus den einzelnen so genannten Überspannungen zusammen:

$$\Delta U(i) = \sum \eta_k(i)$$

Man unterscheidet drei Verlustmechanismen: Aktivierungsüberspannung, ohmsche Verluste und Konzentrationsüberspannungen. Eine typische Strom-Spannung-Kennlinie einer Brennstoffzelle ist in Bild 25 dargestellt.

Die Aktivierungsverluste sind für die SOFC im Allgemeinen vernachlässigbar gering, so dass im Leerlauf, wenn kein Strom fließt, die Nernst'sche Spannung anliegt. Bei geringen Strömen kommt es bei Niedertemperaturzellen zu Hemmungen beim Ladungstransfer, so dass die Spannung exponentiell abnimmt. Bei Hochtemperaturbrennstoffzellen wie der SOFC treten diese Hemmungen nicht auf, da die hohe Temperatur die nötige Energie zum Ladungstransfer bereitstellt. [Bode05]

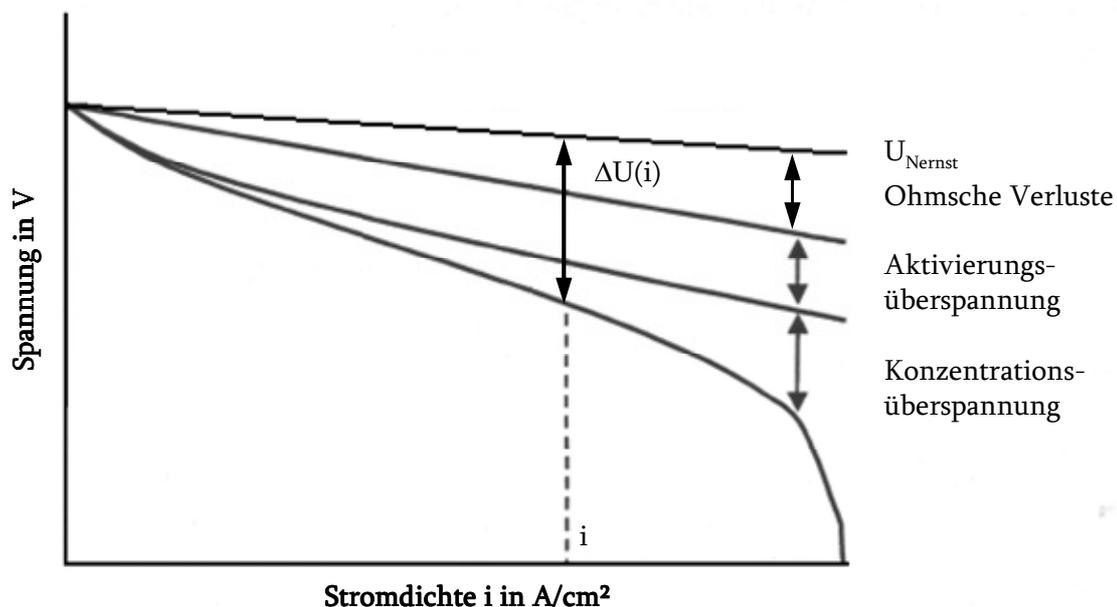


Bild 25: Verlustmechanismen an einer SOFC

Die ohmschen Verluste hängen vom ionischen Widerstand des Elektrolyts und der Elektroden und vom elektrischen Widerstand der Elektroden und der Interkonnektoren ab,

ebenso wie von den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Komponenten, den verwendeten Materialien, der Zellgeometrie und der Betriebstemperatur. Ohmsche Verluste sind linear von der Stromdichte abhängig:

$$\eta_{\text{ohm}} = i \cdot R_i$$

Wobei I der Laststrom und R der ohmsche Innenwiderstand der Brennstoffzelle ist. Der ohmsche Innenwiderstand setzt sich aus den Einzelwiderständen der Komponenten der Brennstoffzelle zusammen:

$$R_i = R_A + R_K + R_E + R_I$$

Mit R_A dem ohmschen Innenwiderstand der Anode, R_K dem ohmschen Innenwiderstand der Kathode, R_E dem ohmschen Innenwiderstand des Elektrolyts und R_I der ohmsche Innenwiderstand des Interkonnektors inklusive Kontaktwiderständen jeweils in Ω .

Bei sehr hohen Stromdichten erreicht die Brennstoffzelle einen Bereich, in dem Verluste aufgrund von Konzentrationsüberspannung relevant werden, d.h. dass so viel Brennstoff umgesetzt wird, dass durch Diffusion allein keine ideale Durchmischung mehr stattfindet.

$$\eta_{\text{konz}} = -\frac{R \cdot T}{n_{\text{el}} \cdot F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

Mit i_L der limitierenden Stromstärke [Kend03]:

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot p_i \cdot D_{\text{eff}}}{R \cdot T \cdot L}$$

Mit D_{eff} dem effektiven Gasdiffusionskoeffizienten, p_i der Konzentration des zu diffundierenden Gases und L der Dicke der porösen Elektrode.

3.4 Gasreaktionen an einer SOFC

Leitet man Gas einer bestimmten Zusammensetzung bei Raumtemperatur in den Anodenraum einer SOFC bei Betriebstemperatur, so verschiebt sich die Gaszusammensetzung aufgrund der vorliegenden hohen Temperatur und des anwesenden Katalysators Nickel in Richtung Reaktionsgleichgewicht. Im Folgenden werden reaktionskinetische Hemmungen der Gleichgewichtseinstellung ausgeschlossen und somit angenommen, dass die Gleichgewichtszusammensetzung vollständig eingestellt wird.

Die Gleichgewichtszusammensetzung ist dann erreicht, wenn die freie Enthalpie ihr Minimum erreicht hat. Das Differential der freien Enthalpie lautet:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i dz,$$

wobei μ das chemische Potential und z der Reaktionsumsatz ist.

Das Reaktionsgleichgewicht in einem Gas bei festen Werten von T und p wird durch das Minimum der Gibbs-Funktion bestimmt, also durch die notwendige Bedingung $dG=0$. Wir erhalten daher mit $dT=0$ und $dp=0$ aufgrund der Gleichgewichtssituation:

$$dG = 0 = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i dz$$

Das chemische Potential der Einzelkomponenten lässt sich auch folgendermaßen ausdrücken:

$$\mu_i = \mu_{0i}(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln \frac{P_i}{P} \quad [\text{Baeh04}]$$

$\mu_{0i}(T)$: molare Gibbs Funktion des reinen idealen Gases i beim Standarddruck p_0

Daher ergibt sich

$$\sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_{0i}(T) \nu_i + \sum_i RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i} = 0$$

$$\Delta^R G^s = \sum_i \mu_{0i}(T) \nu_i = - \sum_i RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i}$$

Wobei $\Delta^R G^s$ die molare freie Standardreaktionsenthalpie ist (nicht zu verwechseln mit $\Delta^R G$, der freien Reaktionsenthalpie).

Mit Gleichung 2 erhält man den Ausdruck

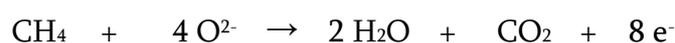
$$\ln(Q) = - \frac{\Delta^R G^s}{RT}$$

Das Gleichgewicht im Gas ist erreicht, wenn $Q = K$ wird. Es gibt eine Vielzahl von Programmen, die durch Minimierung der Gibb'schen freien Enthalpie die Gleichgewichtszusammensetzungen eines Gases bei einer bestimmten Temperatur auszurechnen vermögen. In dieser Arbeit wurde das Programm FactSage 5.5 verwendet.

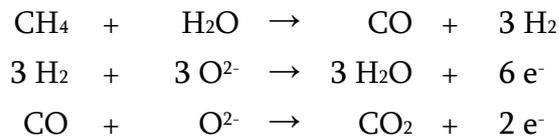
3.5 Umsetzung und Leerlaufspannungen von Kohlenwasserstoffen an SOFC Brennstoffzellen

Es gibt eine anhaltende Debatte in der Fachliteratur, auf welche Art und Weise Methan an SOFC Brennstoffzellen umgesetzt wird. Zwei unterschiedliche Umsetzungspfade werden als gegensätzliche Möglichkeiten diskutiert [Atki04]

1. "Direktoxidation": Methan oxidiert direkt an der Brennstoffzelle zu Wasserdampf und Kohlendioxid:

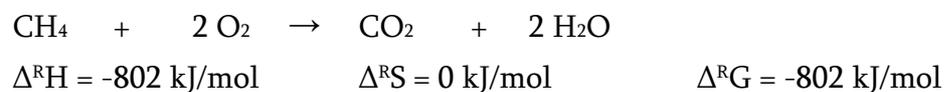


2. „Interne Reformierung“: Methan wird zuerst an der Anode reformiert. Nur der entstehende Wasserstoff und evtl. Kohlenmonoxid werden an der Anode elektro-oxidiert:

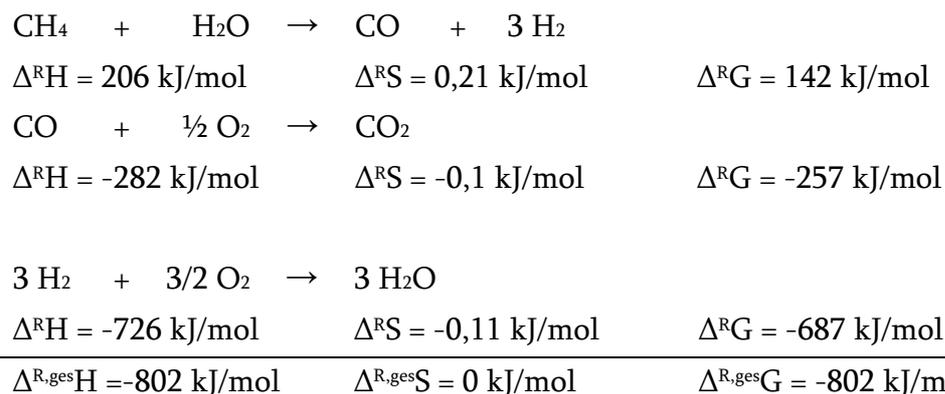


Prinzipiell sollte es jedoch nicht ausschlaggebend sein, ob Methan direkt oder indirekt an der Zelle umgesetzt wird, da über beide Umwandlungspfade gleich viel Energie freigesetzt wird (Satz von Hess):

Direktoxidation:



Interne Reformierung:



Beide Reaktionspfade ergeben bis auf Rundungsfehler die gleiche freie Enthalpie.

Eine weitere Hypothese ist die der sogenannten „Direktnutzung“ nach Bessler [Bess07] [Bess07 2] [Bess08]. Bessler stellt darin die Hypothese auf, dass aus elementar-kinetischer Sicht beide Prozesse identisch sind, da in beiden Fällen Methan und Wasserdampf an Nickel adsorbiert und dissoziiert werden. Aus diesem Grund ist eine Unterscheidung der beiden diskutierten Umsetzungswege nicht möglich. Welche globale Reaktion dominant ist – Shift Reaktion, Reformierung, Wasserstoffoxidation, Kohlenmonoxidoxidation oder Methanoxidation – hängt letztendlich von einer Vielzahl von Faktoren ab. Ausschlaggebend ist laut Bessler jedoch die Anodendicke. Eine SOFC mit dicker Anode verhält sich, als ob interne Reformierung stattfinden würde, eine SOFC mit dünner Anode, als ob direkte Oxidation stattfinden würde.

Zur Spannungsbestimmung an der Zelle unterscheidet man, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, zwischen Gibb'scher und Nernst'scher Spannung: die Gibb'sche Spannung wird nach Gleichung 1 berechnet und beschreibt das Potential unter Idealbedingungen. Die Nernst'sche Spannung wird nach Gleichung 3 berechnet und beschreibt das Potential unter realen Bedingungen an der Zelle, berücksichtigt also die tatsächlich an der Zelle anliegende Gaszusammensetzung. Diese kann sich von der in die Zelle eingeleiteten Gaszusammensetzung unterscheiden. Bei einem Einzelzellentest wird die Brennstoffzellentemperatur üblicherweise mittels eines Ofens konstant gehalten. Da die Temperaturen hoch sind und der an der Anode vorliegende Nickel katalytisch aktiv ist, kann angenommen werden, dass sich an der Zelle die Gleichgewichtszusammensetzung bei der anliegenden Temperatur einstellt.

Bei der Methanumsetzung kann der Fall, dass die Brennstoffzelle unter Idealbedingungen arbeitet, also dass die Gleichgewichtskonstante gleich 1 ist und damit der zweite Teil der Nernst'schen Spannung wegfällt, mit den Gaszusammensetzungen $p_{\text{CH}_4}=0,1059 \cdot p_0$, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,5961 \cdot p_0$ und $p_{\text{CO}_2}=0,298 \cdot p_0$ nachgestellt werden.

Würde man die Leerlaufspannung von Methan über die Nernst'sche Spannung mittels Gleichung 3 berechnen, ohne vorher zu berücksichtigen, dass sich aufgrund der vorliegenden Temperatur die an der Zelle anliegende Gaszusammensetzung ändert, so erhielte man eine falsche Leerlaufspannung. Da die Gaszusammensetzung jedoch in Abhängigkeit der Temperatur variiert, ändert sich auch der Heizwert in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe auch Bild 26). Berücksichtigt man diese Änderung der Gaszusammensetzung, erhält man eine wesentlich niedrigere Leerlaufspannung. Dabei ist es gleich, ob man die Leerlaufspannung über die Partialdrücke von Methan, CO, H₂ oder Sauerstoff errechnet (Gleichung 3 oder Gleichung 6), da das Gas sich im Gleichgewicht befindet:

$$\begin{aligned}
 U_N &= \frac{\Delta^{R, \text{CH}_4, \text{ox}} G(T)}{8 \cdot F} - \frac{RT}{8 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{O}_2}^2} \right) \\
 &= \frac{\Delta^{R, \text{H}_2, \text{ox}} G(T)}{2 \cdot F} - \frac{RT}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \\
 &= \frac{\Delta^{R, \text{CO}_{\text{ox}}} G(T)}{2 \cdot F} - \frac{RT}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \\
 &= \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{kathode}}}{p_{\text{O}_2, \text{anode}}} \right)
 \end{aligned}$$

In Bild 27 ist der Fall für 10,59% Methan, 59,61% H₂O und 29,8% CO₂ beispielhaft aufgezeichnet. In diesem Fall entspricht die Spannung unter der Annahme von konstanter Gaszusammensetzung der Gibb'schen Spannung.

Die Gibb'sche Spannung ist relativ konstant über die Temperatur, da die Entropieänderung für die Methanoxidation nahezu temperaturunabhängig ist.

Im Bereich 500 bis 900K bleibt die Nernst'sche Spannung relativ konstant, weil der temperaturbedingte Abfall der Spannung aufgrund des zweiten Terms der Nernst'schen Spannung (Gleichung 3) durch die Erhöhung des Heizwertes ausgeglichen wird. Diese Heizwerterhöhung kommt durch die im Gas stattfindenden endothermen Reaktionen zustande. Ab einer Temperatur von ca. 900K ändert sich das Gasgleichgewicht kaum noch und der Heizwert bleibt relativ konstant. Daher kommt der zweite Term der Nernst'schen Gleichung voll zum Tragen und vermindert die Nernst'sche Spannung. In diesem Fall entspricht die Spannung unter der Annahme von konstanter Gaszusammensetzung der Gibb'schen Spannung.

Die Berechnung der Leerlaufspannung für höherkettige Kohlenwasserstoffe verläuft analog zu der des Methans. Die Gibb'sche Spannung von reinem Toluol würde zwar mit steigender Temperatur zunehmen. Allerdings ist eine direkte Umwandlung von Toluol in einer SOFC aus zwei verschiedenen Gründen nicht möglich: Einerseits würde reines Toluol zu sofortigen Kohlenstoffablagerungen an der Zelle führen, weswegen ein hoher Prozentsatz an Wasserdampf dem Gas zugeführt werden muss, andererseits bildet sich zwischen dem im Gas vorhandenen Wasserdampf und dem Toluol das thermodynamische Gleichgewicht aus, wodurch das Toluol vollständig reformiert wird.

Die Leerlaufspannung wird dazu benötigt, um Aussagen über die an den Reaktionen teilnehmenden Moleküle zu treffen. Vergleicht man gemessene mit berechneter Leerlaufspannung, so ist eine Aussage möglich, ob die im Gas vorhandenen Teere umgesetzt werden oder nicht. Wie genau dies zu bewerkstelligen ist, darauf wird in Kapitel 5.1 näher eingegangen.

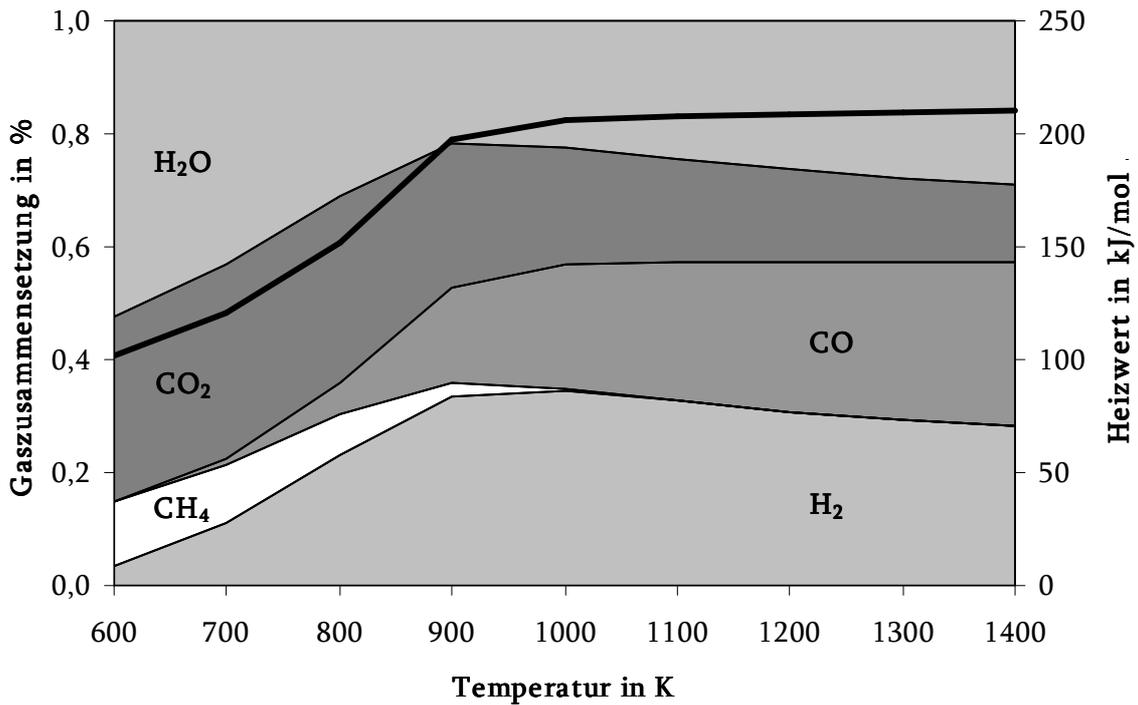


Bild 26: Änderung der Gaszusammensetzung und des Heizwerts über die Temperatur für 10,59% Methan, 59,61% H₂O und 29,8% CO₂ Ausgangsgas

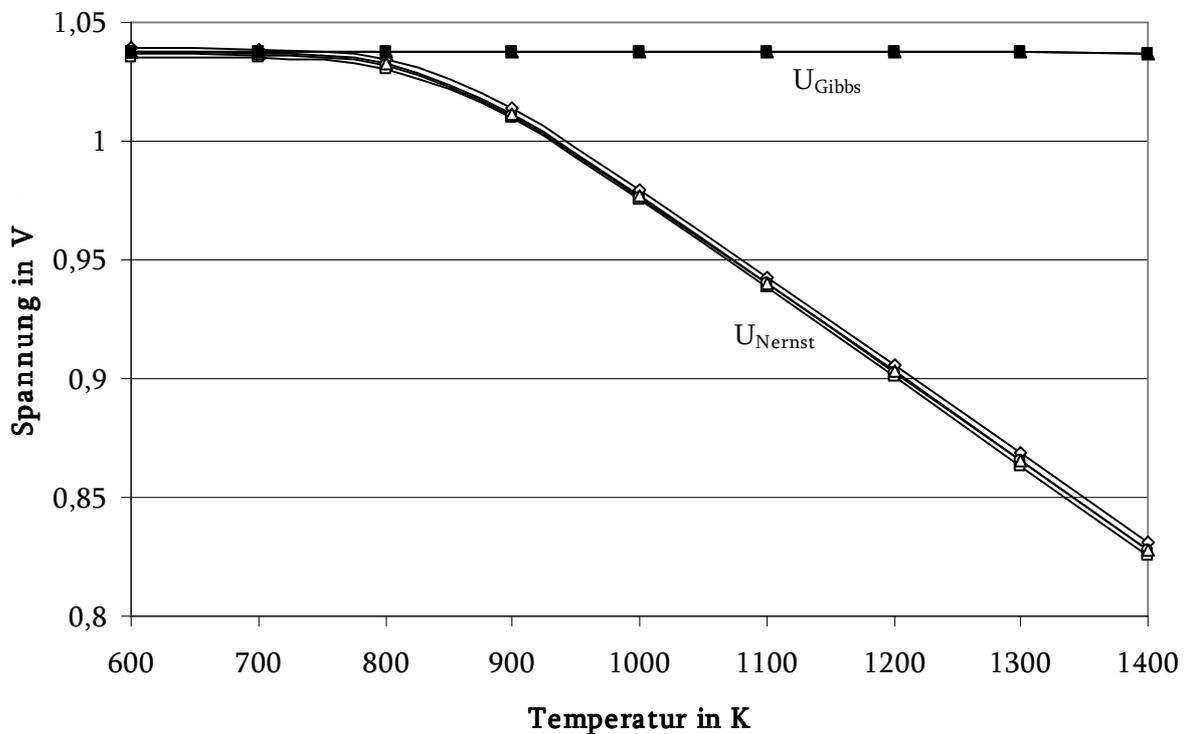


Bild 27: Gibb'sche Spannung und Nernst'sche Spannung von Methan (10,59% Methan, 59,61% H₂O und 29,8% CO₂). Berechnung der Nernst'schen Spannung jeweils identisch für H₂, CO, CH₄ und O₂.

3.6 Degradationsmechanismen

Degradation bezeichnet die Veränderung der Brennstoffzellenleistung im Sinne einer Verschlechterung. Diese Leistungseinbuße kann auf Veränderungen in Anode, Kathode, Elektrolyt, Interkonnektor oder Grenzschichten zurückgeführt werden.

Die Degradation wird üblicherweise als Änderung der Betriebsspannung bei einer konstanten Betriebsstromdichte definiert. Die Degradation kann entweder auf die Anfangsbetriebsspannung oder auf einen Zeitabschnitt, üblicherweise 1000 Stunden, bezogen werden:

$$\text{Degradation} = \frac{U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}}}{U_{\text{Anfang}}} \quad \text{oder} \quad \text{Degradation} = \frac{U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}}}{t[\text{h}]} * 1000 .$$

Auf die Degradationsmechanismen in Kathode, Elektrolyt und Interkonnektor soll hier nur kurz eingegangen werden, da sie unter den später beschriebenen Versuchsparametern nicht relevant sein werden. An der Kathode ist eine Degradation aufgrund von Chromvergiftung am häufigsten. Dabei reagieren kathodenseitig auf dem Stahl des Interkonnektors vorkommende Chromoxide mit Luftsauerstoff zu flüchtigen Chromspezies, die sich wiederum in der Kathode unter Bildung von Chrom-Mangan-Spinell ablagern. Am Elektrolyten ist der wichtigste Degradationsmechanismus die Alterung aufgrund von Entmischung des YSZ bei Betriebstemperaturen von über 860°C. Metallische Interkonnektoren bilden bei hohen Temperaturen unter oxidierender Atmosphäre Oxide auf Ihrer Oberfläche, die den elektrischen Kontakt zwischen Kathode und Interkonnektor verschlechtern.

An der Anode können Verschlechterungen aufgrund von Kohlenstoffablagerungen, Nickelsintern, Nickelaustrag und Nickeloxidation beobachtet werden.

3.6.1 Kohlenstoffablagerung

Verschiedene chemische Reaktionen im Brenngas kommen in Frage, Ablagerungen von atomarem Kohlenstoff an der Anode zu verursachen:

1. $2 \text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ Disproportionierung von Kohlenmonoxid
2. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{ H}_2$ Inverse hydrierende Vergasung
3. $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ Inverse heterogene Wassergasreaktion
4. $\text{C}_n\text{H}_{2m} \rightarrow n \text{ C} + m \text{ H}_2$ „Cracken“

Unter welchen Umständen diese Reaktionen zu Kohlenstoffablagerungen führen, ist umstritten. Zur Zeit wird angenommen, dass sich an der Anode das Gasgleichgewicht einstellt und folglich die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff mittels Minimierung der Gibb'schen Enthalpie errechnet werden kann (siehe Kapitel 3.4). Diese Methode vernachlässigt jedoch Eigenschaften der Anode wie Materialzusammensetzung, Porengröße, etc., die auch einen Einfluss auf die Kohlenstoffablagerungsrate haben. Laut [Atki04] können Kohlenstoffablagerungen auch dann entstehen, wenn sie nicht thermodynamisch vorausgesagt werden. Dies ist vor allen Dingen dann der Fall, wenn höhere Kohlenwasserstoffe im Gas anwesend sind, da in diesem Fall die Kohlenwasserstoffablagerung am Nickel schneller von statten geht, als die Kohlenstoffabtragung vom Nickel durch alle vier oben genannten Reaktionen.

Die Grenze zwischen Gaszusammensetzungen, bei denen Kohlenstoffablagerungen aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts zu erwarten sind, und solchen, bei denen keine Kohlenstoffablagerungen zu erwarten sind, wird üblicherweise in einem Dreiecksdiagramm aufgetragen. Ein solches Dreiecksdiagramm ist in Bild 28 dargestellt. Oberhalb der für jede Temperatur spezifischen Kurven werden aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts Kohlenstoffablagerungen begünstigt. Unterhalb sind aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts keine Kohlenstoffablagerungen zu erwarten.

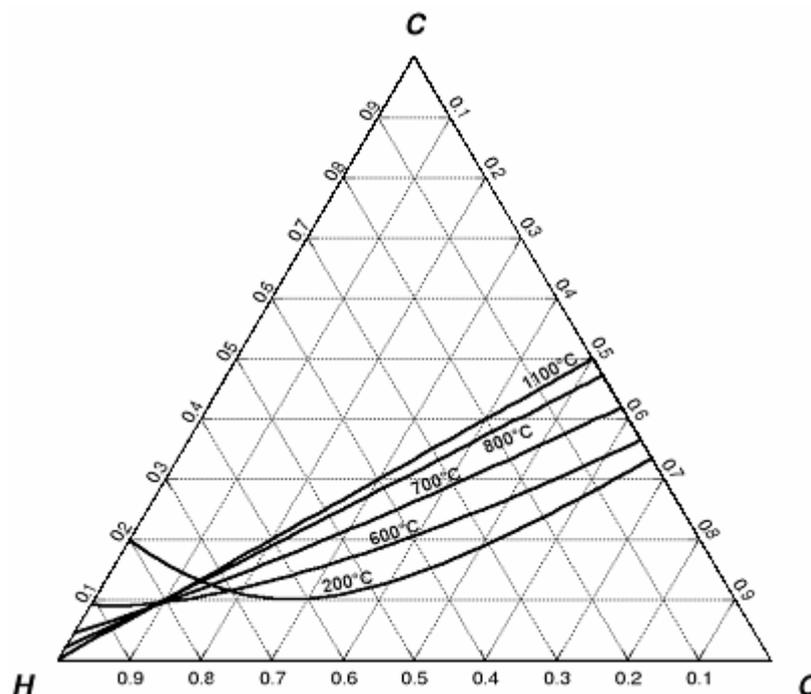


Bild 28: Dreiecksdiagramm C-O-H mit Kohlenstoffbildungsgrenzen

Die abgelagerten Kohlenstoffatome können unterschiedliche Ausprägungen annehmen. Man unterscheidet zwischen pyrolytischem, atomarem, graphitischem, verkapselndem,

whiskerartigem und filamentartigem Kohlenstoff. Die unterschiedlichen Bildungsmechanismen sind in Bild 29 dargestellt.

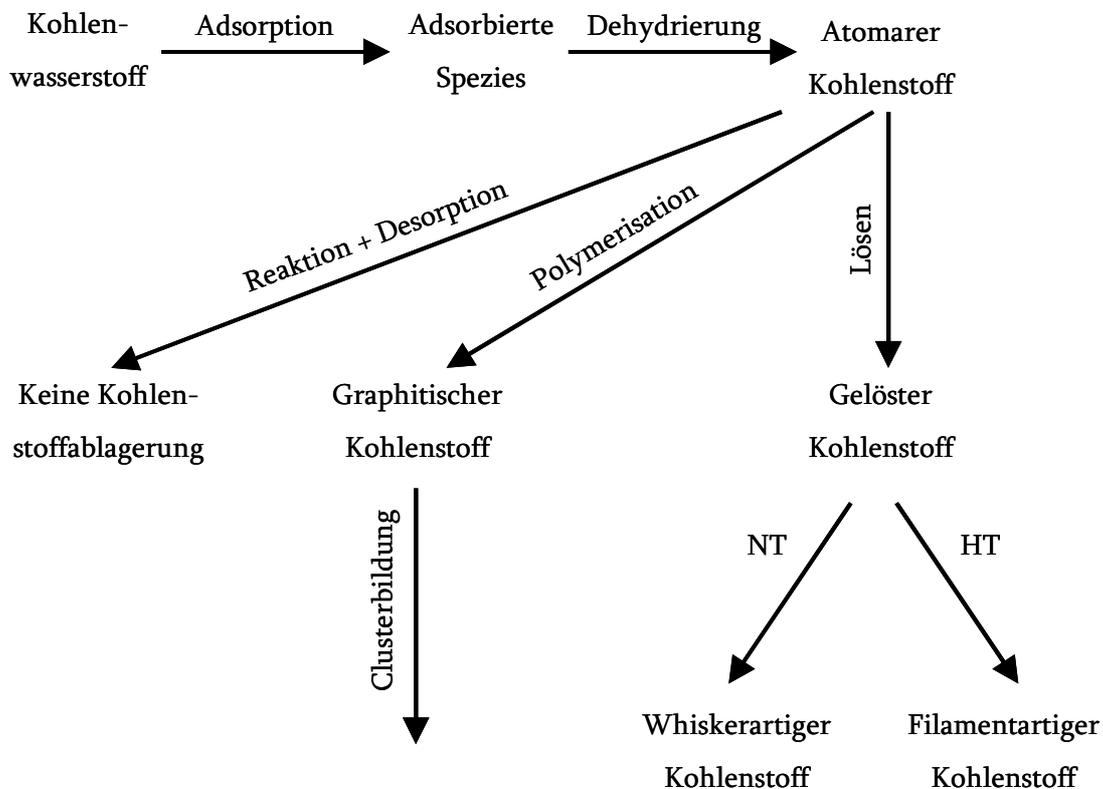


Bild 29: Bildung von atomarem Kohlenstoff auf Nickel [Pano07]

Graphitischer Kohlenstoff entsteht durch Polymerisation von mehreren atomaren Kohlenstoffen auf der Nickeloberfläche wegen seiner energetisch günstigeren Eigenschaften als der von Einzelatomen [Beng02] und reduziert die katalytische Aktivität des Nickels. Bei hohen Temperaturen kann der graphitische Kohlenstoff zu einer mehrschichtigen, das Nickelpartikel vollkommen umschließenden Struktur werden. Man spricht dann von einschließendem Kohlenstoff [Alst98].

Whiskerartiger und filamentartiger Kohlenstoff entsteht, nachdem sich Kohlenstoff in Nickel gelöst hat [Rost77] [Chit92] [Savf91]. Je nach Temperatur wird der Kohlenstoff entweder auf der Nickelträgerseite abgelagert oder bei niedrigeren Temperaturen auf der Nickeloberfläche ausgeschieden. Der Kohlenstoff, der sich auf der Trägerseite ablagert, bildet Filamente, auf dessen Spitze sich das Nickelpartikel befindet. Während das Filament wächst, wird das Nickelpartikel aus seiner Verankerung gehoben (siehe Bild 30). Dadurch wird die Anodenstruktur aufgelöst, die Dreiphasengrenze verkleinert und Poren blockiert. Die katalytischen Eigenschaften des Nickels werden jedoch nicht beeinträchtigt. Bei niedrigeren Temperaturen wird der Kohlenstoff an der Oberfläche des Nickelpar-

tikels abgeschieden, an den energetisch günstigeren Gitterflächen (211) und (111) und es bildet sich whiskerartiger Kohlenstoff [Shen04].

Der sogenannte pyrolytische Kohlenstoff wird durch thermisches Cracken der Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Wahrscheinlichkeit der Koksabscheidung ist vor allem von der Art der katalytischen Substanz aber auch vom Trägermaterial abhängig. So berichtet Claridge et al. [Clar93], dass der relative Anteil der Koksabildung in der Reihenfolge $\text{Ni} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir}$ abnimmt. Beim Trägermaterial erweisen sich basische Träger wie Magnesiumoxid von Vorteil, da sie in der Lage sind, Kohlenstofffragmente zu spalten und adsorbiertes Wasser zu dissoziieren. Folglich wird der Abbau der adsorbierten Kohlenwasserstoffe gefördert [Rostr00].

Kohlenstoffablagerungen an der Anode können also der Brennstoffzelle irreversible Schäden zufügen. Die katalytischen Plätze der Nickelatome werden teilweise durch den atomaren Kohlenstoff belegt und es stehen weniger freie Plätze für die eigentliche Brennstoffzellenreaktion zur Verfügung. Durch Kohlenstoffablagerungen an den Nickelatomen werden diese voneinander getrennt und die Leitfähigkeit der Anode verschlechtert sich. Bei fortschreitender Kohlenstoffablagerung werden die Gaswege blockiert und die Gasdiffusion zum Elektrolyt verhindert. Weiterhin können Kohlenstoffablagerungen zu mechanischen Beanspruchungen führen, indem die entstehenden Kohlenstoffansammlungen die Nickelkörner auseinander drücken. Insbesondere bei der Reoxidation der Kohlenstoffablagerungen führt dies zur Zerstörung der Mikrostruktur oder der gesamten Anode, da der Kohlenstoff als bindendes Element wieder aufgelöst wird und die verbleibenden Nickelpartikel über keinen Zusammenschluss mehr untereinander verfügen.

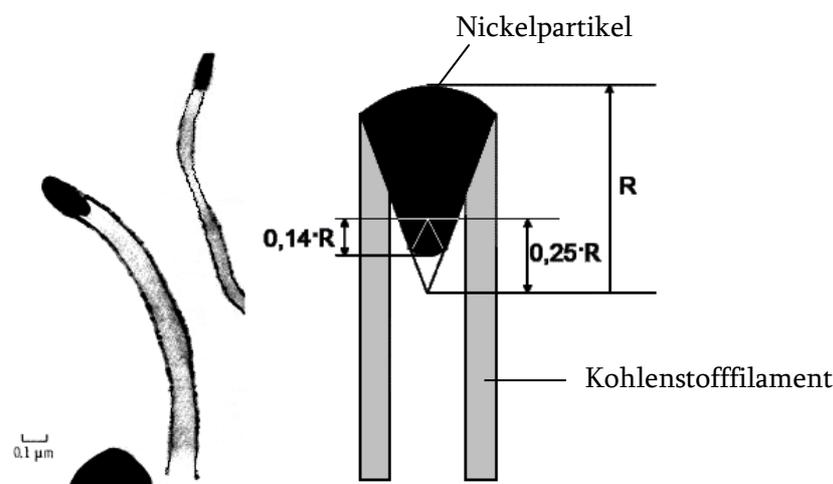


Bild 30: Bildung von filamentartigem Kohlenstoff [Pano07]

3.6.2 Nickeloxidation

Ist der Sauerstoffgehalt im Gas zu hoch, wird Nickel zu Nickeloxid oxidiert. Zu hoher Sauerstoffgehalt kann entweder durch zu hohen Brennstoffumsatz und daraus resultierendem hohen H_2O oder CO_2 Gehalt im Gas oder durch Undichtigkeiten zwischen Anode und Kathode hervorgerufen werden. Der zur Oxidation von Nickel zu Nickeloxid nötige Sauerstoffanteil im Gas ist aus dem Dreiecksdiagramm zu entnehmen (Bild 31). An der Anode anliegende Gaszusammensetzungen unterhalb der unteren eingetragenen Linie begünstigen die Bildung von Nickeloxid thermodynamisch. An der Anode anliegende Gaszusammensetzungen oberhalb der oberen eingetragenen Linie begünstigen Kohlenstoffablagerungen.

Die Oxidation von Nickel wirkt sich negativ auf das Leistungsverhalten der SOFC aus. Nickeloxid leitet schlecht, so dass die Anode ihre elektrische Leitfähigkeit verliert. Des Weiteren ist Nickeloxid nicht katalytisch aktiv. Zudem besitzt es eine geringere Dichte als Nickel, so dass die Nickeloxidpartikel mehr Raum einnehmen als die Nickelpartikel. Da die umschließende, tragende Keramikstruktur jedoch unverändert bleibt, führt diese Vergrößerung der Nickelpartikel durch Oxidation zu mechanischen Spannungen, die bis zu Rissen innerhalb der Anode führen können. Mehrere sogenannte Redoxzyklen können die Anode komplett zerstören. Um Nickeloxidation zu vermeiden, kann die Brennstoffausnutzung limitiert werden, was jedoch auch zu begrenzten Brennstoffzellenwirkungsgraden führt.

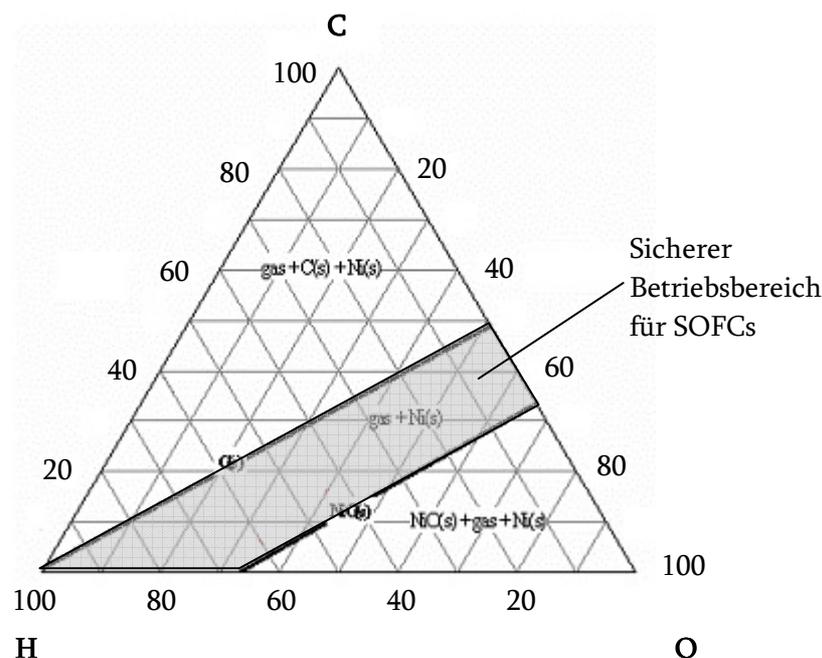


Bild 31: Dreiecksdiagramm C-H-O mit Nickeloxidations- und Kohlenstoffbildungsgrenze bei 850°C

3.6.3 Nickelsintern

Bei hohen Temperaturen, die oberhalb der sogenannten Taumantemperatur, der Hälfte der Schmelztemperatur, liegen, neigen Metalle zu einer Versinterung, um ihre Oberfläche zu minimieren. Die Schmelztemperatur von Nickel beträgt 1453°C [Volk70], so dass die Betriebstemperatur von SOFCs beim heutigen Stand der Technik meist über der Taumantemperatur von $726,5^{\circ}\text{C}$ liegt. Durch Sintern der Anode bei sehr viel höheren Temperaturen (ca. 1400°C) versucht man ein übermäßiges Nachsintern während des Betriebs zu verhindern.

Während des Sinterprozesses findet nach [Raha03] der Materialtransport durch Oberflächendiffusion (1), Leerstellendiffusion an der Oberfläche (2), Dampftransport (3), Korngrenzendiffusion (4), Leerstellendiffusion an den Korngrenzen (5) und plastischen Fluss statt (6) (Bild 32).

Die Partikel durchlaufen während des Sintervorgangs verschiedene Stadien (Bild 33). Berühren sich zwei Partikel, bilden sich nach einiger Zeit durch oben erwähnten Materialtransport sogenannte Sinterhalse aus, die sich mehr und mehr verstärken. Durch Zusammenwachsen der Partikel durch Diffusion des Nickels kommt es zu Partikelwachstum und Abnahme der Porosität.

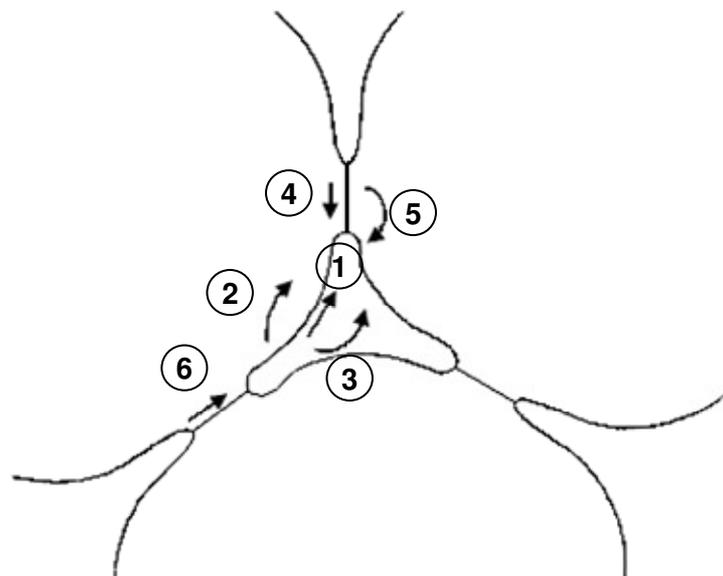


Bild 32: Materialtransportprozesse während des Sinterns [Raha03]

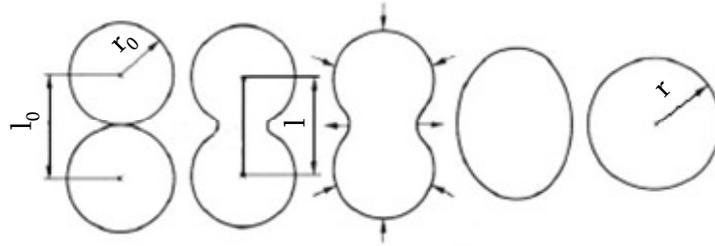


Bild 33: Sinterstadien [Reed95]

Partikelwachstum wirkt sich negativ auf die Leitfähigkeit der Anode aus, wenn dadurch die Perkolationsschwelle unterschritten wird. Denn laut [Kawa96], [Simw00] und [Vaße01] kann es der Fall sein, dass durch Partikelwachstum die durchgehenden Leitungspfade in der Anode unterbrochen werden. Weiterhin haben wenige große Nickelpartikel eine geringere Oberfläche als viele kleine. Daher verringert sich bei Nickelpartikelwachstum die katalytisch aktive Oberfläche des Nickels, was eine verminderte Leistung der SOFC zur Folge hat [Aabe96] [Eguc95] [Gros95] [Itoh95] [Itoh96] [Itoh97] [Minh93] [Müll98] [Müll98 2] [Müll98 3] [Müll99] [Webe02].

Während Nickelagglomeration bei reinem Wasserstoff kaum bis gar nicht auftritt, ist dieser Effekt nach Beigabe von Wasserdampf ins Gas deutlich zu beobachten. Legt man Strom an die Zelle an, wird der Vorgang noch weiter beschleunigt [Aabe96], [Rost84]. Durch den Stromfluss wird lokal der Wasserdampfgehalt an der Anode erhöht und dadurch das Nickel oxidiert. Da die Nickeloxidation exotherm ist, wird auch die Temperatur lokal erhöht. Das entstehende Nickeloxid ist außerdem elektrisch isolierend, was eine Einschnürung des Stromflusses zur Folge hat, was wiederum ebenfalls die lokale Temperatur erhöht. Da Nickeloxid eine geringere Dichte als Nickel aufweist, wachsen die Nickeloxidpartikel. Partikel, die sich ehemals nicht berührt haben, können nun an entstehenden Kontaktstellen Sinterhalse ausbilden. An den Stellen, an denen sich nun Nickeloxid befindet, findet keine Katalyse mehr statt und es entsteht dort kein Wasserdampf mehr. Nachdem der Wasserdampfgehalt lokal wieder absinkt, wird auch das Nickeloxid wieder zu Nickel reduziert. Die Sinterhalse bleiben jedoch bestehen und werden beim nächsten Vorgang weiter verstärkt [Müll04].

3.6.4 Nickelaustrag

Bei den in der SOFC vorliegenden Temperaturen und Gaszusammensetzungen können sich gasförmige Nickelverbindungen wie NiOH , Ni(OH)_2 , NiH und Ni(CO)_4 und gasförmige

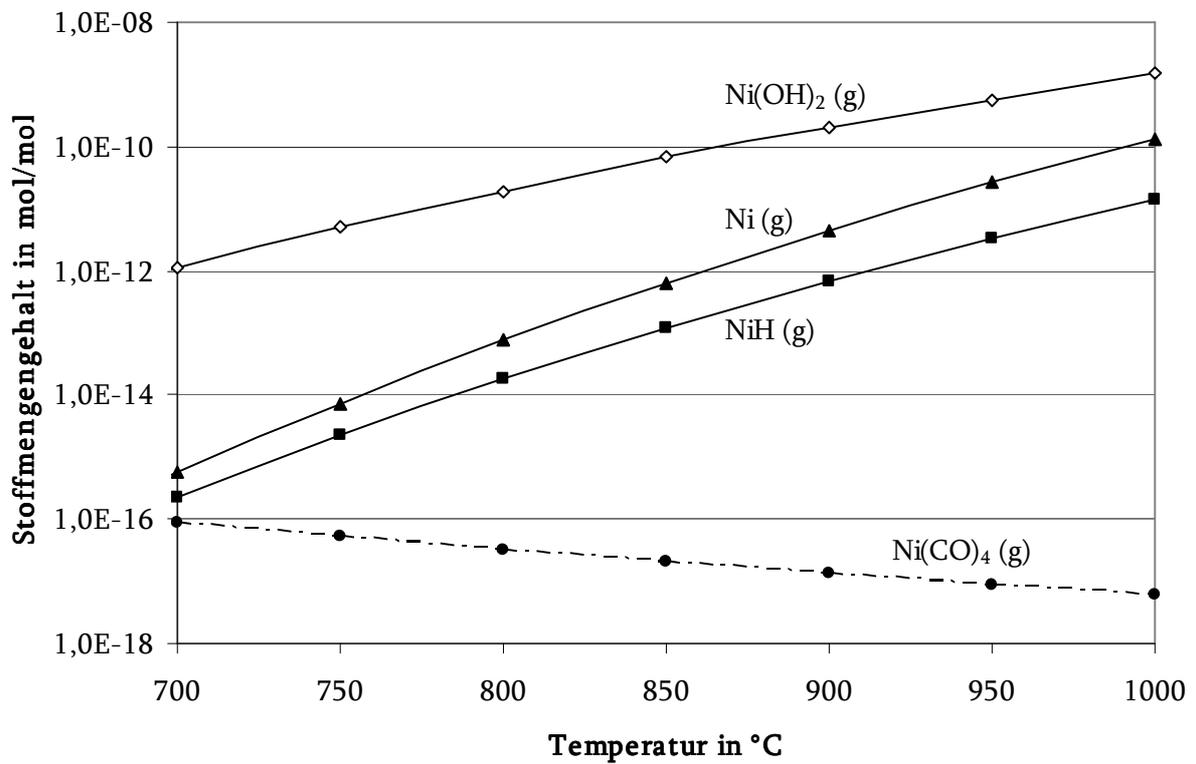
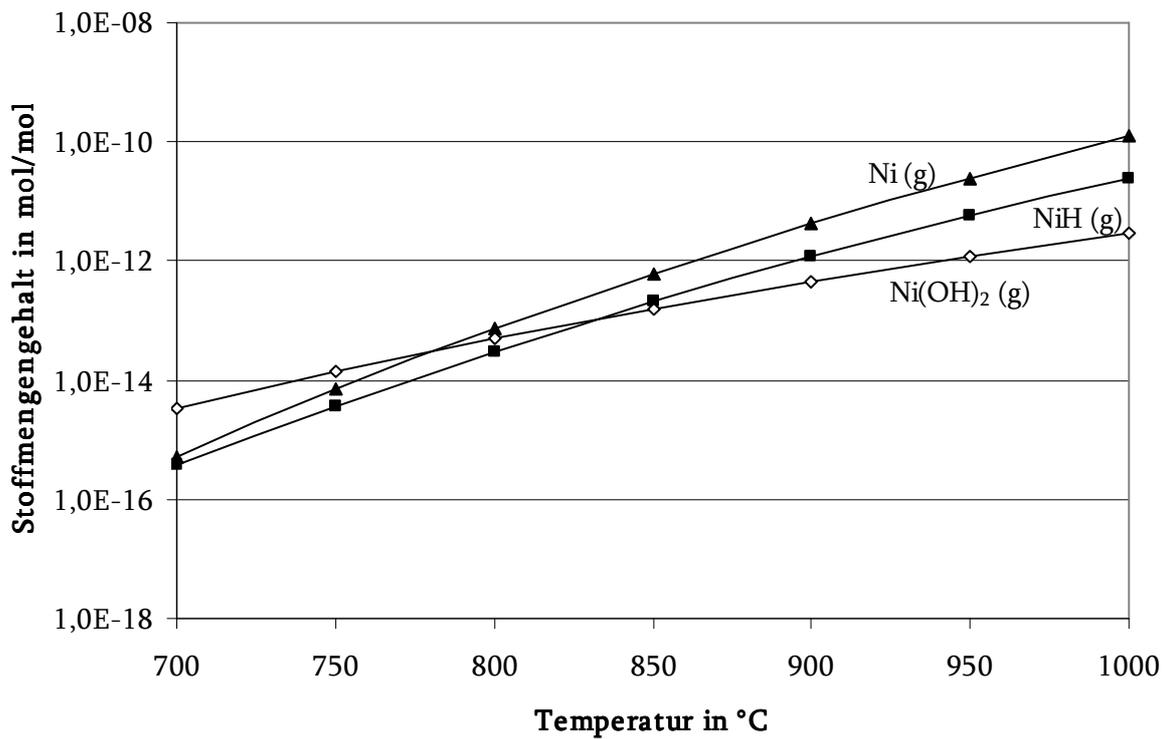


Bild 34: Nickelaustrag durch flüchtige Nickelverbindungen bei 97% H₂ und 3% H₂O (oben) und bei biogenem Gas (13% CO, 13% CO₂, 40% H₂O, 21% H₂, 3% CH₄, 10% N₂) (unten)

ges Nickel bilden. Hohe Wasserdampfgehalte und hohe Temperaturen begünstigen den Nickelaustrag (Bild 34). Das bedeutet unter anderem, dass eine hohe Brennstoffausnutzung einen hohen Nickelaustrag zur Folge hat. Zwar liegen die tatsächlichen Nickelaustragsraten in Brennstoffzellen laut [Stüb02] zwei Größenordnungen unter den theoretisch zu erwartenden. Dennoch führt Nickelaustrag zu Nickelverarmung und damit zu schlechterer Leitfähigkeit und geringerer aktiver Oberfläche und somit zu nachweisbarem Degradationsverhalten. Das ausgetragene Nickel lagert sich zumeist im späteren Gasführungsverlauf ab, bevorzugt z.B. an Platinstromkollektoren.

4 Versuchsaufbau und Messmethoden zur Bestimmung der Teerumsetzung in synthetischen Gasen

Zur Untersuchung der Umsetzung von Teeren an SOFCs wurde ein Versuchsaufbau konzipiert, konstruiert, umgesetzt und in Betrieb genommen. Der Versuchsaufbau besteht aus einzelnen Versuchsständen, die zur Versuchsdurchführung nötige Funktionen erfüllen:

- einem Brennstoffzellenteststand, in dem SOFC Brennstoffzellen betrieben werden,
- einem Befeuchter, in dem das Anodengas mit Wasserdampf beaufschlagt wird,
- einer Teermischstrecke, mit Hilfe derer das Anodengas mit Teeren beladen wird und
- einem Gaschromatograph, mit Hilfe dessen das Anodengas vor und nach der SOFC Brennstoffzelle analysiert wird.

4.1 Brennstoffzellenteststand

Der Brennstoffzellenteststand besteht aus einer keramischen Halterung, in der die Brennstoffzelle montiert ist, einem Ofen, der die SOFC auf Temperatur hält, Gasflussreglern, die die Gasflüsse in die SOFC einstellen, und einem Messcomputer, mit dessen Hilfe mit Labview die Gasflüsse und der Stromfluss kontrolliert und sämtliche anfallenden Messgrößen gespeichert werden können. Im Folgenden sollen die Einzelkomponenten genauer erklärt werden.

Als Brennstoffzellen werden SOFCs des Typs ESC2 der Fa. H.C. Starck verwendet. Diese sind elektrolytgestützte SOFCs bestehend aus:

- einer 30-50 μm dicken Anodenschicht aus porösem Nickeloxid und Gadolinium dotiertem Cerium (GDC)
- einer 80-110 μm dicken Elektrolytschicht aus dichtem drei prozentigem Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid und

- einer 30-50 μm dicken Kathodenschicht bestehend aus einer Schicht aus 8 prozentigem Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid und Lanthan Strontium Manganit und einer Schicht aus reinem Lanthan Strontium Manganat.

Die Zelle hat eine Fläche von 100*100 mm, von denen 90*90 mm mit Elektrode bedeckt sind.

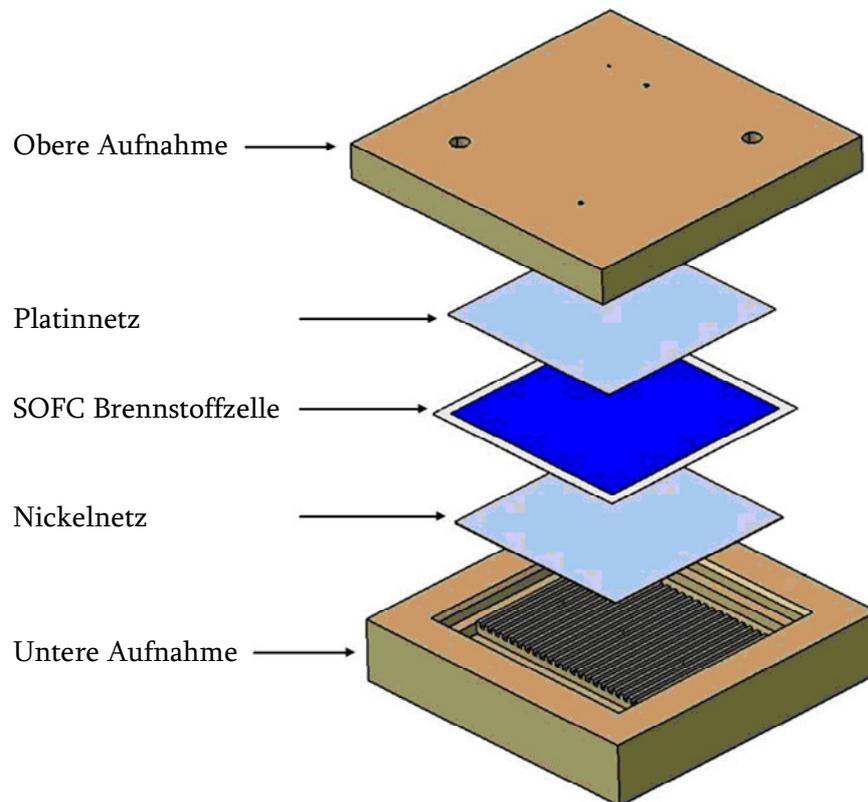


Bild 35: SOFC Halterung

Die SOFC Halterung ist für elektrolytgestützte SOFCs konzipiert. Der Aufbau wird in Bild 35 dargestellt. Genaue technische Zeichnungen können in [Bütt07] nachgeschlagen werden. Die Halterung der SOFC wurde sowohl auf Anoden- wie auch auf Kathodenseite keramisch ausgeführt. Dadurch werden sowohl Chromvergiftung auf der Kathodenseite als auch katalytische Interaktionen zwischen Halterung und Brenngas auf der Anodenseite verhindert. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des verwendeten Aluminiumoxids ist dem der SOFC ebenfalls sehr ähnlich.

Die Dichtung zwischen Anoden- und Kathodenseite wird mittels Golddichtungen der Fa. Heraeus erreicht. Die Golddichtungen haben einen Durchmesser von 1mm und sind an den Stirnseiten zu Ringen verschweißt. Die Kontaktierung erfolgt auf Anodenseite durch ein Nickelnetz der Fa. Chempur, auf das Nickeldrähte durch Punktschweißen aufgetragen wurden. Die Kontaktierung auf der Kathodenseite erfolgt durch ein Platinnetz, auf das

Platindrähte durch Punktschweißen aufgetragen wurden. Die SOFC wird an vier Punkten kontaktiert (siehe Bild 36). Die Gasführung erfolgt in Kanälen, die in die Keramik eingearbeitet wurden, die Zuführung dieser Gase durch keramische Rohre, die mit keramischem Kleber an die Halterung angeklebt wurden. Um eine gute Kontaktierung der Elektroden bei gleichzeitiger Abdichtung zwischen den beiden Gasräumen zu erreichen, müssen die Toleranzen der Keramik, der Dichtungen und der Kontaktnetze sehr präzise eingehalten werden ($\pm 0,01$ mm). Auf Anodenseite befinden sich zusätzlich Bohrungen für Thermoelemente, um die Temperaturverteilung in der Brennstoffzelle ermitteln zu können. Die Thermoelemente werden in die Bohrungen eingeführt und die Löcher durch einen keramischen Hochtemperaturkleber gedichtet.

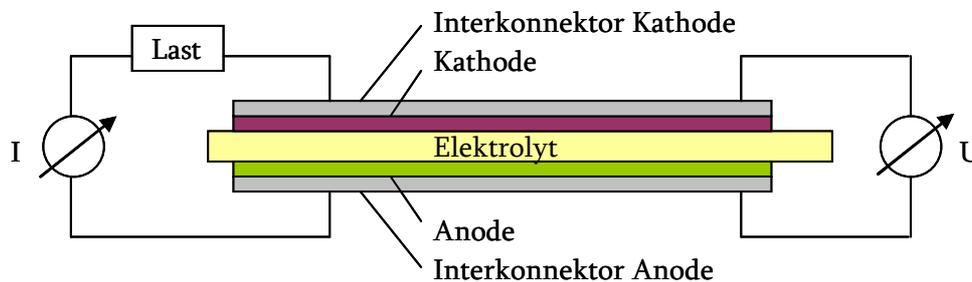


Bild 36: SOFC Kontaktierung

Als Ofen wurde eine Spezialkonstruktion der Fa. HTM Reetz verwendet. Der Ofen besteht aus 4 Heizplatten, die um die Halterung angeordnet werden. Die vier Heizplatten sind seriell geschaltet und werden über einen Regler der Fa. Omron geregelt.

Die SOFC Halterung steht im Ofen auf Bauxit Platten zwecks thermischer Isolierung. Auf die Halterung wird ein sogenannter Druckverteiler gestellt, auf den wiederum ein keramisches Rohr, geführt durch einen Stahlstab, gestellt wird. Auf dieses Rohr werden Gewichte von 21 kg gelegt, durch die der nötige Anpressdruck für die Kontaktierung und die Dichtung ausgeübt wird.

Steuerung und Messdatenerfassung erfolgen über Labview. Über das Programm lassen sich die Gasflüsse regeln. Die Daten der tatsächlichen Gasflüsse und Temperaturen vom Brennstoffzellenteststand, Befeuchter und Teermischstrecke werden erfasst und gespeichert. Daraus errechnet das Programm online die Gaszusammensetzung, Dampfgehalt und Teerbeladung. Durch eine elektrische Last, die ebenfalls über das Programm steuerbar ist, wird der Strom in der SOFC eingestellt.

4.2 Befeuchter

Der Befeuchter dient zur Befeuchtung des Brenngases. Zu diesem Zweck wird das Brenngas bestehend aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Stickstoff durch einen mit Wasser gefüllten Behälter geleitet. Kohlendioxid wird hierbei am Behälter vorbei geführt, da es sich aufgrund seiner Polarität im Wasser lösen würde. Das Brenngas nimmt, während es das Wasser in kleinen Bläschen durchströmt, Wasser in Form von Dampf auf, bis sich der Wasserdampf-sättigungsdruck einstellt. Der Wasserdampf-sättigungsdruck ist temperaturabhängig und lässt sich vereinfachend durch die Magnus Formel [Murr67] beschreiben (maximaler Fehler < 0,22% für relevanten Temperaturbereich):

$$E_w(T) = E_0 \cdot \exp\left(\frac{17,5043 \cdot T}{241,2^\circ\text{C} + T}\right)$$

mit $E_0(T = 0^\circ\text{C}) = 6,11213 \text{ hPa}$

Der experimentell ermittelte Wasserdampfgehalt kann von dem theoretisch vorliegenden abweichen. Sind die Gasbläschen zu groß oder ihre Verweilzeit im Gas zu gering, wird keine vollständige Sättigung erreicht. Dem kann durch einen genügend hohen Wasserstand im Behälter entgegen gewirkt werden. Werden Tröpfchen durch einen zu großen Gasfluss mitgerissen, kommt es zu einer Übersättigung. Ein Tröpfchenabscheider am Gasaustritt kann diese wieder abscheiden.

Der Befeuchter wurde aus temperaturbeständigem Stahl angefertigt. An seinem oberen Ende wurden Flansche der Fa. Heco angeschweißt, die mittels Dichtungen der Fa. Burgmann gedichtet wurden. Der Behälter wird mit Heizungen und Reglern der Fa. Horst beheizt. In dem Behälter befindet sich ein Doppelthermoelement der Fa. RS, das sowohl eine Regelung der Temperatur als auch ein Monitoring und eine Datenspeicherung derselben ermöglicht. Das zu befeuchtende Gas wird durch ein Stahlrohr in das deionisierte Wasser geleitet und steigt blasenförmig auf. Speichertanks, die jeweils durch einen Schlauch und Rückschlagventil an den Befeuchterbehälter angeschlossen sind, ermöglichen ein Befüllen mit Wasser während des Betriebes. Ein Tröpfchenabscheider aus Edelstahlwolle am Behälterausgang soll eine Übersättigung des Gases verhindern. Der Flansch und die nachfolgenden Rohre werden auf eine Temperatur beheizt, die leicht über der Behältertemperatur liegt, um ein erneutes Auskondensieren des Wasserdampfes zu verhindern.

Der erreichte Wasserdampfgehalt im Gas wurde zur Kalibration des Befeuchters auf drei Arten gemessen: gravimetrisch, mittels Taupunktmessung und mittels GC. Gravimetrisch

wurde der Wasserdampfgehalt gemittelt über eine längere Messspanne von ca. 2 Stunden gemessen. Hierzu wurde das befeuchtete Gas in drei hintereinander geschalteten, sich in einem Eisbad befindlichen Gaswaschflaschen abgekühlt, um den im Gas vorhandenen Wasserdampf auszukondensieren. Durch Messen des Gasvolumens, das die Kondensationsfalle passiert hatte, und Wiegen des auskondensierten Wassers konnte auf den Wasserdampfgehalt rückgeschlossen werden. Des Weiteren wurden Taupunktmessungen mit einem Taupunktthygrometer (Modell Dewster von Pro-Chem-Analytik) durchgeführt. Ein sich im Taupunktthygrometer befindlicher Spiegel wird hierbei definiert heruntergekühlt. Die sich dabei auf dem Spiegel bildende Tauschicht wird photooptisch überwacht. Ein Thermoelement registriert die Temperatur des Spiegels, ab der sich Tröpfchen auf dem Spiegel ablagern und die der Sättigungstemperatur des Gases entspricht. Mit ihrer Hilfe kann auf die Wasserdampfbeladung des Gases geschlossen werden. Des Weiteren wurden mit Hilfe des GCs Messungen zur Wasserdampfbestimmung durchgeführt. Dabei wurde ein Wasserdampf-Stickstoff-Gemisch gemessen und davon ausgegangen, dass der unbekannte Anteil Wasserdampf entspricht.

Die Ergebnisse der Kalibrierung des Befeuchters sind in Bild 37 dargestellt. Bei vorgegebener Temperatur ist die experimentell erreichte Befeuchtung niedriger als die theoretisch ermittelte. Dies könnte z.B. an einer zu großen Blasengröße des Gases liegen, ein Umstand, der durch Verwendung einer Fritte verbessert werden könnte.

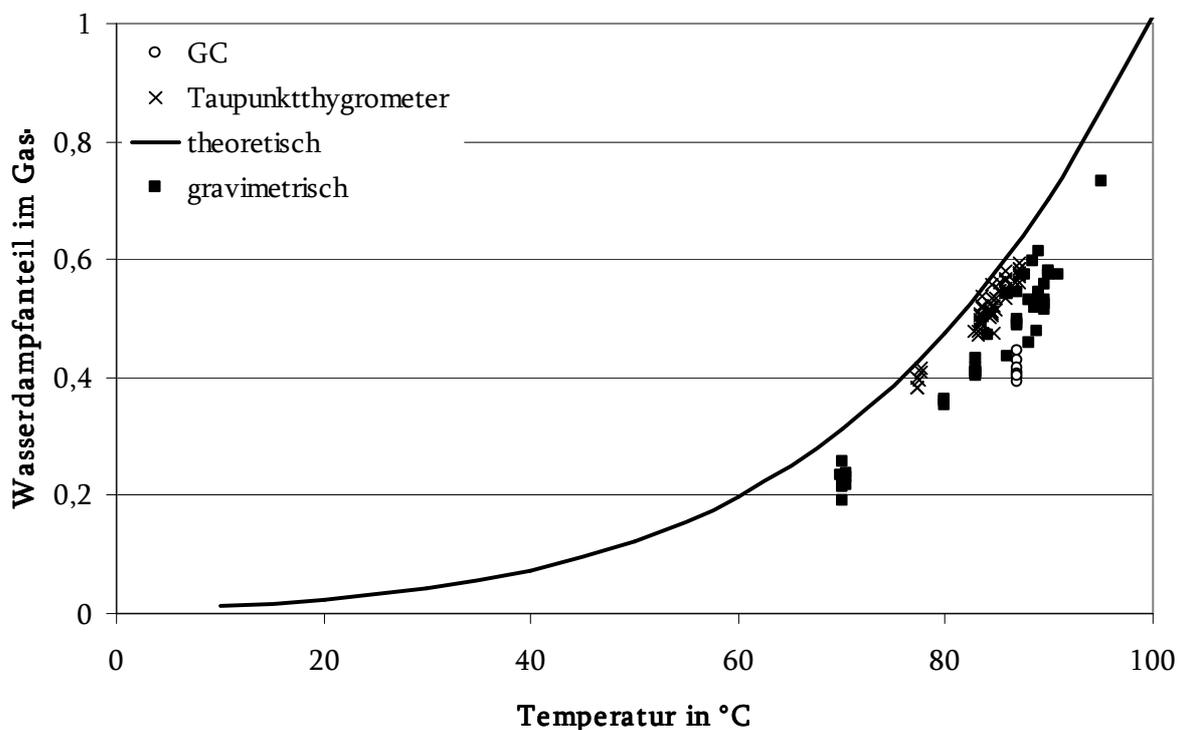


Bild 37: Kalibration des Befeuchters

4.3 Teermischstrecke

Die Teermischstrecke funktioniert nach dem gleichen Prinzip wie der Befeuchter. Das Trägergas Stickstoff wird durch einen mit Teer befüllten Behälter geleitet und in Abhängigkeit der im Behälter vorliegenden Temperatur mit Teer gesättigt. Bei Raumtemperatur in fester Form vorliegende Teere werden durch Erhitzen zuerst verflüssigt, bevor sie mit dem Trägergas durchströmt werden. Es stehen vier Behälter zur Verfügung, somit können vier verschiedene Teere gleichzeitig untersucht werden. Die vier Stickstoffströme werden im Anschluss zusammengeführt und mit dem befeuchteten Brenngasstrom gemischt.

Der Grad der Beladung des Trägergases lässt sich mittels Näherungsgleichungen ermitteln [Leon07]. Die Beladung des Trägergases ergibt sich aus dem Dampfdruck des Teers mit Hilfe der Clausius Clapeyron Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{R \cdot \Delta Z_v} \quad \text{Gleichung 10}$$

Es ist p der Dampfdruck, T die Temperatur, ΔH_v die Enthalpiedifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit sowie ΔZ_v der Kompressibilitätsfaktor und R die allgemeine Gaskonstante. Dabei wird bei der einfachsten von Gleichung 10 abgeleiteten Form der Faktor $\Delta H_v/\Delta Z_v$ als konstant und temperaturunabhängig angesehen. Daraus folgt mit der Integrationskonstante A :

$$\ln p = A - \frac{B}{T} \quad \text{Gleichung 11}$$

mit $B = \Delta H_v/R\Delta Z_v$. Dabei werden A sowie B in experimentell bestimmten Tabellen aufgeführt. Diese Gleichung liefert allerdings nur in sehr kleinen Temperaturbereichen gute Ergebnisse.

Eine weitere, noch genauere Berechnungsmöglichkeit des Dampfdruckes, bietet die Wagner-Gleichung:

$$\ln p_r = \frac{1}{T_r} \cdot (A \cdot (1 - T_r) + B \cdot (1 - T_r)^{1.5} + C \cdot (1 - T_r)^3 + D \cdot (1 - T_r)^6) \quad \text{Gleichung 12}$$

Dabei ist $p_r = p/p_c$ der reduzierte Druck, $T_r = T/T_c$ die reduzierte Temperatur, p_c der kritische Druck und T_c die kritische Temperatur. Auch die hier verwendeten Konstanten können in der Literatur in Tabellen nachgeschlagen werden. Diese Gleichung ist in einem sehr großen Temperaturbereich und bis hin zum kritischen Druck gültig.

Eine in [Perr97] verwendete Abwandlung dieser Wagner-Gleichung lautet:

$$\ln p = C_1 + C_2 / T + C_3 \ln T + C_4 T^{C_5} \quad \text{Gleichung 13}$$

Wird nun ein Gasstrom im Gleichgewicht mit einer Gasphase eines bestimmten Dampfdruckes beladen, so berechnet sich die Konzentration aus dem Dampfdruck sowie dem Gesamtdruck, welcher in diesem Fall der Umgebungsdruck ist. Der Berechnung liegt das

Daltonsche Gesetz $p_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^k p_i$, das ideale Gasgesetz $pV = nRT$ sowie der Molenbruch

$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}}$ zugrunde. Wird davon ausgegangen, dass ein annähernd ideales Gasgemisch

vorliegt, so können der Molenbruch und damit der Anteil des Stoffes in der Gasphase be-

stimmt werden mit $y_i = \frac{p_i}{p_{\text{ges}}}$.

Die mittels der Gleichung 12 und Gleichung 13 ermittelten Werte wurden mit [Perr97] und [www.thersites.nl] verglichen und es ergaben sich gute Übereinstimmungen.

Als Teere wurden Toluol, Phenol und Naphthalin untersucht. Sie sind Teere der Klasse 2, 3 und 4. Es wurden keine Teere der Klasse 1 untersucht, da diese im GC nicht detektierbar sind. Pyren der Klasse 5 wurde wegen zu langer Analysezeiten im GC nicht näher untersucht. Die ausgewählten Teere treten bei Gleichstrom-, Gegenstrom- und Wirbelschichtvergaser jeweils wesentlich häufiger auf als andere Teere ihrer Klasse (siehe 2.2). Als typische Teerkonzentrationen für einen allothermen Wirbelschichtvergaser wurden 2450 ppm Toluol, 1500 ppm Phenol und 870 ppm Naphthalin angestrebt.

Die im Anschluss gebaute Teermischstrecke ist in der Lage, vier Gasströme mit vier unterschiedlichen Teeren zu beladen. Die Behälter sind aus temperaturbeständigem Stahl. An ihren oberen Enden wurden Flansche der Fa. Heco angeschweißt, die mittels Dichtungen der Fa. Burgmann gedichtet wurden. Die Behälter können mittels Regler der Fa. JUMO beheizt werden. In den Behältern befinden sich wie schon beim Befeuchter Doppelthermoelemente der Fa. RS Components. Das zu beladende Gas wird durch ein Stahlrohr in den flüssigen Teer geleitet und steigt blasenförmig auf. Ein Befüllen der Behälter mit Teeren während des Betriebes ist nicht möglich. Ein Tröpfchenabscheider aus Nickelwolle am Behälterausgang soll eine Übersättigung des Gases verhindern. Die nachfolgenden Rohre werden mittels Heizungen der Fa. Horst und Reglern der Fa. JUMO auf Temperaturen von ca. 200°C gehalten, um ein erneutes Auskondensieren des Teerdampfes zu verhindern. Mit Hilfe von Ventilen am Strömungsausgang können die Behälter verschlossen werden. Überdruckregelventile sollen verhindern, dass sich hierbei durch unbeabsichtigtes Heizen der Behälter ein zu großer Überdruck aufbaut und die Teermischstrecke beschädigt wird. Die Kalibration der Teermischstrecke findet mit Hilfe des GCs statt (siehe auch Kapitel 4.4). Bild 38 zeigt die erhaltenen Betriebspunkte, in denen die Teermischstrecke bei allen folgenden Versuchen betrieben wird. Die Teerkonzentrationen in den

Betriebspunkten sind die Konzentrationen, die sich direkt nach dem Behälter ergeben. Die tatsächlich im Gas vorliegenden Konzentrationen unterscheiden sich ca. um einen Faktor 100, da der mit Teer beladene Stickstoff noch stark durch das biogene Gas verdünnt wird, und entsprechen nach dieser Verdünnung wieder der in einem biogenen Gas eines allothermen WS Vergasers zu erwartenden.

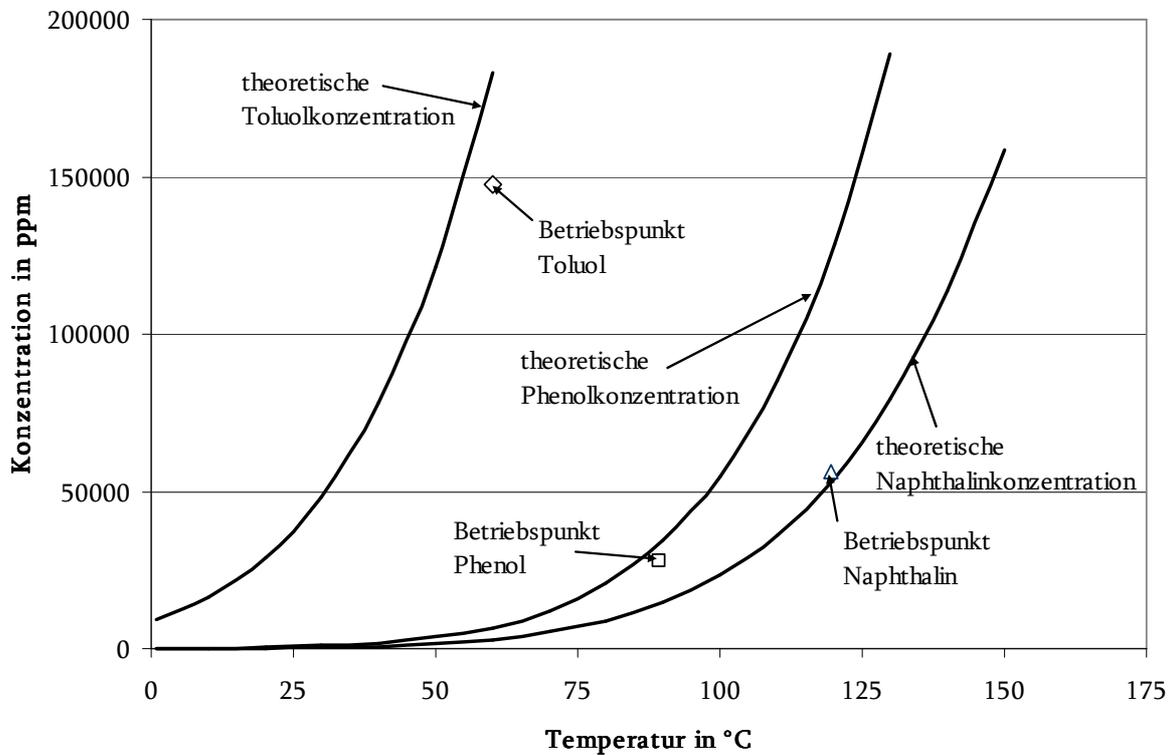


Bild 38: Betriebspunkte der Teermischstrecke, gemessene und theoretische Konzentrationen nach [Perr97]

4.4 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein Verfahren zur Auftrennung von Stoffen. Das Prüfgas wird hierzu mittels eines Trägergases in den GC gebracht. Die zwei wichtigsten Elemente eines Gaschromatographen sind Säule und Detektor.

Säule

In der Säule werden die einzelnen Gasbestandteile getrennt. Die Gasbestandteile adsorbieren und desorbieren unterschiedlich schnell an der Kapillaroberfläche der Säule. Da absorbierte Stoffe nicht mit dem Trägergas weiterwandern, verlassen die Gase die Säulen nach unterschiedlichen Zeiten. Um verschiedene Stoffe zu trennen, können die Kapillaroberflächen der Säulen variiert werden. Man unterscheidet hauptsächlich Säulen zur

Trennung von polaren Stoffen und Säulen zur Trennung von unpolaren Stoffen. Zusätzlich zur Kapillaroberfläche können Säulenlänge, Temperaturverlauf und Gasfluss variiert werden, um die Trennung der Stoffe besser zu bewerkstelligen.

Detektor

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor, kurz WLD, ist grundsätzlich für alle Stoffe verwendbar. Zu analysierende Substanzen samt Trägergas umströmen einen Draht, der von einem elektrischen Strom durchflossen und dadurch erwärmt wird. Ein Referenzdraht wird von reinem Trägergas umströmt. Die Temperatur der Drähte und damit ihr elektrischer Widerstand hängen von der Wärmeleitfähigkeit des umströmenden Gases ab. Während der Widerstand des Referenzdrahtes konstant bleibt, verändert sich der Widerstand des Messdrahtes mit Veränderungen in der Gaszusammensetzung. Der Unterschied bewirkt einen messbaren Spannungsunterschied, der als Peak aufgezeichnet wird.

Der Flammenionisationsdetektor, kurz FID, ist ein Detektor für Kohlenwasserstoffe. Zu analysierende Substanzen werden in eine Wasserstoffflamme transportiert und dort thermisch ionisiert. Die bei der Ionisierung freiwerdenden Elektronen werden mittels eines um die Flamme angebrachten Gitters aufgefangen und als Peak aufgezeichnet.

Verwendeter GC

Beim verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um einen Agilent 7890A, der von der Fa. Joint Analytical Systems anwendungsspezifisch modifiziert wurde. Die Säulenschaltung ist Bild 39 zu entnehmen. Die Eigenschaften der verwendeten Säulen sind im Anhang aufgelistet. Das zu analysierende Gas tritt über das Ventil V4 in den GC ein und durchspült die Probenschleife in V1. Wird eine Messung gestartet, schaltet das Ventil V1 und das Gas in den beiden Probenschleifen wird vom Helium jeweils auf das Front Inlet und das Back Inlet gegeben. Die Probe des Front Inlets durchläuft zuerst die Säule HP5, die die höheren Kohlenwasserstoffe abtrennt. Nach Durchlaufen der Permanentgase schaltet das Ventil V2 und leitet die ankommenden Kohlenwasserstoffe auf den FID. Die Permanentgase werden hingegen auf die Säule des Typs PlotQ gegeben, die wiederum CO₂ und Wasserdampf von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Stickstoff trennt. Erstere werden sofort auf den WLD geleitet, während letztere durch eine Säule des Typs Molsieb getrennt werden, um im Anschluss ebenfalls auf den WLD geleitet zu werden. Parallel zur Front Inlet Messung wird die zweite Probe über den Back Inlet auf eine Säule des Typs Gaspro gegeben, die auch polare Kohlenwasserstoffe wie Phenol zu trennen vermag. Dieses Gas wird ebenfalls im FID gemessen.

Zur Trennung der Permanentgase sind niedrige Temperaturen nötig, zur Trennung von höheren Kohlenwasserstoffen hohe Temperaturen. Daher steuert der die Säulen umgebende Ofen zuerst eine niedrige Starttemperatur an, die kontinuierlich gesteigert wird,

sobald die Permanentgase erfolgreich getrennt wurden. Die verwendete Messmethode kann dem Anhang entnommen werden.

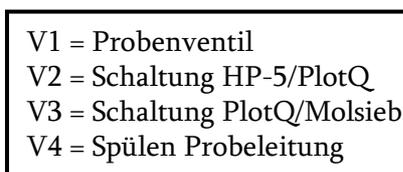
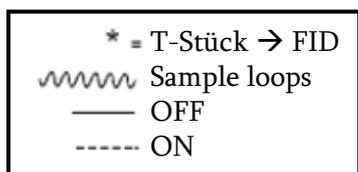
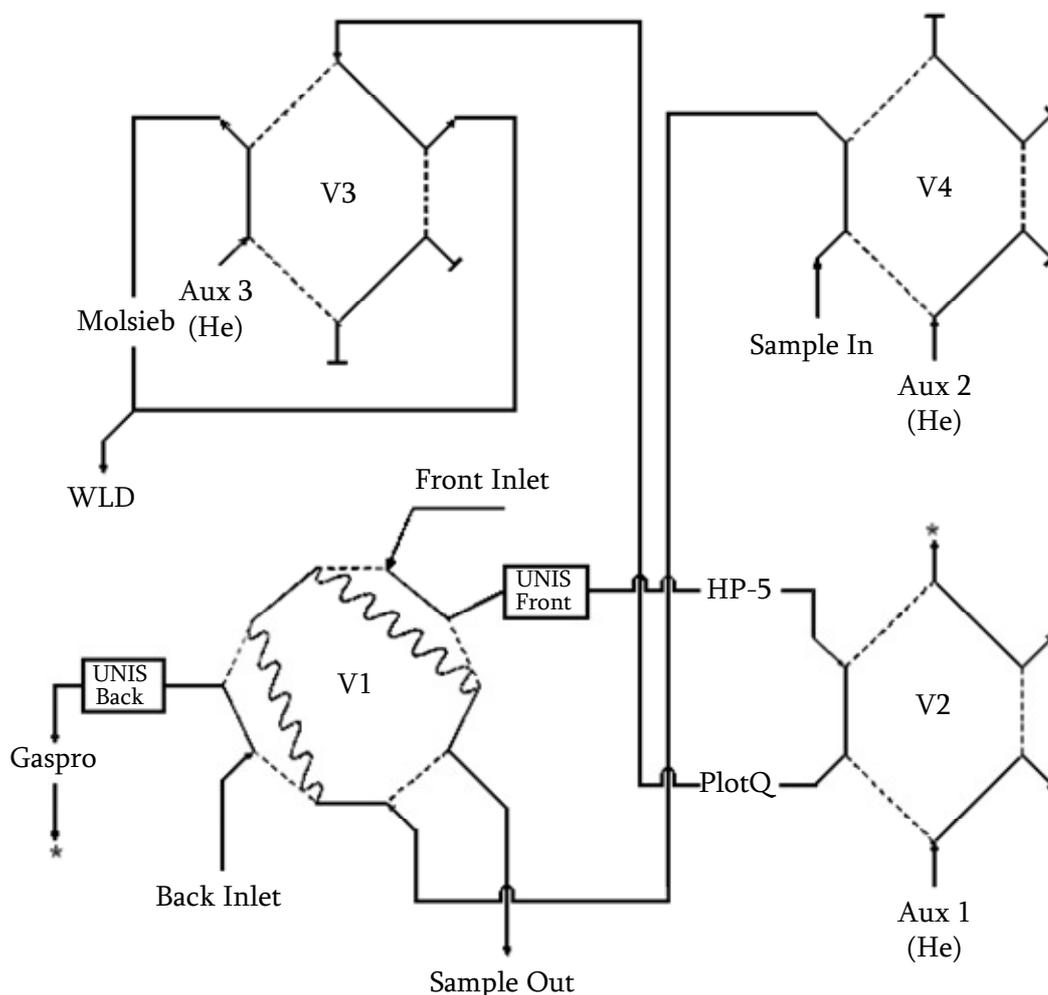


Bild 39: Säulenschaltung des GCs

Kalibration des GCs

Zur Kalibration der Permanentgase Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff und Methan wurden herkömmliche Kalibriergasgemische verwendet. Da Teere jedoch bei Raumtemperatur in fester oder flüssiger Form vorliegen, war dieser Kalibrationsvorgang für höherkettige Kohlenwasserstoffe nicht möglich.

Um eine im Gas vorliegende Teerkonzentration zu bestimmen, wurde Teer in eine Gaswaschflasche gefüllt und bei Raumtemperatur mit Stickstoff durchströmt. Das mit Teer beladene Gas wurde im GC über einen längeren Zeitraum von ca. 24 Stunden analysiert. Durch die Berechnung der Gewichtsdiﬀerenz der Gaswaschflasche vor und nach dem Versuch konnte eine Teerkonzentration im Gas ermittelt werden. Diese diente als Kalibrationspunkt. Um weitere Kalibrationspunkte zu erhalten, wurde das Gas mit der soeben ermittelten Gaszusammensetzung in einem bekannten Verhältnis verdünnt. Durch Messung mehrerer Verdünnungsverhältnisse ergab sich eine Kalibrationsgerade. Durch Hinterlegen von Kalibrationsgeraden für jeden einzelnen Teer ist der GC in der Lage, die Konzentration dieser Teere in einem Gas zu bestimmen. Da sich die im biogenen Gas eines Wasserdampfvergasers vorliegende Teerkonzentrationen in der gleichen Größenordnung wie die ermittelten Kalibrationspunkte bewegen, konnten die vorliegenden Teerkonzentrationen ermittelt werden. Da diese Teerkonzentrationen durch Beimischung sehr kleiner Stickstoffströme mit hohen Teerkonzentrationen erreicht werden, konnte durch Zurückrechnen auch die Teerkonzentration unmittelbar nach dem jeweiligen Teerbehälter ermittelt werden. Die erreichten Teerkonzentrationen wurden bereits in Bild 38 dargestellt.

Die Messunsicherheiten während der Kalibrierung des GCs und der anschließenden Kalibrierung der Teermischstrecke ergaben Messungenauigkeiten von bis zu 50% (genaue Werte siehe Anhang). Diese hohe Messunsicherheit ist hauptsächlich auf die Temperaturschwankungen während der Kalibrationsmessungen und des Druckunterschieds zwischen Kalibrationsmessungen und Versuchsmessungen zurückzuführen.

4.5 Zusammenfassung Versuchsaufbau

Zusätzlich zum Brennstoffzellenteststand, dem Befeuchter, der Teermischstrecke und dem Gaschromatographen wurde ebenfalls ein keramischer Reaktor aufgebaut, mit dessen Hilfe die thermische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen untersucht werden konnte. Die Zusammenschaltung aller erwähnten Versuchsstände ist in Bild 40 dargestellt. Stickstoff, Methan, Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden durch den Befeuchter geschickt, wo die Gase mit Wasserdampf beladen werden. Kohlendioxid wird aufgrund seiner Löslichkeit in Wasser am Befeuchter vorbeigeschleust und nach einer Vorwärmung dem befeuchteten Gas zugegeben. In der Teermischstrecke werden kleine Stickstoffströme mit Naphthalin, Phenol und Toluol beladen. Der beladene Stickstoff wird im Anschluss dem Anodengas hinzugegeben. Das so simulierte biogene Gas kann nun entweder im GC analysiert werden oder in die SOFC geleitet werden. Eine dritte Möglichkeit ist das Einleiten des bioge-

nen Gases in den keramischen Reaktor zur Untersuchung der thermischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen ohne Einfluss von Katalysatoren. Sowohl das Abgas des keramischen Reaktors als auch das Anodenabgas der SOFC können mittels GC analysiert werden oder direkt ins Abgas gegeben werden. Fotos der Versuchsstände können Bild 41 entnommen werden.

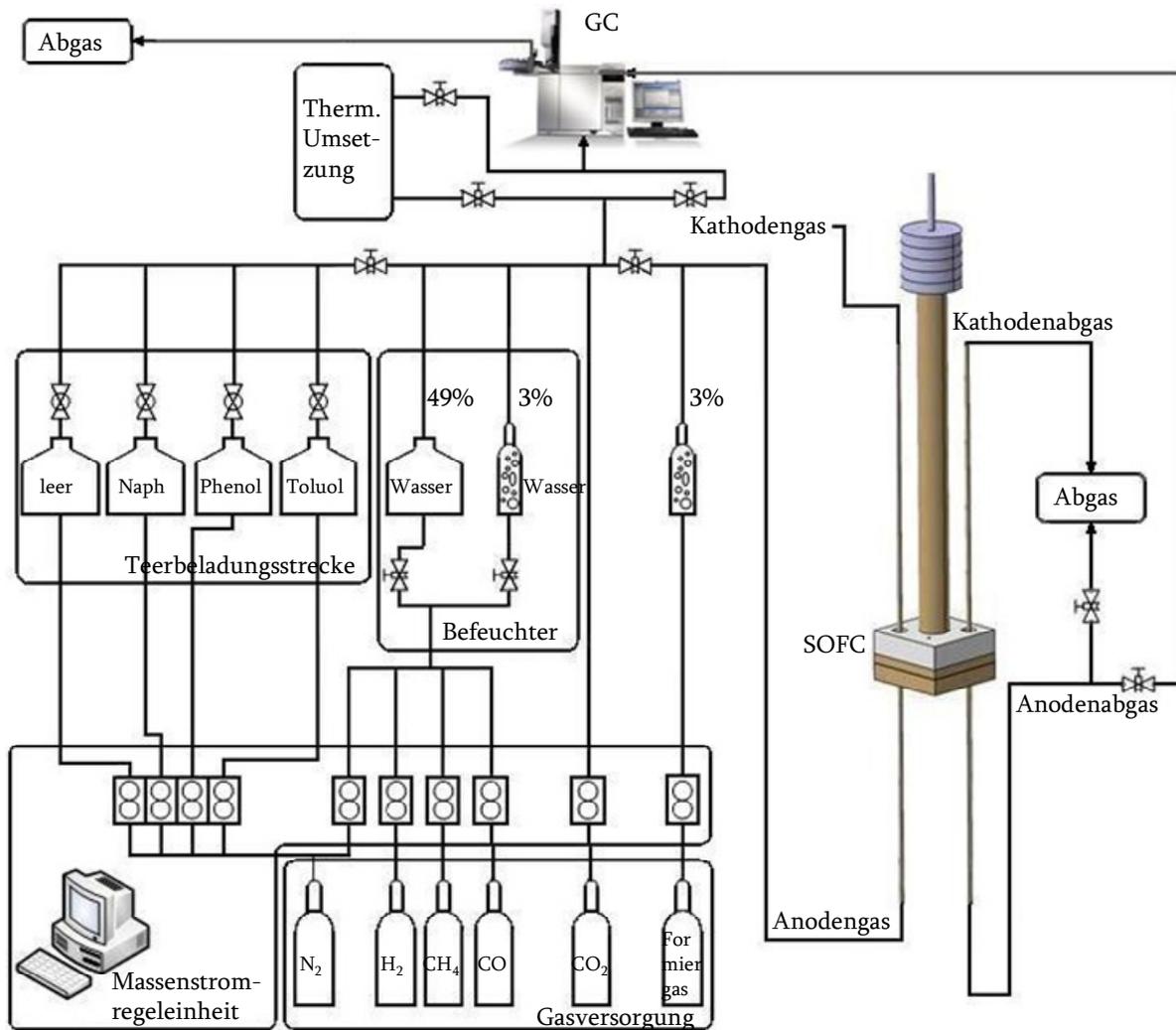


Bild 40: Skizze der zusammenhängenden Versuchsstände zur Bestimmung von Teerumsetzung in synthetischen Gasen

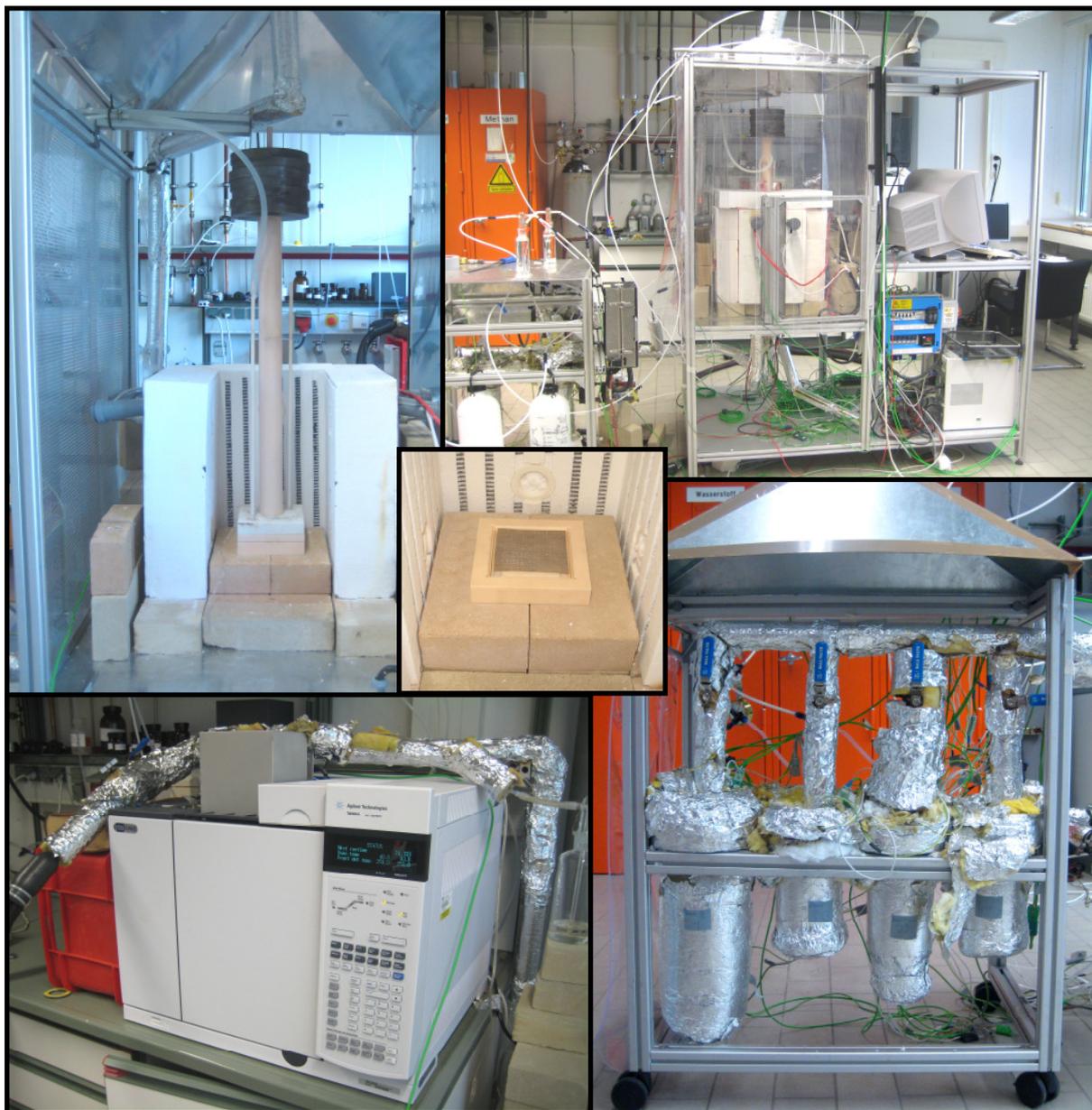


Bild 41: Fotos der Versuchsstände zur Bestimmung von Teerumsetzung in synthetischen Gasen. Im Uhrzeigersinn: Ofen mit SOFC Halterung, Befeuchter und SOFC Teststand, Termischstrecke, Gaschromatograph, SOFC Keramikhalterung

5 Ergebnisse und Diskussion der Bestimmung der Teerumsetzung in synthetischen Gasen

In diesem Kapitel wurden verschiedene Versuchsreihen mit biogenem Gas unter Laborbedingungen durchgeführt, um die Umsetzung von Teeren an Festoxidbrennstoffzellen quantifizieren zu können. Als Analysemethoden standen hierfür die gemessenen Leerlaufspannungen, die mit Hilfe eines GCs gemessenen Gaszusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen und das Degradationsverhalten von SOFCs unter Beimischung von Teeren zur Verfügung.

Im Vorfeld wurden zuerst geeignete Annahmen getroffen, um die theoretisch zu erwartenden Leerlaufspannungen von SOFCs bei Teerumwandlung zu ermitteln. Anschließend konnten die Annahmen mit Hilfe von Versuchsreihen bestätigt werden. Hierzu wurden folgende Versuche durchgeführt:

Versuch	Gas	eingesetzte Kohlenwasserstoffe
Vorversuche zur thermischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen	biogenes Gasgemisch	Toluol, Phenol, Naphthalin, Methan
Untersuchung der Leerlaufspannung	Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit geringem Wasserdampfgehalt	Toluol, Phenol, Naphthalin
Untersuchung der Leerlaufspannung	Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit hohem Wasserdampfgehalt	Toluol, Phenol, Naphthalin, Methan
Untersuchung der Leerlaufspannung	biogenes Gasgemisch	Toluol, Phenol, Naphthalin, Methan
Untersuchung des Degradationsverhaltens	Wasserstoff-Stickstoff-Methan-Gemisch mit hohem Wasserdampfgehalt	Naphthalin, Methan

Unter Laborbedingungen wurden 7 SOFC-Membranen mit insgesamt mehr als 2500 Stunden Betriebsdauer getestet.

5.1 Theoretisch zu erwartende Leerlaufspannungen bei Beimengung von Teeren zu synthetischen Gasgemischen

Die an einer SOFC zu erwartende Leerlaufspannung lässt sich mit Hilfe des anodenseitig zu erwartenden Sauerstoffpartialdrucks über Gleichung 6 berechnen. Der anodenseitig zu erwartende Sauerstoffpartialdruck wiederum lässt sich, falls sich das Gas im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, mittels Minimierung der Gibb'schen freien Enthalpie über das bereits in Kapitel 3.4 erwähnte Programm FactSage ermitteln. Befindet sich das Gas nicht im Gleichgewicht, müssen geeignete Annahmen getroffen werden, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Einzelne Beimengung von Methan und Teeren zum synthetischen, biogenen Gasgemisch

Werden Methan oder Teere einem biogenen Gas einzeln beigemischt, so können diese je nach Temperatur entweder vollständig reformiert oder nur teilweise reformiert an der Brennstoffzelle vorliegen. Reformierungstemperaturen und Umsetzungsraten von Kohlenwasserstoffen an Nickel sind in der Literatur bereits an Nickelkatalysatoren untersucht und in Kapitel 2.2 beschrieben worden. Die entsprechenden Umsetzungsraten (Bild 13 und Bild 14) sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Der Einfluss der für Tabelle 4 gewählten Versuchsparemeter wird in Kapitel 5.4 näher erläutert.

Tabelle 4: Umsetzungsraten von Kohlenwasserstoffen an Nickelkatalysatoren nach [Jess96] [Coll01] [GESTIS]

Temperatur in °C	Umsetzungsraten in %			
	Methan	Toluol	Phenol	Naphthalin
600	25	0	100	0
650	55	0	100	5
700	70	0	100	40
750	87,3	58	100	96,4
800	100	80	100	100
850	100	100	100	100
900	100	100	100	100
950	100	100	100	100

Die zu erwartende Nernst'sche Spannung hängt nach Gleichung 6 vom Sauerstoffpartialdruck auf Anoden- und Kathodenseite ab. Auf Kathodenseite entspricht der anliegende

Sauerstoffpartialdruck dem Sauerstoffanteil in der Luft, der bei ca. 21% liegt. Auf Anodenseite entspricht der tatsächlich vorliegende Sauerstoffpartialdruck dem Gleichgewichtspartialdruck von Sauerstoff des Anodengasgemisches bei vorliegender Brennstoffzellentemperatur. Liegt ein Kohlenwasserstoff in unreformiertem Zustand im Brenngas vor, so beteiligt er sich nicht an den Reaktionen, die zum thermischen Gleichgewicht führen. Die Atome, die in dem Kohlenwasserstoff gebunden sind, gehen nicht ins Gleichgewicht ein. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass sich unreformierte Kohlenwasserstoffe in der Brennstoffzelle in Bezug auf die Nernst'sche Spannung wie inerte Gase verhalten.

Dies kann auch dadurch erklärt werden, dass die elektrochemischen Reaktionen und Reformierungsreaktionen molekular gesehen zu Beginn die gleichen sind. In beiden Fällen werden zuerst die Kohlenwasserstoffe, z.B. Methan, und Wasserdampf am Nickel adsorbiert. Anschließend werden Wasserstoffatome abgespalten und bilden Wasserstoff. Die verbleibenden Kohlenstoffatome reagieren mit dem adsorbierten Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die entstehenden Moleküle Wasserstoff und Kohlenmonoxid können nun desorbiert oder oxidiert werden. Die Desorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid entspräche einer Reformierung, die Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch Sauerstoffionen einer Beteiligung an den elektrochemischen Reaktionen. Liegen Kohlenwasserstoffe also im nicht reformierten Zustand im Gas vor, kann davon ausgegangen werden, dass sie sich nicht an spannungsbildenden Reaktionen beteiligen (siehe hierzu auch Kapitel 3.5).

Zur Berechnung der theoretisch zu erwartenden Leerlaufspannung werden daher jeweils Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff und der nach Tabelle 4 jeweilig reformierte Anteil der Kohlenwasserstoffe ins thermodynamische Gleichgewicht gesetzt. Der nicht reformierte Anteil der Kohlenwasserstoffe wird ebenso wie der inerte Stickstoff behandelt. Mit Hilfe des daraus resultierenden Sauerstoffpartialdrucks wird die zu erwartende Nernst'sche Spannung nach Gleichung 6 errechnet.

In Bild 42 sind die Kennlinien abgebildet, die sich ergeben, wenn man die Nernst'sche Spannung über die Temperatur für verschiedene Gaszusammensetzungen aufträgt. Diese Kennlinien sollen im Folgenden UT-Kennlinien genannt werden. Einem biogenen Gasgemisch bestehend aus 13% CO, 13% CO₂, 21% H₂ und 40% H₂O werden jeweils 3% Methan, 4000 ppm Toluol, 2500 ppm Phenol und 1500 ppm Naphthalin zugegeben. Der Rest des Gases besteht aus Stickstoff. Die UT-Kennlinien sind für folgende Fälle berechnet:

- Die im Gas vorliegenden Kohlenwasserstoffe werden nicht reformiert.
- Die im Gas vorliegenden Kohlenwasserstoffe liegen immer im reformierten Zustand vor.
- Die im Gas vorliegenden Kohlenwasserstoffe werden temperaturabhängig umgesetzt (Umsetzungsraten nach Tabelle 4).

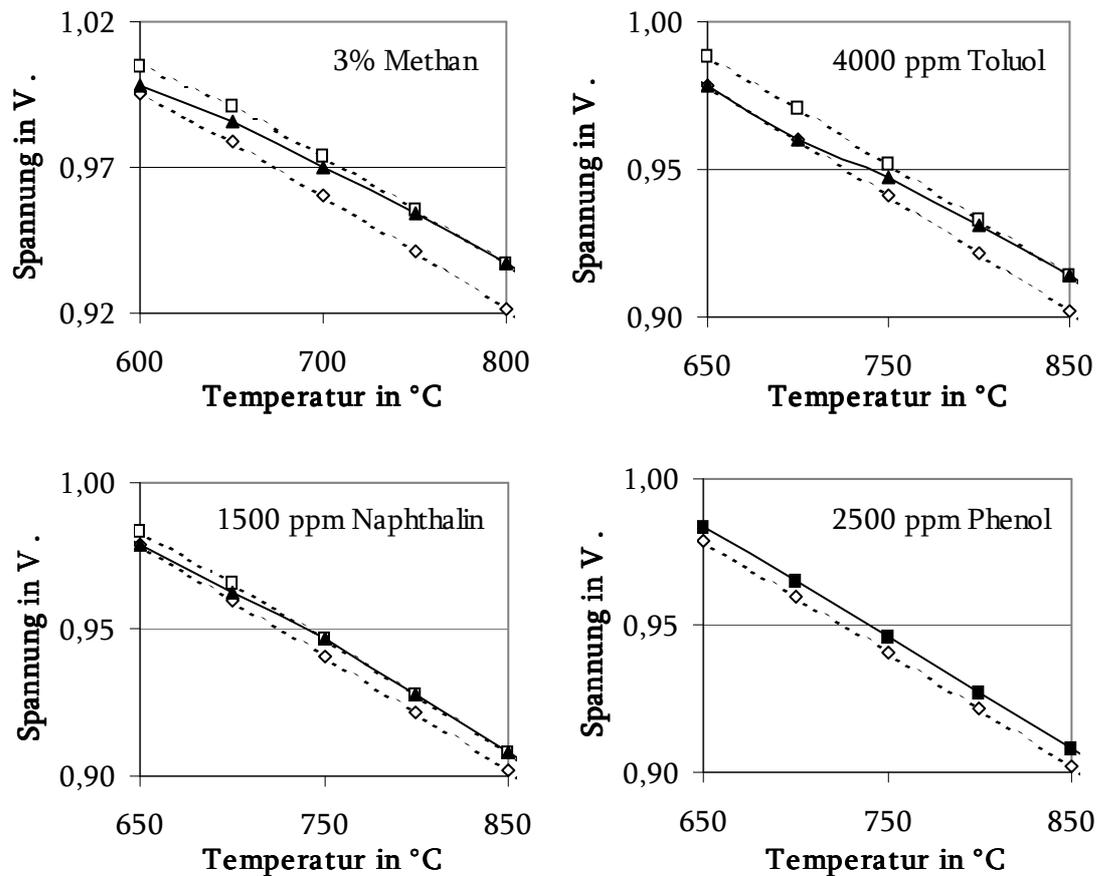
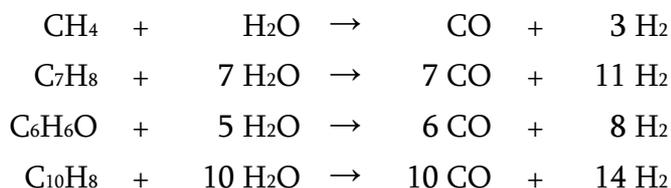


Bild 42: Theoretische Nernst'sche Spannung für 13% CO, 13% CO₂, 21% H₂, 40% H₂O bei jeweiliger Beigabe von 3% Methan (oben links), 4000 ppm Toluol (oben rechts), 2500 ppm Phenol (unten rechts) oder 1500 ppm Naphthalin (unten links), Rest N₂. Obere gestrichelte Linie = GGW der KW bei allen Temperaturen; untere gestrichelte Linie = keine Reformierung der KW; schwarze Linie = temperaturabhängige Reformierung nach Tabelle 4

Die Nernst'sche Spannung ist für den Fall, dass die im Gas vorliegenden Kohlenwasserstoffe nicht reformiert werden, am geringsten und wird durch die untere gestrichelte Linie in Bild 42 dargestellt. Die Nernst'sche Spannung ist für den Fall, dass die im Gas vorliegenden Kohlenwasserstoffe reformiert werden, höher und wird durch die obere gestrichelte Linie in Bild 42 dargestellt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass nach Reformierung der Kohlenwasserstoffe ein höheres Angebot an Wasserstoff und Kohlenmonoxid zur Verfügung steht:



Für den Fall, dass die im Gas vorliegenden Teere temperaturabhängig (Tabelle 4) reformiert werden, kann man die Reformierungstemperatur und den Umwandlungsgrad der Kohlenwasserstoffe an der Änderung der Steigung der UT-Kennlinien erkennen (schwarze Linie in Bild 42). Die Linie entspricht bei niedrigen Temperaturen, bei denen die Kohlenwasserstoffe noch nicht am Nickelkatalysator reformiert wurden, der unteren gestrichelten Linie und nähert sich bei höheren Temperaturen, wenn alle Kohlenwasserstoffe in reformiertem Zustand vorliegen, der oberen gestrichelten Linie an. Toluol wird z.B. ab Temperaturen höher als 700°C teilweise reformiert. Eine vollständige Reformierung von Toluol an Nickel wird ab Temperaturen von 850°C erreicht. Diese Reformierung findet sich auch in der UT Kennlinie wieder, die ab 700°C eine Steigungsänderung aufweist (Bild 42 rechts oben). Ab dieser Temperatur steigt die Nernst'sche Spannung aufgrund des Mehrangebots von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch die Reformierung des Toluols. Diese Steigungsänderung setzt für Methan bereits ab 600°C ein und wird bei 800°C abgeschlossen, während Naphthalin erst ab Temperaturen von 650°C anfängt, an Nickel reformiert zu werden. Phenol wird im Gegensatz zu den anderen Kohlenwasserstoffen laut [GESTIS] ab 525°C thermisch umgesetzt und trägt daher immer zur Spannungserhöhung bei.

Gleichzeitige Beimengung von Methan und Teeren zum biogenen Gasgemisch

Mengt man Methan und mehrere Teere gleichzeitig dem biogenen Gasgemisch zu, so können Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffen die Reformierung dieser beeinflussen. Die genauen Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffen sind noch nicht bekannt und werden in der Literatur widersprüchlich behandelt. Jess behauptet z.B. in [Jess96], dass die Reformierung von Methan von Naphthalin negativ beeinflusst wird und die Reformierung von Naphthalin durch Methan unberührt bleibt. [Ouwe07] wiederum stellt die Hypothese auf, dass die Reformierungsaktivität von Naphthalin und Methan gleich gross sei und sie sich daher gegenseitig beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit könnte sein, dass sich Kohlenwasserstoffe nicht in ihrer Reformierung gegenseitig blockieren.

Um herauszufinden, ob sich diese unterschiedlichen Hypothesen anhand der Leerlaufspannung unterscheiden lassen, werden vier Szenarien unterschieden:

- Szenario 1: Das thermodynamische Gleichgewicht wird erreicht und alle Teere werden reformiert.
- Szenario 2: Teere werden weiterhin wie in Tabelle 4 zusammengefasst umgesetzt und beeinflussen sich gegenseitig nicht. Das bedeutet, dass Phenol bereits bei geringen Temperaturen thermisch umgesetzt wird, Naphthalin erst bei höheren Temperaturen reformiert wird, Toluol bei noch höheren.

Szenario 3: Bei gleichzeitiger Beimischung verschiedener Kohlenwasserstoffe behindern einige Teere die Reformierung anderer. Dekker stellt in [Ouwe07] folgende Reihenfolge auf, nach der Teere in einer SOFC reformiert werden:



Laut [Ouwe07] wird die Reformierung von leicht reformierbaren Molekülen wie Ethen und Toluol durch die Präsenz von schwer reformierbaren Molekülen wie Methan und Naphthalin verhindert. Erst wenn diese reformiert wurden, können laut [Ouwe07] auch die leichter reformierbaren Moleküle umgewandelt werden. Phenol wird ebenso wie Toluol betrachtet.

Szenario 4: Es findet keine Reformierung der Kohlenwasserstoffe statt.

Der jeweilige Reformierungsgrad der vier Szenarien wurde in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Vier Szenarien der Kohlenwasserstoffumwandlung bei gleichzeitiger Beimischung von Methan, Toluol, Phenol und Naphthalin

Temperatur [°C]	Umsetzungsraten in %			
	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3	Szenario 4
600	100% für alle KW	100% C ₆ H ₆ O, 25% CH ₄	25% CH ₄	0% für alle KW
650	100% für alle KW	100% C ₆ H ₆ O, 55% CH ₄ , 5% C ₁₀ H ₈	55% CH ₄ , 5% C ₁₀ H ₈	0% für alle KW
700	100% für alle KW	100% C ₆ H ₆ O, 70% CH ₄ , 40% C ₁₀ H ₈	70% CH ₄ , 40% C ₁₀ H ₈	0% für alle KW
750	100% für alle KW	100% C ₆ H ₆ O, 87,3 CH ₄ , 96,4% C ₁₀ H ₈ , 58% C ₇ H ₈	87,3% CH ₄ , 96,4% C ₁₀ H ₈	0% für alle KW
800	100% für alle KW	100% C ₆ H ₆ O, 100% CH ₄ , 100% C ₁₀ H ₈ , 80% C ₇ H ₈	100% CH ₄ , 100% C ₁₀ H ₈ , 80% C ₇ H ₈	0% für alle KW
850	100% für alle KW	100% für alle KW	100% für alle KW	0% für alle KW
900	100% für alle KW	100% für alle KW	100% für alle KW	0% für alle KW
950	100% für alle KW	100% für alle KW	100% für alle KW	0% für alle KW

Die beschriebenen Szenarien ergeben folgenden Verlauf der Nernst'schen Spannung:

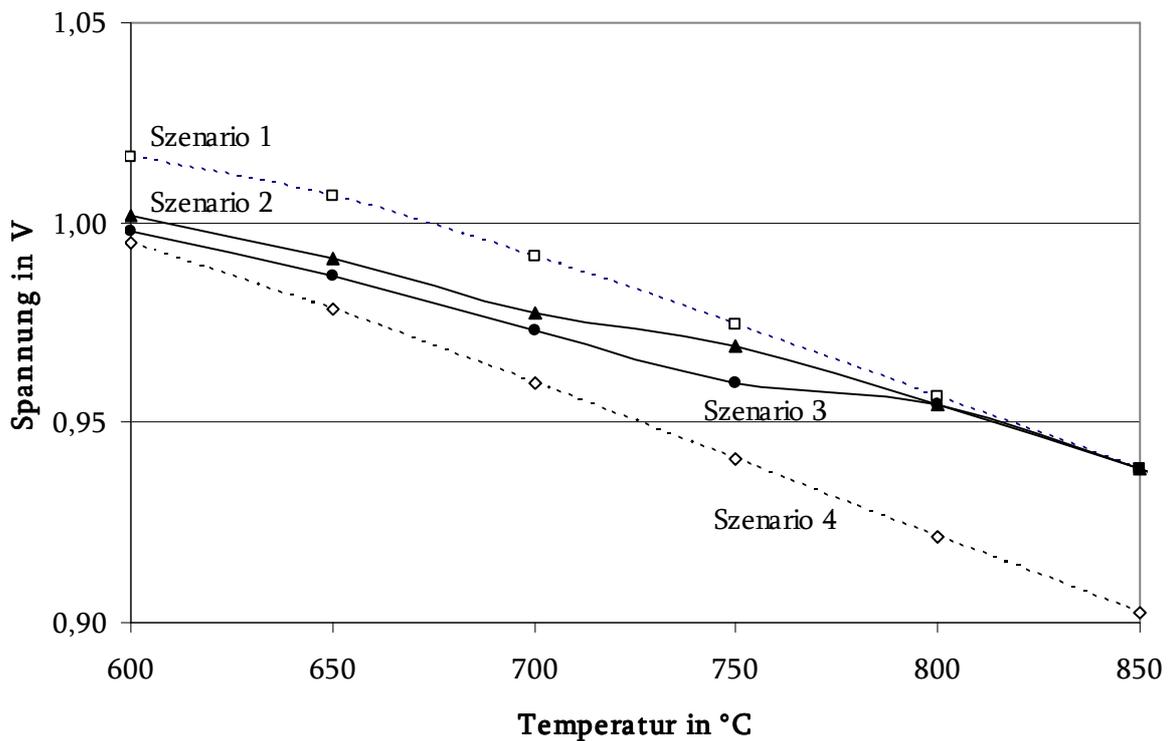


Bild 43: Nernst'sche Spannung für Szenarien 1 bis 4 nach Tabelle 5

Die gemessene Leerlaufspannung ist also ein Indiz dafür, welches Szenario am wahrscheinlichsten ist. Erhält man eine Kurve, die einen relativ großen Knick bei 750°C aufweist, so erweisen sich die Annahmen von Dekker als wahrscheinlich. Erhält man eine Leerlaufspannungskurve, die sich schon recht bald dem theoretischen Wert bei voller Teerumsetzung annähert, so werden die Annahmen von Szenario 2 wahrscheinlicher, nämlich dass sich Teere nicht gegenseitig in der Reformierung blockieren. Es ist also prinzipiell möglich, die Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffe bzgl. ihrer Reformierungsaktivität anhand der Nernst'schen Spannung zu charakterisieren. Diese Ergebnisse wurden bereits ausführlich in [Fran08 2] dokumentiert.

5.2 Experimentell ermittelte Leerlaufspannungen und GC Messungen für die Beimengung von Teeren zu synthetischen Gasgemischen

5.2.1 Vorversuche zur thermischen Umsetzung von Teeren

Zunächst wurde in Vorversuchen die thermische Umsetzung von Teeren ohne Katalysator untersucht. Hierzu wurde einem biogenen Gasgemisch bestehend aus 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO, 13% CO₂, Rest N₂ einzeln die Kohlenwasserstoffe Methan, Toluol, Phenol und Naphthalin beigemischt. Die Gasgemische wurden anschließend in einem Reaktor aus Aluminiumoxid auf Temperaturen von 600°C, 700°C und 850°C erhitzt. Die Verweilzeit betrug 5,5 s. Die Verweilzeit wurde bei den Versuchen zur thermischen Umsetzung deutlich länger gewählt als bei den Versuchen zur katalytischen Umsetzung, um kinetische Einflüsse bei der thermischen Umsetzung ausschließen zu können. Während der Versuche zur thermischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen wurden Methan, Naphthalin und Toluol thermisch nicht reformiert. Phenol wurde bei 850°C teilweise thermisch umgesetzt und erreichte eine Umwandlungsrate von 30%. Ein Vergleich mit der Literatur ergab widersprüchliche Angaben über die thermische Umsetzung von Phenol. Während [Abu08] ebenfalls eine thermische Umsetzung in Abhängigkeit der Temperatur beobachten konnte, wird in [GESTIS] die vollständige thermische Reformierung von Phenol ab Temperaturen über 525°C bestätigt.

Anhand dieser Vorversuche konnte bestätigt werden, dass Methan, Toluol und Naphthalin in dem untersuchten Temperaturbereich thermisch nicht umgesetzt werden. Alle beobachteten Reformierungsvorgänge dieser Kohlenwasserstoffe in den nachfolgenden Versuchen sind also katalytischer Natur.

5.2.2 Beimengung von Teeren zu einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit geringem Wasserdampfgehalt

In einer ersten Versuchsreihe wurden Leerlaufspannungen für unterschiedliche Temperaturen bei gleichem Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch (36,4% H₂, 3% H₂O, Rest Stickstoff) und jeweils unterschiedlicher Teerbeimengung gemessen:

- 4000 ppm Toluol
- 2500 ppm Phenol und
- 1500 ppm Naphthalin.

Laut thermodynamischem Gleichgewicht sollten diese Gaszusammensetzungen bei Temperaturen oberhalb von 500°C zu keiner Kohlenstoffablagerung führen. Die Verweilzeit an der Anode betrug 0,4 s.

In Bild 44 ist die gemessene Leerlaufspannung gegenüber der theoretischen Nernst'schen Spannung für ein reines Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch (36,4% H₂, 3% H₂O, 60,6% N₂) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die gemessene Leerlaufspannung gegenüber der theoretischen parallel verschoben liegt. Hierfür gibt es mehrere Gründe. Wichtigster Grund ist eine vorhandene Leckage zwischen Anode und Kathode. Es ist technisch nicht möglich, vollständige Dichtigkeit zwischen Anode und Kathode zu bewerkstelligen. Daher stellt sich nach dem Einbau einer neuen Zelle jeweils eine für diese Zelle charakteristische Verschiebung der gemessenen Leerlaufspannung bzgl. der theoretischen aufgrund eines Lecks ein. Ein weiterer Grund für die Abweichungen sind Unsicherheiten in der Temperaturmessung. Aufgrund eines Lieferfehlers hatten leider alle 16 in den Teststand eingebauten Thermoelemente ein fehlerhaftes Mantelmaterial, das zu einem sehr baldigen Versagen von 15 eingebauten Thermoelementen führte. Da die Thermoelemente im Versuchsstand fest verklebt sind, konnten diese nicht durch neue ersetzt werden. Die Temperaturmessung erfolgte nach Bruch der Thermoelemente in der Brennstoffzelle durch zwei Thermoelemente im Ofen und dem einzig verbliebenem Thermoelement in der Brennstoffzelle. Aus Messungen, in denen die Thermoelemente noch intakt waren, wurde von der Ofentemperatur auf die Temperatur der Brennstoffzelle zurückgerechnet. Eine weitere Unsicherheit ist der trotz mehrfacher Kalibrierung unzureichend bekannte Dampfgehalt im Gas.

Die Gaszusammensetzung wurde während der Versuche mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt. Eine Umsetzung der Teere in andere Neben- oder Zwischenprodukte wie Benzol oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie C₂H₄ oder C₂H₂, etc. konnte während der Versuche nicht beobachtet werden.

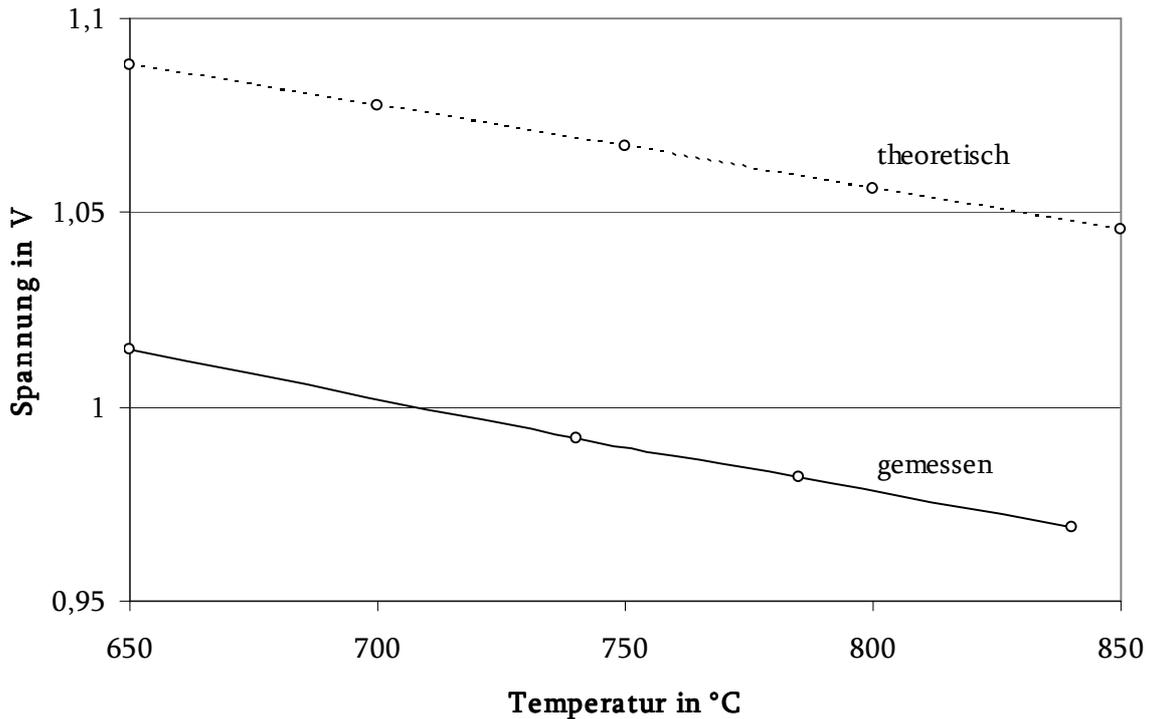


Bild 44: Leerlaufspannung einer Zelle bei 36,4% H₂, 60,6% N₂, 3% H₂O, gemessen und theoretisch

Beimengung von Toluol

In Bild 45 ist die gemessene Leerlaufspannung bei Zumischen von 4000 ppm Toluol zu 36,4% H₂, 3% H₂O, Rest Stickstoff abgebildet. Ebenfalls abgebildet ist die gemessene UT Kennlinie des gleichen Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemischs ohne Toluolbeimengung. Zum Vergleich wurde die Nernst'sche Spannung eingezeichnet, die sich theoretisch ergeben würde, wenn das im Gas vorhandene Toluol nach Tabelle 4 umgesetzt würde. Diese Kurve wurde bereits um die für die Brennstoffzelle charakteristische, im vorherigen Versuch ermittelte Leckage bereinigt, d.h. um einen konstanten, der Leckage entsprechenden Wert nach unten verschoben.

Es ist zu erkennen, dass die gemessene Spannung bei 650°C sogar knapp unterhalb der gemessenen Leerlaufspannung eines reinen Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemischs liegt. Von 650°C bis 750°C steigt die Leerlaufspannung. Ab 750°C sinkt die Leerlaufspannung mit steigender Temperatur wieder parallel zur Leerlaufspannung des reinen Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemischs.

Der Anstieg der Leerlaufspannung kann mit der einsetzenden Reformierung des Toluols erklärt werden. Ist das Toluol vollständig reformiert, verläuft die Leerlaufspannung wieder parallel zur Leerlaufspannung des Gemischs ohne Toluol. Bei geringen Temperaturen von 650°C wurden nach Ausbau der Brennstoffzelle Kohlenstoffablagerungen in großen

Mengen beobachtet. Diese Kohlenstoffablagerungen sind sehr wahrscheinlich für die Absenkung der Leerlaufspannung unterhalb der des reinen Gasgemischs verantwortlich.

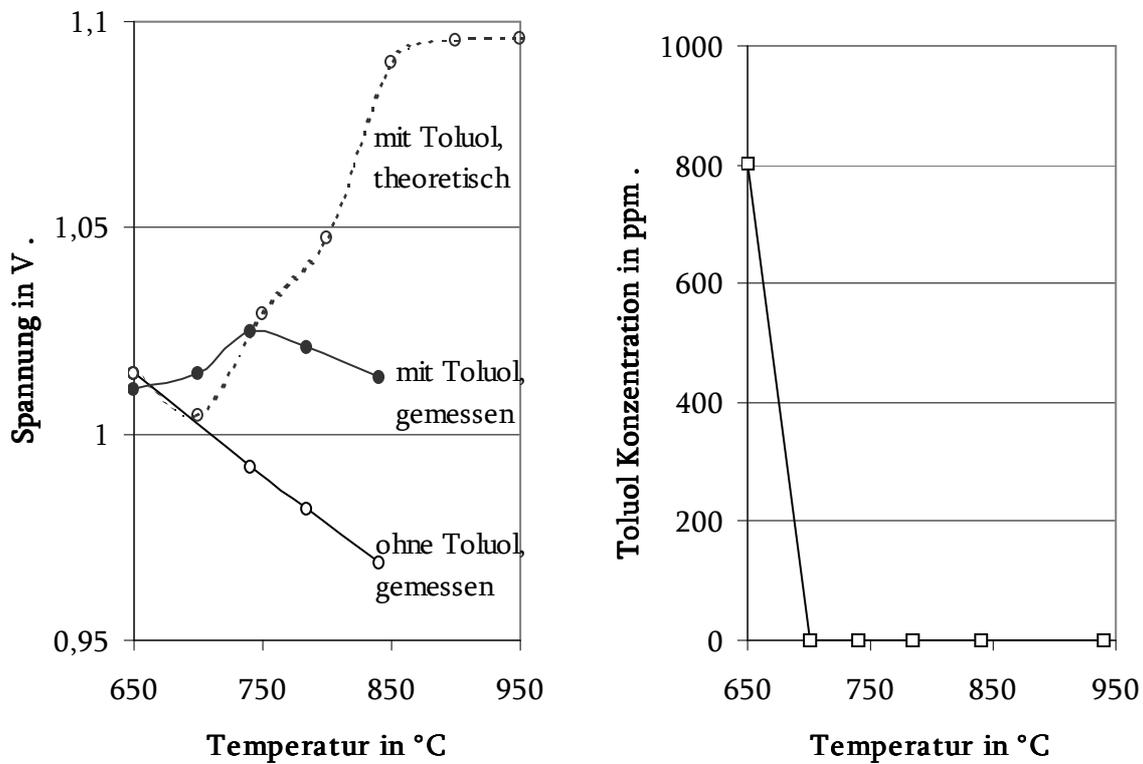


Bild 45: Leerlaufspannungen und GC Messungen zur Umsetzung von 4000 ppm Toluol in einem Gemisch aus 36,4% H₂, 3% H₂O, Rest N₂: gemessen und theoretisch

Weiterhin ist zu erkennen, dass der Anstieg in der Leerlaufspannung aufgrund des Toluols theoretisch sehr viel höher sein müsste. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die ungenaue Kalibration des GCs zurückzuführen. Berechnet man umgekehrt, wie viel Toluol im Gas vorhanden sein müsste, um die gemessene Spannung zu erreichen, so erhält man sowohl für die Versuche mit Wasserstoff als auch die Versuche mit biogenem Gas einen Wert von 2500-2700 ppm. Der tatsächlich im Gas vorhandene Toluolgehalt liegt somit unterhalb des gemessenen.

Die Umsetzung des Toluols in der Brennstoffzelle lässt sich auch anhand von GC Messungen nachvollziehen und quantifizieren. In Bild 45 sind die Ergebnisse der GC Messungen während der Messreihe dargestellt. Während die Analyse der Leerlaufspannung eine vollständige Umsetzung ab 750°C nahe legt, besagen die GC Messungen bereits eine vollständige Umsetzung ab 700°C.

Beimengung von Naphthalin

In Bild 46 ist die gemessene Leerlaufspannung bei Zumischung von 1500 ppm Naphthalin zu 36,4% H₂, 3% H₂O, Rest N₂ abgebildet. Ebenfalls abgebildet ist die gemessene UT Kennlinie des gleichen Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemischs ohne Naphthalinbeimengung. Zum Vergleich wurde die Nernst'sche Spannung eingezeichnet, die sich theoretisch ergeben würde, wenn das im Gas vorhandene Naphthalin nach Tabelle 4 umgesetzt würde. Diese Kurve wurde bereits um die für die Brennstoffzelle charakteristische Leckage bereinigt, d.h. um einen konstanten, der Leckage entsprechenden Wert nach unten verschoben.

Es ist zu erkennen, dass die gemessene Spannung bei 650°C deutlich und bei 700°C immer noch knapp unterhalb der gemessenen Leerlaufspannung eines reinen Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemischs liegt. Von 700°C bis 750°C steigt die Leerlaufspannung. Ab 750°C sinkt die Leerlaufspannung mit steigender Temperatur wieder parallel zur Leerlaufspannung des reinen Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemischs.

Der Anstieg der Leerlaufspannung kann mit der einsetzenden Reformierung des Naphthalins erklärt werden. Ist das Naphthalin vollständig reformiert, verläuft die Leerlaufspannung wieder parallel zur Leerlaufspannung des Gemischs ohne Naphthalin.

Weiterhin ist wie bereits beim Toluol zu erkennen, dass der Anstieg in der Leerlaufspannung aufgrund des Naphthalins theoretisch sehr viel höher sein müsste. Dies ist auch in diesem Fall auf die ungenaue Kalibration des GCs zurückzuführen. Berechnet man umgekehrt, wie viel Naphthalin im Gas vorhanden sein müsste, um die gemessene Spannung zu erreichen, so erhält man sowohl für die Versuche mit Wasserstoff als auch für die Versuche mit biogenem Gas einen Wert von 950 ppm. Der tatsächlich im Gas vorhandene Naphthalin Gehalt liegt somit unterhalb des gemessenen.

Die Umsetzung des Naphthalins in der Brennstoffzelle lässt sich auch anhand von GC Messungen nachvollziehen und quantifizieren. In Bild 46 sind die Ergebnisse der GC Messungen während der Messreihe dargestellt. Während die Analyse der Leerlaufspannung eine vollständige Umsetzung ab 750°C-800°C nahe legt, besagen die GC Messungen eine größtenteils absolvierte Reformierung ab 700°C, eine vollständige Umsetzung ab 850°C.

Bei geringen Temperaturen von 650°C wurden nach Ausbau der Brennstoffzelle Kohlenstoffablagerungen in großen Mengen beobachtet. Diese Kohlenstoffablagerungen sind wahrscheinlich für die Absenkung der Leerlaufspannung unterhalb der des reinen Gasgemischs verantwortlich. Dass sich die Bildung von Kohlenstoff negativ auf die Leerlaufspannung auswirkt, kann Bild 47 entnommen werden. Während dieses Versuchs wurden um 16 Uhr 1500 ppm Naphthalin bei 650°C zugegeben. Der Naphthalin Gehalt im Gas nimmt beständig zu, bis er sich nach ca. 9 Stunden auf einen konstanten Wert einpendelt. Die Leerlaufspannung bleibt über einen Zeitraum von 12 Stunden konstant und sinkt

dann beständig ab. Nach 17,5 Stunden wurde die Naphthalinzugabe beendet und wieder reines Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch zugeführt.

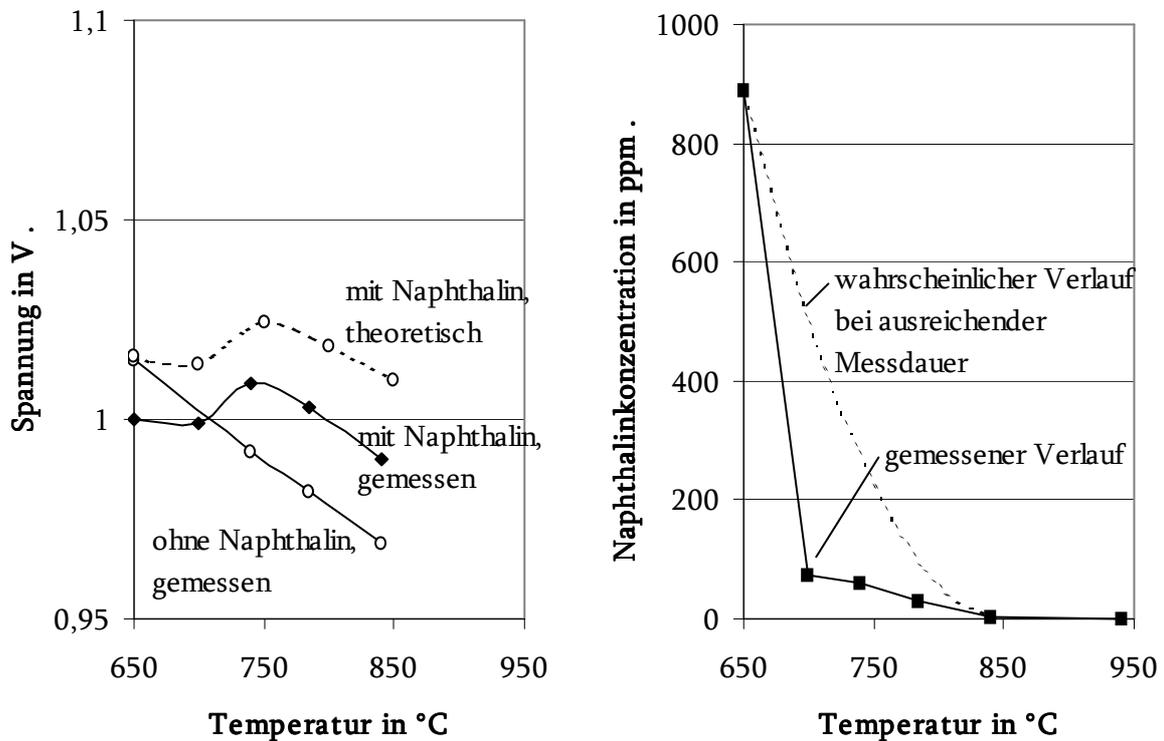


Bild 46: Leerlaufspannungen und GC Messungen zur Umsetzung von 1500 ppm Naphthalin in einem Gemisch aus 36,4% H₂, 3% H₂O, Rest N₂, gemessen und theoretisch

Es wird vermutet, dass durch beständige Kohlenstoffablagerungen die katalytisch aktive Oberfläche der Zelle vermindert wird. Dadurch steigt der Naphthalin Gehalt im Gas. Erreicht der Naphthalin Gehalt in etwa konstante Werte, fängt die Leerlaufspannung an zu sinken. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sämtliche katalytisch aktiven Plätze mit Kohlenstoff blockiert sind und weitere Schichten an Kohlenstoff aufgebaut werden, so dass nun auch kein Gas mehr an die Anode dringt. Gibt man wieder Brenngas ohne Naphthalin zu, so erholt sich die Zellspannung nicht, sondern fängt stark zu schwanken an. Die Schädigungen sind wahrscheinlich so weit fortgeschritten, dass sie auch nach langem Warten nicht zurückgebaut werden können.

Eine weitere Erklärung wäre, dass zu Anfang des Versuchs Naphthalin die aktiven Plätze blockiert und die Leerlaufspannung herabsetzt. Evtl. fangen die Kohlenstoffablagerungen erst dann an, sich auszubilden, wenn alle aktiven Plätze durch Naphthalin blockiert sind und mindern dadurch die Leerlaufspannung der Zelle.

Für weitere Messungen wurde ein weitaus höherer Wasserdampfgehalt gewählt, um Kohlenstoffablagerungen in Zukunft zu vermeiden. Dadurch wurde ebenfalls der Zeitraum auf ca. 1 Stunde verkürzt, in dem sich konstante Teerkonzentrationen im Gas einstellen. Im Gegensatz zur Messung bei 650°C, die über 10 Stunden ging, dauerten die Messungen während der Versuche mit geringem Wasserdampfgehalt bei höheren Temperaturen nur jeweils ca. 2 Stunden. Während dieser 2 Stunden konnte wie schon während der Messungen bei 700°C und 750°C ein Anstieg der Naphthalinkonzentration festgestellt werden, der am Ende der Messung noch nicht abgeschlossen war. Insofern ist nicht auszuschließen, dass die gemessenen Naphthalinkonzentrationen höher gewesen wären, hätte man längere Messungen durchgeführt. Dies soll in Bild 46 durch die gestrichelte Linie verdeutlicht werden.

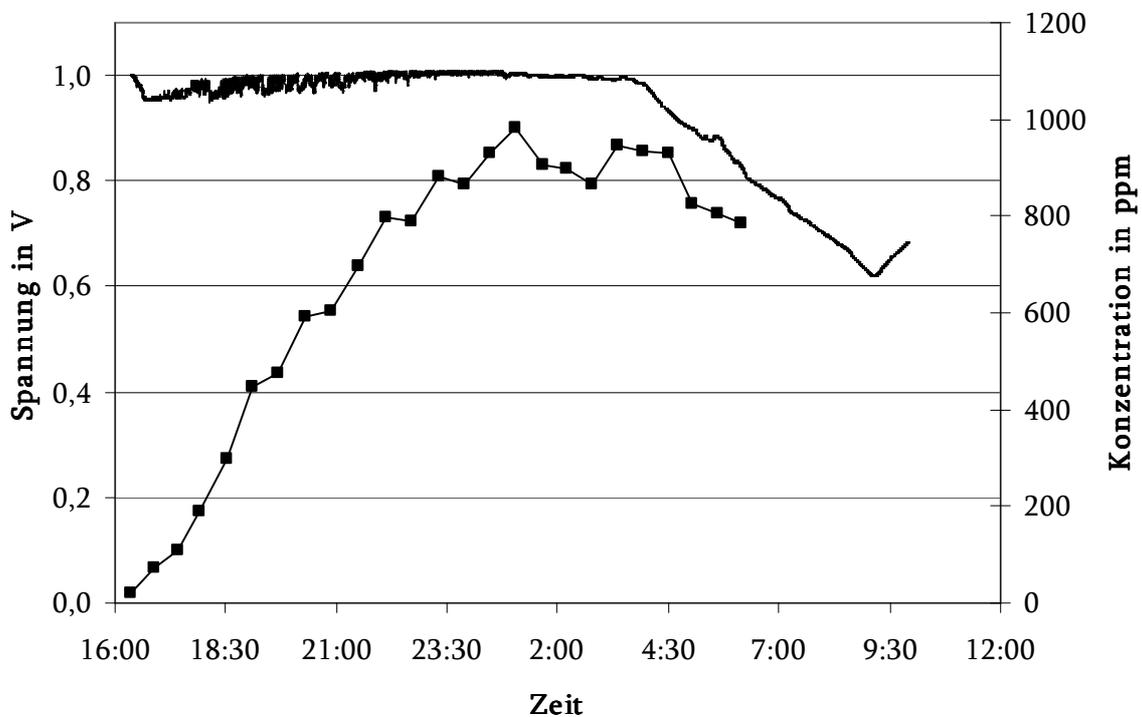


Bild 47: Umsetzung von 1500 ppm Naphthalin bei 650°C in einem Gemisch aus 36,4% H₂, 3% H₂O, Rest N₂. Beginn der Naphthalinbeimengung um 16 Uhr

Beimengung von Phenol

Des Weiteren wurden ebenfalls die Leerlaufspannung und die Gaszusammensetzung bei Beimengung von Phenol gemessen. Die GC Messungen ergaben, dass Phenol bei jeder Temperatur umgesetzt wurde. Die Leerlaufspannungen konnten nur für Temperaturen von 750°C bis 850°C ausgewertet werden, weil bei geringeren Temperaturen die Brennstoffzelle defekt ging. Daher ist nicht geklärt, ob der Verlauf der Leerlaufspannung diese Vermutung bestätigt.

5.2.3 Beimengung von Teeren zu einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit hohem Wasserdampfgehalt

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Gaszusammensetzungen für unterschiedliche Temperaturen bei einem Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch mit höherem Wasserdampfanteil (18,4% H₂, 47% H₂O, Rest Stickstoff) und jeweils unterschiedlicher Teerbeimengung gemessen:

- 4000 ppm Toluol
- 2500 ppm Phenol und
- 1500 ppm Naphthalin
- 3% Methan.

Die Verweilzeit betrug 0,2 s. Bei dieser Messreihe wurde darauf geachtet, dass die Teergehalte im Abgas der Brennstoffzelle während der GC Messungen konstante Werte erreichten, bevor zur nächsten Messung übergegangen wurde. Die GC Messungen dauerten daher mindestens 3 Stunden pro Messpunkt mit einer durchschnittlichen Messdauer pro Messung von ca. 40 Minuten. Leider ging die Brennstoffzelle bei einer Temperatur von 700°C defekt, so dass nur Messungen für die Temperaturen 700°C, 750°C, 800°C und 850°C vorliegen, nicht jedoch für 650°C. Aufgrund von Schwierigkeiten mit dem Brennstoffzellenteststand konnten die Leerlaufspannungen der Brennstoffzelle bei der jeweiligen Temperatur nicht ausgewertet werden.

Die Ergebnisse der GC Messungen sind in Bild 48 und Bild 49 dargestellt. Eine Umsetzung der Teere in andere Neben- oder Zwischenprodukte wie Benzol oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie C₂H₄ oder C₂H₂, etc. konnte während der Versuche nicht beobachtet werden. Naphthalin wird bei geringen Temperaturen von 700°C nur teilweise umgesetzt und es verbleiben 300-400 ppm an nicht reformiertem Naphthalin im Gas. Die Reformierung des Naphthalins nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei einer Temperatur von 850°C verbleiben noch ca. 30 ppm an nicht reformiertem Naphthalin im Gas. Toluol wird bei Temperaturen ab 800°C vollständig umgesetzt. Bei einer Temperatur von 700°C verbleiben ca. 180 ppm an nicht reformiertem Toluol im Gas, bei einer Temperatur von 750°C ca. 135 ppm. Phenol wird bei allen gemessenen Temperaturen vollständig umgesetzt.

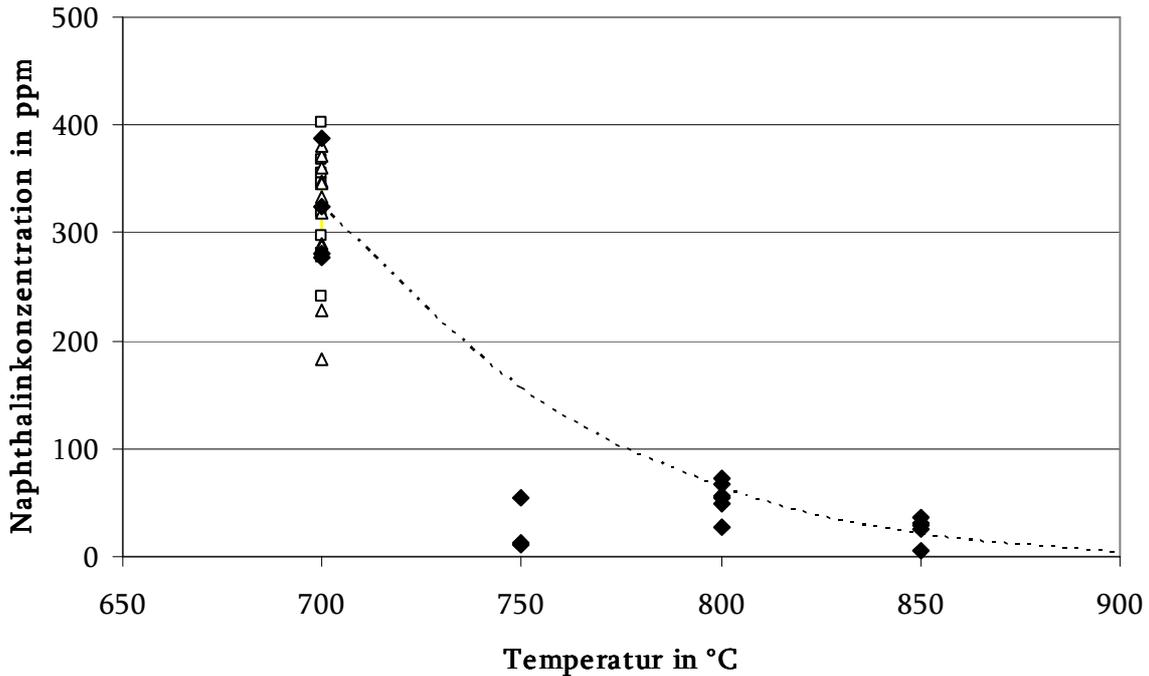


Bild 48: GC Messungen des Abgases zur Umsetzung von 1500 ppm Naphthalin in einem Gemisch aus 18,4% H₂, 47% H₂O, Rest N₂. Punkte mit weißem Hintergrund: gleichzeitige Beimischung von Naphthalin und Methan, Toluol, Phenol

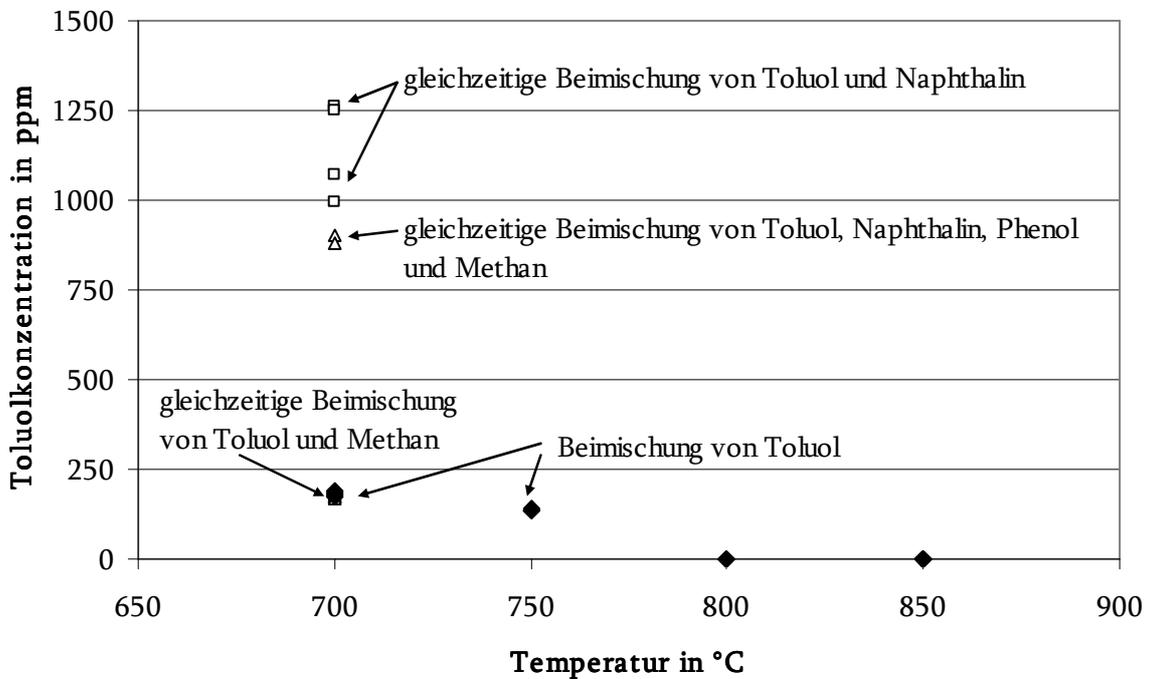


Bild 49: GC Messungen des Abgases zur Umsetzung von 4000 ppm Toluol in einem Gemisch aus 18,4% H₂, 47% H₂O, Rest N₂. Punkte mit weißem Hintergrund: gleichzeitige Beimischung von Toluol und Naphthalin

Ebenfalls dargestellt in Bild 48 und Bild 49 sind die ermittelten Konzentrationen von Naphthalin und Toluol bei gleichzeitiger Beimischung anderer Teere bei 700°C. Es ist zu erkennen, dass der Toluolgehalt bei gleichzeitiger Beimischung von Toluol und Naphthalin von 180 ppm auf 1000 bis 1200 ppm steigt. Auch bei gleichzeitiger Beimischung von Toluol, Naphthalin, Phenol und Methan steigt der Toluolgehalt im Gas auf ca. 900 ppm. Andersherum steigt der Naphthalingehalt bei gleichzeitiger Beimischung von Naphthalin und Toluol oder Naphthalin und Methan nicht erkennbar. Auch die gleichzeitige Beimischung von Naphthalin, Toluol, Methan und Phenol beeinflusst den Naphthalingehalt nicht erkennbar. Die Präsenz von Naphthalin scheint also die Umsetzung von Toluol wesentlich zu behindern, während die Präsenz von Toluol, Methan oder Phenol die Umsetzung von Naphthalin nicht zu beeinflussen scheint.

Nicht dargestellt sind Versuche von Phenol und Methan. Phenol wurde bei allen untersuchten Temperaturen komplett umgesetzt, sowohl einzeln als auch bei gleichzeitiger Beimischung von Phenol, Methan, Toluol und Naphthalin. Der Methangehalt wurde nur bei einer Temperatur von 700°C untersucht. Ursprünglich betrug dieser 3% des Gases vor der Brennstoffzelle. Nach der Brennstoffzelle betrug er noch 2% sowohl bei reinem Methan als auch bei gleichzeitiger Beimischung von Toluol. Bei gleichzeitiger Beimischung von Naphthalin erhöhte sich der Methangehalt auf 2,6% im Gas.

Wie bereits in der vorherigen Messreihe lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass es eine charakteristische Temperatur für jeden Teer gibt, ab welcher dieser reformiert wird. Die Umsetzung der Teere ist jedoch nicht nur von der Temperatur abhängig, sondern auch von den im Gas vorliegenden Komponenten. Die Kohlenwasserstoffe beeinflussen sich gegenseitig. Naphthalin behindert die Reformierung von Toluol und Methan, Toluol und Methan jedoch behindern weder die Reformierung des jeweilig anderen, noch die von Naphthalin. Phenol wird unabhängig von den anderen Teeren reformiert.

Laut Literatur (z.B. [Coll01]) wäre eine bessere Umsetzung der Teere mit höheren als mit niedrigen Wasserdampfgehalten zu erwarten gewesen. Hauptursache für die abweichenden Messungen sind wahrscheinlich große Unsicherheiten in der Temperaturmessung. Da aufgrund der defekten Thermoelemente diese häufig ausgetauscht werden mussten, sind die Messungen der Temperaturen zwischen verschiedenen Brennstoffzellen nur bedingt vergleichbar. Ein weiteres Problem ist die nur sehr geringe Messzeit während der Versuchsreihe mit geringem Wasserdampfgehalt. Sehr wahrscheinlich wären bei längerer Wartezeit noch höhere Werte insbesondere für den Messpunkt von 700°C erzielt worden.

Dieser Fehler wurde bei den Messreihen mit hohem Wasserdampfgehalt sowie den Messreihen mit biogenem Gas nicht wiederholt.

5.2.4 Beimengung von Teeren zu einem biogenen Gasgemisch

In einem weiteren Schritt wurden Kohlenwasserstoffe einem biogenen Gas bestehend aus 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO und 13% CO₂, Rest N₂ zugefügt. Dabei wurden auch die Wechselwirkungen von Kohlenwasserstoffen untereinander untersucht. Untersucht wurden wie bereits in den Versuchen mit reinem Wasserstoff folgende Komponenten und Konzentrationen:

- 4000 ppm Toluol
- 2500 ppm Phenol und
- 1500 ppm Naphthalin
- 3% Methan.

Eine Umsetzung der Teere in andere Neben- oder Zwischenprodukte wie Benzol oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie C₂H₄ oder C₂H₂, etc. konnte während der Versuche nicht beobachtet werden.

Beimengung von Methan

Mischt man zu einem biogenen Gas Methan, so ist die temperaturabhängige Umsetzung des Methans sowohl anhand der Leerlaufspannung als auch anhand der GC Messungen erkennbar (Bild 50). Ab einer Temperatur oberhalb von 700°C fangen die Leerlaufspannungen von reinem biogenen Gas und biogenem Gas mit Methan an, sich zu unterscheiden. Dies liegt an der einsetzenden Reformierung des Methans. Die Reformierung des Methans ist ebenfalls anhand der GC Messungen nachzuvollziehen, in denen der Methan-gehalt ab einer Temperatur von 700°C zu sinken anfängt.

Die Messungen wurden anhand einer weiteren Brennstoffzelle validiert. Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss von Teeren auf die Umsetzung von Methan. Während Phenol und Toluol die Reformierung des Methans nicht beeinflussen, vermindert die Anwesenheit von Naphthalin die Umsetzung von Methan (Bild 51). Die unterschiedliche Temperatur der einsetzenden Reformierung von Methan zwischen Bild 50 und Bild 51 rührt aus unterschiedlichen Temperaturmesspunkten her. Während in Bild 50 die tatsächliche Brennstoffzellentemperatur gemessen wurde, waren in Bild 51 bereits alle Thermoelemente in der Brennstoffzelle defekt und es wurde stattdessen der Wert der Ofentemperatur minus einem konstanten Wert (30°C) verwendet.

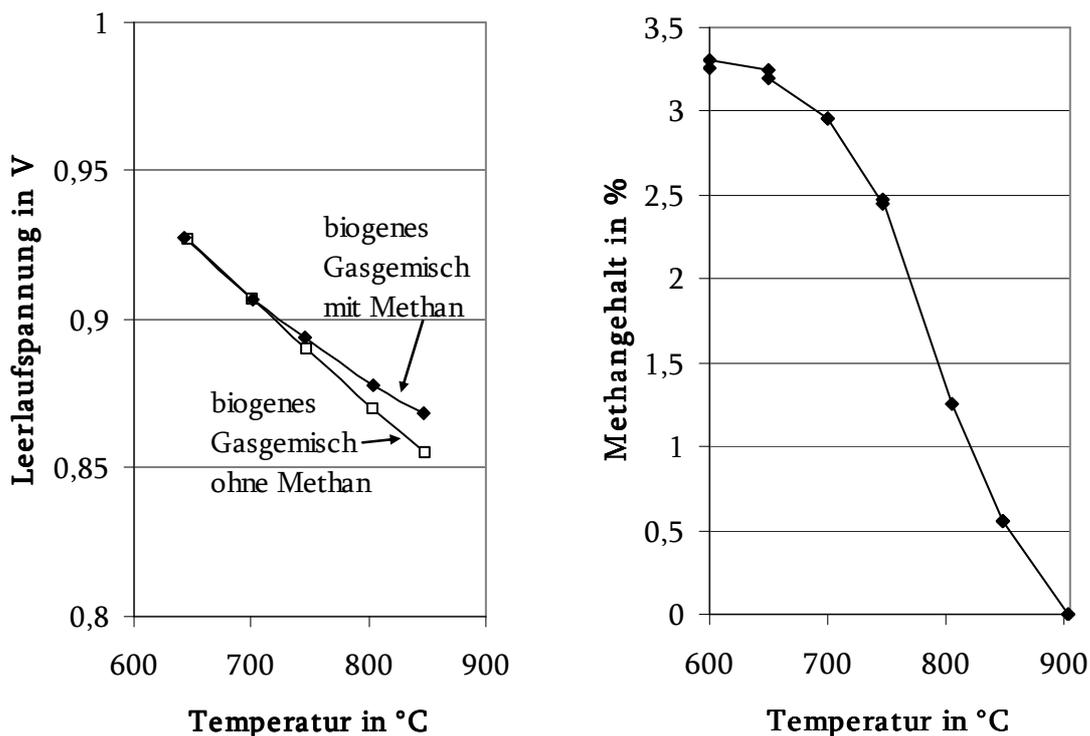


Bild 50: Leerlaufspannungen einer SOFC und GC Messungen des Abgases zur Umsetzung von 3% Methan in 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO, 13% CO₂, Rest N₂

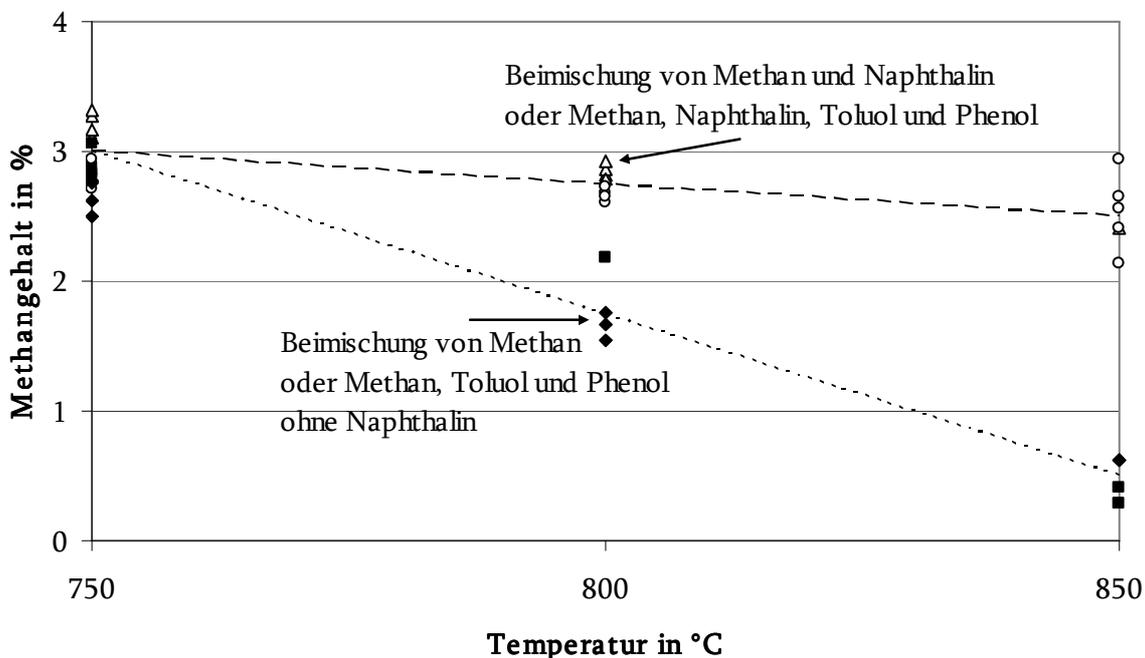


Bild 51: GC Messungen des Methangehalts im SOFC Abgas eines Gemischs aus 3% CH₄, 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO und 13% CO₂, Rest N₂: rein, mit Toluol oder Toluol und Phenol (schwarzer Hintergrund), mit Naphthalin oder mit Naphthalin, Toluol und Phenol (weißer Hintergrund)

Beimengung von Toluol

Mischt man zum biogenen Gas Toluol, so ist die temperaturabhängige Umsetzung des Toluols sowohl anhand der Leerlaufspannung als auch anhand der GC Messungen erkennbar (Bild 52). Bei niedrigeren Temperaturen unterscheiden sich die Leerlaufspannungen von reinem biogenen Gas und biogenem Gas mit Toluol weniger als bei hohen Temperaturen. Dies liegt an der einsetzenden Reformierung des Toluols. Die Reformierung des Toluols ist ebenfalls anhand der GC Messungen nachzuvollziehen, in denen der Toluolgehalt ab einer Temperatur kleiner als 750°C zu steigen anfängt.

Anhand einer weiteren Brennstoffzelle wurde der Einfluss von anderen Teeren auf die Reformierung des Toluols untersucht. Gibt man wieder einem biogenen Gasgemisch Toluol hinzu, so erhält man über den betrachteten Temperaturbereich von 750 bis 850°C eine niedrigere Erhöhung der Leerlaufspannung bei 750°C als bei 850°C (Bild 53). Die Restmengen von unreformiertem Toluol bei 750°C konnten mittels GC Messungen bestätigt werden (Bild 54). Mischt man dem biogenen Gasgemisch gleichzeitig Toluol und Methan hinzu, so ist bei hohen Temperaturen eine höhere Leerlaufspannung als mit reinem Toluol zu erkennen, bei 750°C gleichen sich die beiden Leerlaufspannungen an. Dies deutet darauf hin, dass bei hohen Temperaturen das Methan reformiert wird und für einen Anstieg der Leerlaufspannung sorgt. Bei niedrigen Temperaturen wird das Methan nicht mehr reformiert und trägt nicht mehr zur Leerlaufspannung bei. Der Verlauf der Leerlaufspannung deutet ebenfalls darauf hin, dass die Reformierung des Toluols durch die Anwesenheit von Methan nicht blockiert wird und weiterhin vollständig über den gesamten Temperaturbereich verläuft. Sowohl der ansteigende Methangehalt als auch die komplette Reformierung des Toluols bei gleichzeitiger Beigabe von Methan konnten anhand von GC Messungen überprüft werden (Bild 54). Bei gleichzeitiger Beigabe von Naphthalin und Toluol sinkt die Leerlaufspannung unterhalb derjenigen des Gasgemischs mit Toluol. Dies deutet darauf hin, dass die Reformierung des Toluols durch die Anwesenheit des Naphthalins blockiert wird. Die Blockierung ist umso größer je niedriger die Temperatur ist. Die unvollständige Reformierung des Toluols und des Naphthalins wurde auch anhand von GC Messungen validiert (Bild 54).

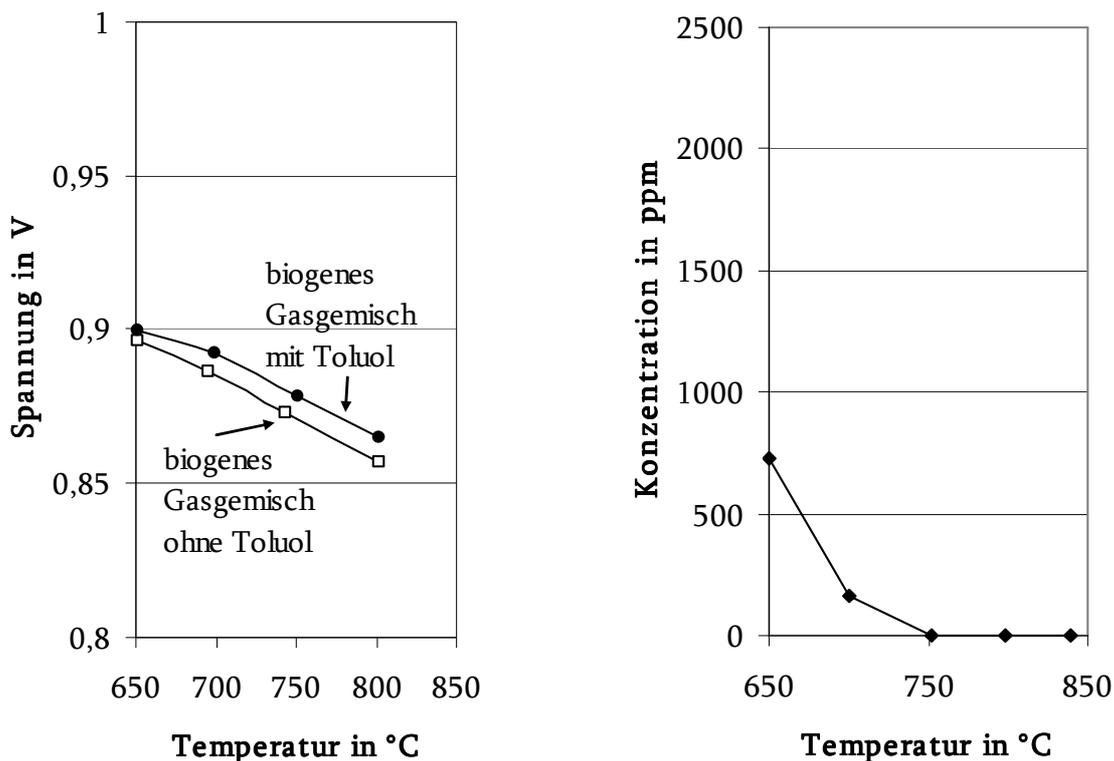


Bild 52: Leerlaufspannung und GC Messungen des SOFC Abgases zur Umsetzung von 4000 ppm Toluol in einem Gemisch aus 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO und 13% CO₂, Rest N₂

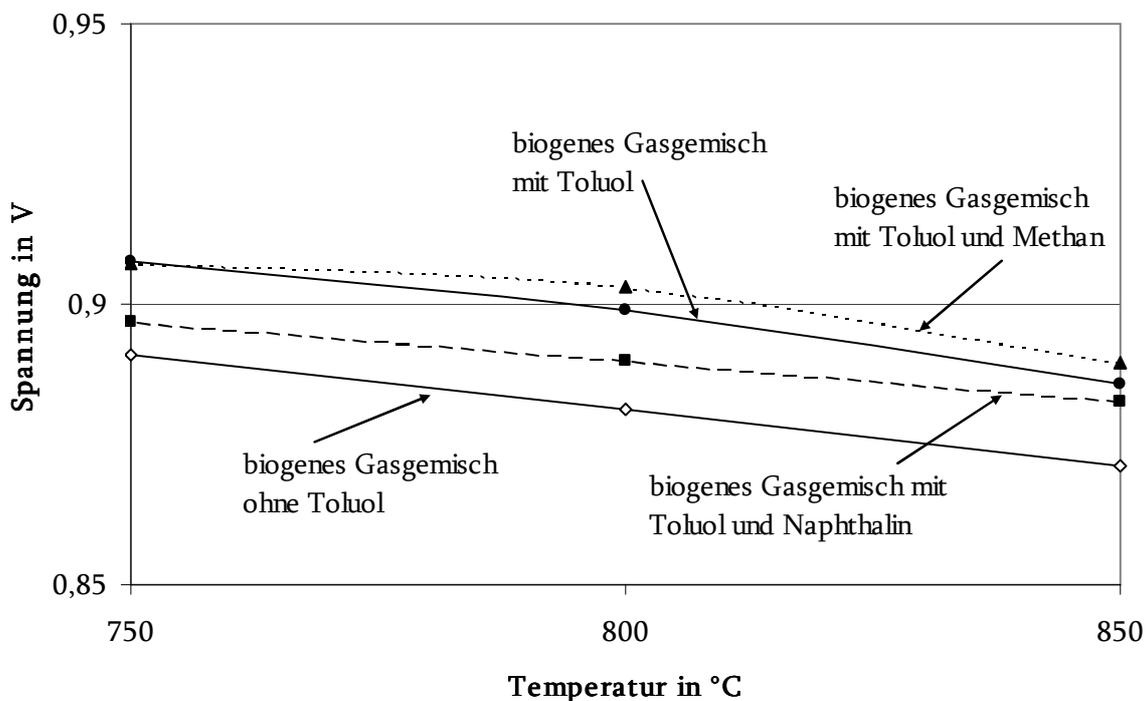


Bild 53: Leerlaufspannung zur Umsetzung von 4000 ppm Toluol in einem Gemisch aus 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO und 13% CO₂, Rest N₂

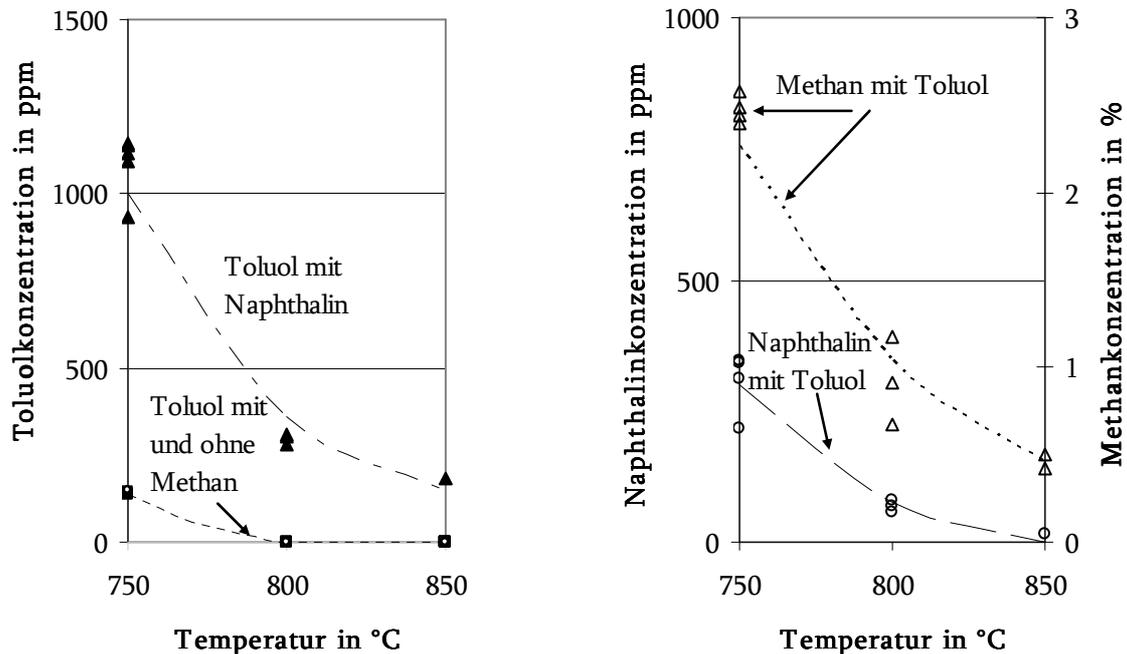


Bild 54: GC Messungen des SOFC Abgases zur Umsetzung von 4000 ppm Toluol in einem Gemisch aus 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO und 13% CO₂, Rest N₂

Beimengung von Naphthalin

Mischt man zum biogenen Gas Naphthalin, so ist die temperaturabhängige Umsetzung des Naphthalins anhand von GC Messungen erkennbar (Bild 55). Die Konzentration an nicht reformiertem Naphthalin von 200ppm würde nur zu einer Änderung der Leerlaufspannung von ca. 0,6 mV beitragen und ist somit zu niedrig, als dass sie eindeutig mit Hilfe der Leerlaufspannungsmessungen bestimmt werden könnte. Bei niedrigeren Temperaturen, wo die Umsetzung des Naphthalins auch anhand der Leerlaufspannung sichtbar geworden wäre, konnten keine Messungen durchgeführt werden.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss von anderen Teeren auf die Reformierung des Naphthalins. Gibt man einem biogenen Gasgemisch Naphthalin hinzu, so erhält man über den gesamten betrachteten Temperaturbereich eine konstante Erhöhung der Leerlaufspannung. Anhand der GC Messungen konnte die jeweilige Umsetzung ermittelt werden. Mischt man dem biogenen Gasgemisch gleichzeitig Naphthalin und Methan hinzu, so unterscheiden sich die Leerlaufspannungen kaum. Bei hohen Temperaturen ist mit Methan eine etwas höhere Leerlaufspannung als ohne Methan zu erkennen. Die Reformierung des Methans wird durch die Anwesenheit von Naphthalin blockiert und es wird wesentlich weniger Methan umgesetzt, als wenn kein Naphthalin im Gas anwesend ist. Die Umsetzung von Naphthalin wird durch die Anwesenheit von Methan nicht beeinflusst. Dies konnte auch anhand von GC Messungen bestätigt werden. Weiterhin konnte mittels

GC Messungen gezeigt werden, dass auch Toluol die Umsetzung von Naphthalin nicht beeinflusst.

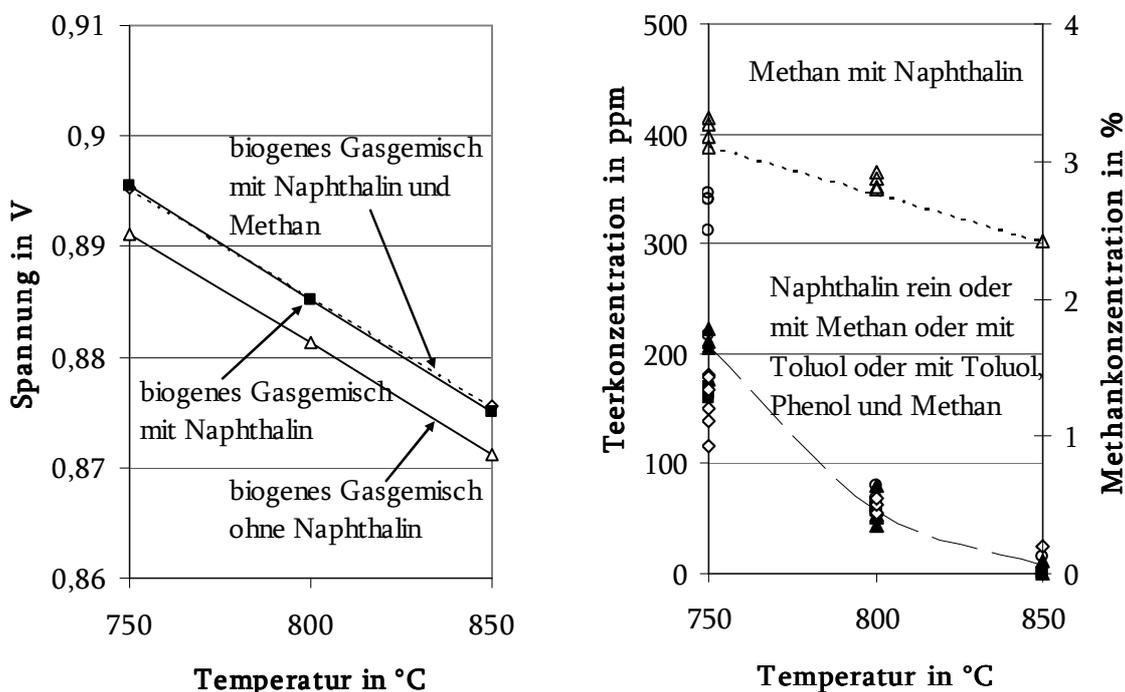


Bild 55: Leerlaufspannung und GC Messungen zur Umsetzung von 1500 ppm Naphthalin in einem Gemisch aus 21% H₂, 40% H₂O, 13% CO und 13% CO₂, Rest N₂

Beimengung von Phenol

Während aller Versuche, bei denen Phenol einem biogenen Gas zugemischt wurde, konnte – wie auch bei den Versuchen mit Wasserstoff – im Abgas kein Phenol nachgewiesen werden. Hierzu wurden GC-Messungen der Abgase bei Brennstoffzellentemperaturen von 700°C bis 850°C durchgeführt. Auch die Zugabe von anderen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Toluol und Naphthalin beeinflusste die Umsetzung von Phenol nicht. Ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnte ein Einfluss von Phenol auf die Umsetzung der anderen Kohlenwasserstoffe. Die Umsetzung von Phenol konnte auch anhand der Leerlaufspannung über den gesamten beobachteten Temperaturbereich von 750 bis 850°C verifiziert werden.

5.3 Degradation von SOFCs bei Beimengung von Teeren zu synthetischen Gasgemischen

Zur Untersuchung der Degradation einer Zelle bei Beimengung von Kohlenwasserstoffen unter Laborbedingungen wurden zuerst Vorversuche mit reinem Wasserstoff durchgeführt. In Bild 56 ist die Spannung einer Zelle aufgetragen, die mit einem Gasgemisch von 6% H₂, 48% N₂ und 46% H₂O, einer Stromdichte von 50A/cm² und einer Brennstoffausnutzung von 30% betrieben wird. Es ist zu erkennen, dass die Spannung der Brennstoffzelle konstant um einen Wert bei 0,7V pendelt. Die Anstiege in der Spannung sind auf einen Rückgang des Wassergehalts zurückzuführen. Während des Wochenendes und an zwei Abenden konnte der Wassertank nicht nachgefüllt werden, worauf der Wasserpegel im Befeuchter und somit auch der Befeuchtungsgrad sank und die Spannung stieg.

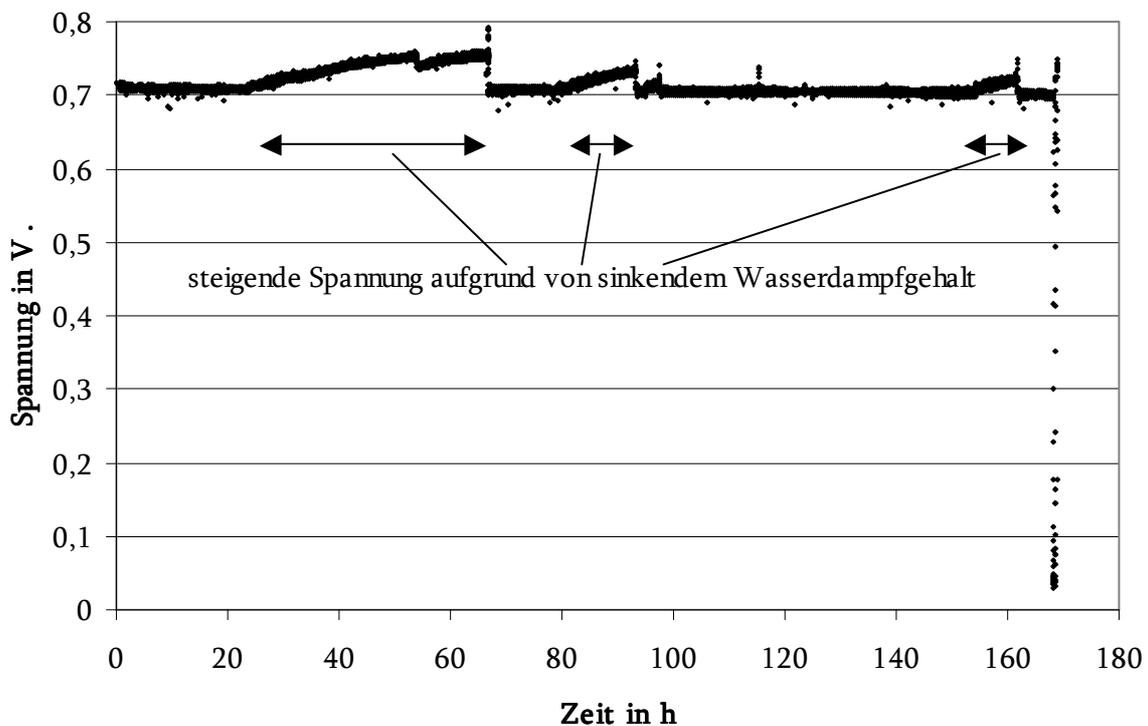


Bild 56: Degradation einer Zelle mit 6% H₂, 48% N₂, 46% H₂O, Stromdichte 50A/cm², Brennstoffausnutzung 30%

Die Brennstoffzelle weist also unter gegebenen Versuchsbedingungen im betrachteten Zeitraum keine Degradation auf. Da nach ca. 170 Stunden der Gasfluss wegen eines Wartungsfehlers unterbrochen wurde, ging die Brennstoffzelle defekt und es wurde eine neue Brennstoffzelle eingebaut.

Im zweiten Degradationsversuch wurde eine weitere Brennstoffzelle zuerst wieder mit dem gleichen Wasserstoff-Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch beaufschlagt (6% H₂, 48% N₂, 46% H₂O, Stromdichte 50A/cm², Brennstoffausnutzung 30%). Diese Zelle weist bereits unter diesen Versuchsbedingungen leichte Degradation auf (Bild 57). Nach 106 Stunden wurden der Wasserstoffstrom und die Stromstärke verdoppelt (10,2% H₂, 43,3% N₂, 46,5% H₂O, Stromdichte 100A/cm², Brennstoffausnutzung 30%) und es stellte sich eine neue Betriebsspannung ein. Daraufhin wurden 25% des Brennstoffes mit Methan ersetzt. Die Betriebsspannung blieb über einen Zeitraum von 9 Stunden erhalten, was auf eine Umsetzung des Methans hindeutet. Anschließend wurden dem Gasgemisch 1500 ppm Naphthalin hinzugefügt. Nach einem Anstieg aufgrund des Mehrangebots an Brenngas fiel die Betriebsspannung beständig und führte innerhalb von 11 Stunden zu einem vollständigen Versagen der Brennstoffzelle. Auch nach Zufuhr eines teerfreien befeuchteten Wasserstoff-Stickstoff-Gemischs ohne Last konnte keine Spannung gemessen werden. Wahrscheinliche Ursache ist der Naphthalingehalt im Gas, der die Methanumsetzung hemmte und den Brennstoffausnutzungsgrad auf theoretische 40 Prozent ansteigen ließ. Dieser Betriebspunkt war zuvor kurz eingestellt worden und hatte zu sofortigem Spannungsverlust geführt (entspricht Spannungseinbruch nach 108 Stunden im Bild 57).

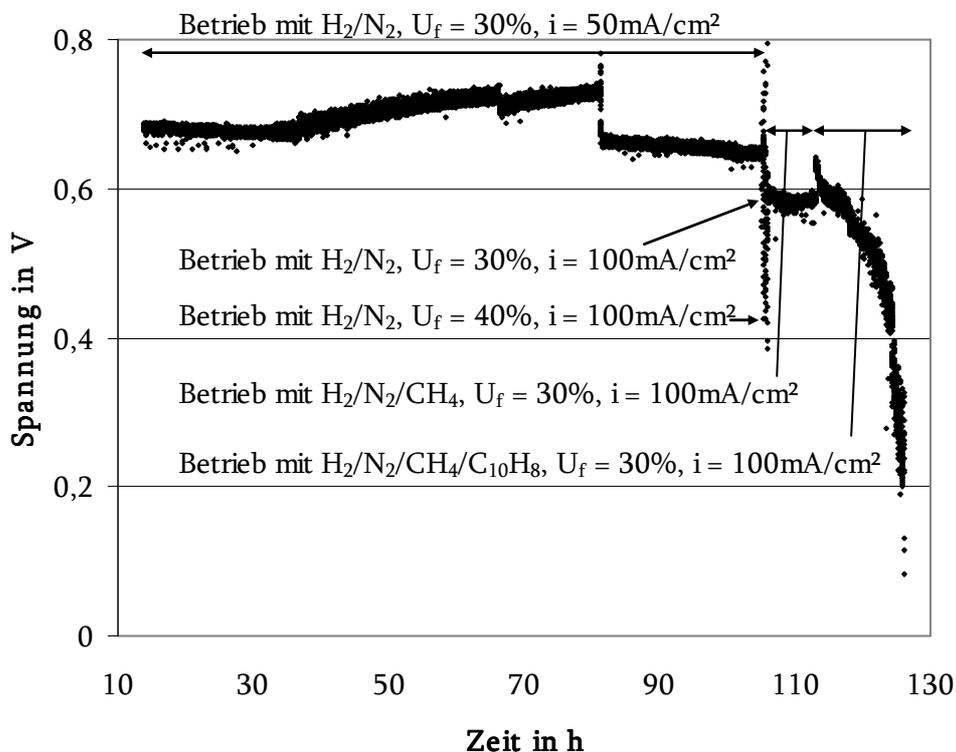


Bild 57: Degradation einer Zelle aufgrund der Beimischung von Naphthalin

5.4 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse zur Umsetzung von Teeren in SOFCs in synthetischen Gasen

Während der Versuchsreihen mit synthetischen Gasen unter Laborbedingungen wurden 7 Brennstoffzellen mit insgesamt 2500 Betriebsstunden getestet. Mit Hilfe von Messungen der Leerlaufspannungen und Degradation der Brennstoffzellen und der Gaszusammensetzung des Abgases mittels GC konnte die Umsetzung von Teeren an Festoxidbrennstoffzellen quantifiziert werden.

Jeder Kohlenwasserstoff hat eine spezifische Temperatur, ab der er reformiert wird. Die einsetzende Reformierung kann sowohl anhand der Leerlaufspannung als auch anhand von GC Messungen nachvollzogen werden. Methan wird ab einer Temperatur von 700°C reformiert und erreicht vollständige Umwandlungsraten ab einer Temperatur von 900°C. Naphthalin wird ebenfalls erst ab Temperaturen von 900°C vollständig umgesetzt, während Toluol bereits ab Temperaturen von ca. 750°C vollständig reformiert im Gas vorliegt. Die während der Versuche mit Hilfe des GCs gemessenen erreichten Umwandlungsraten werden in Bild 58 und Bild 59 mit den von Jess [Jess96] erreichten Umwandlungsraten verglichen.

In Bild 58 ist zu erkennen, dass die Umwandlung von Methan in den Versuchen unter Laborbedingungen die gleiche Steigung aufweist wie in den Versuchen von Jess. Die Kurve ist jedoch um ca. 130°C verschoben. Dies mag unter anderem an den bereits in Kapitel 5.2.2 erwähnten ungenauen Temperaturmessungen liegen. Weitere Gründe können die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zwischen den Versuchen von Jess und den Versuchen dieser Arbeit sein. Während die Verweilzeiten sich kaum unterscheiden, weisen die Beladung der Katalysatoren mit Kohlenwasserstoffen und die Reaktionszahlen deutliche Unterschiede auf (Tabelle 6). So ist die Beladung des Katalysators mit Kohlenwasserstoffen sowohl für den Methan- als auch für den Naphthalinfall bei Jess um den Faktor 10 kleiner. Auch die Reaktionszahl, die sich aus den Eingangsgaszusammensetzungen ergibt, erweist sich während der Versuche von Jess für die Methanreformierung bedeutend günstiger (siehe auch Bild 87 im Anhang). Auch die unterschiedlichen Katalysatorstrukturen und Trägermaterialien werden das Einsetzen der Reformierung beeinflussen.

Gut zu sehen in Bild 58 ist die Verschiebung der Umwandlungskurve von Methan bei Beimischung von Naphthalin. Die Beimischung von Naphthalin scheint die Umwandlung von Methan zu hemmen und verschiebt die Umwandlungskurve um 50°C nach rechts. Diese Ergebnisse konnten auch anhand der Degradationsmessungen bestätigt werden, die

ebenfalls eine Hemmung der Methanumsetzung bei Beimischung von Naphthalin vermuten lassen.

Tabelle 6: Vergleich der Versuchbedingungen mit [Jess96]

Versuchsbedingung	[Jess96]	Versuche dieser Arbeit
Verweilzeit	0,26 s	0,2 s (niedriger H ₂ O Gehalt) 0,4 s (hoher H ₂ O Gehalt)
Reaktionszahl Q Methanreformierung (K _{GGW} zwischen 1 und 13.000 für 600-1000°C)	0 (da kein CO im Ausgangsgas)	0,1-0,25
Katalysatormaterial	94% (gew.) MgO 6% (gew.) Ni	ca. 40% (vol.) Ni ca. 30% (vol) GDC
Beladung CH ₄ : $\frac{l_{org}}{g_{cat} \cdot h}$	0,11-0,35	2,5
Beladung C ₁₀ H ₈ : $\frac{l_{org}}{g_{cat} \cdot h}$	0,01-0,04	0,13

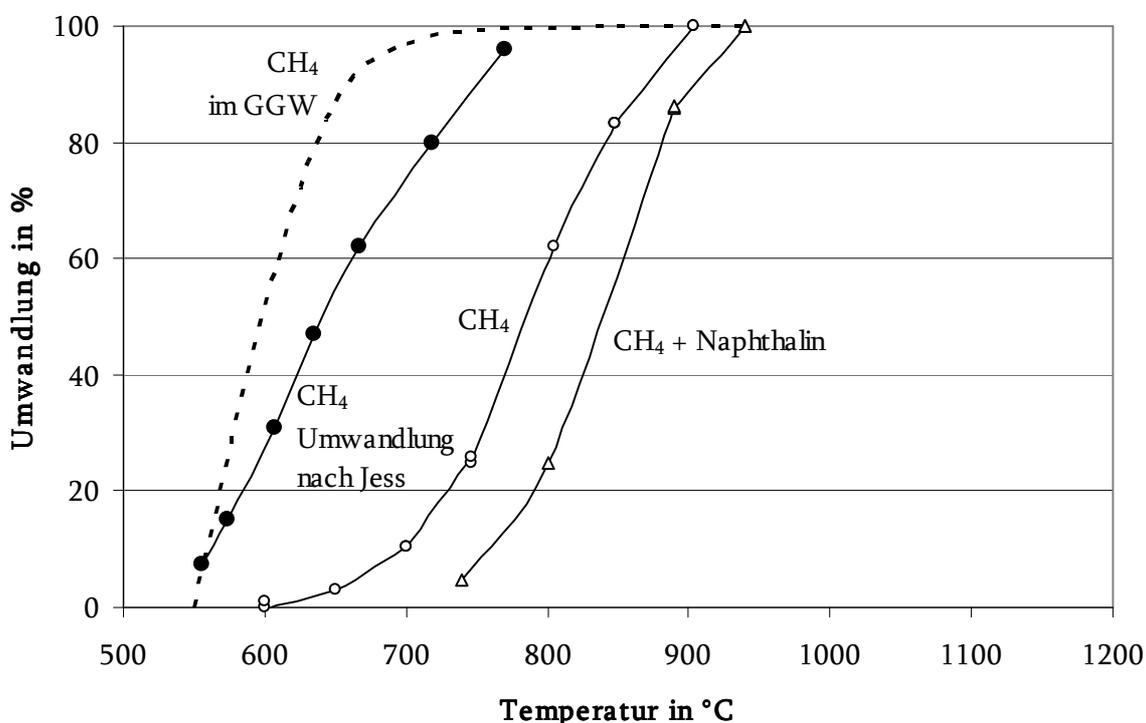


Bild 58: Umsetzungsdaten von Methan in einem biogenen Gas mit und ohne Beimischung von Naphthalin (21% H₂, 40% H₂O, 13% CO, 13% CO₂, 3% CH₄, Rest N₂) an der gleichen Zelle

In Bild 59 ist eine ähnliche Verschiebung für die Umwandlung von Toluol zu beobachten, die sich ebenfalls bei Beimischung von 1500ppm Naphthalin um ca. 50°C nach rechts verschiebt. Ebenfalls eingetragen in Bild 59 ist die Umwandlungsrate von Naphthalin während der Versuche dieser Arbeit im Vergleich mit den von Jess erzielten Ergebnissen. Die in den Versuchen erzielte Naphthalinumsetzung ist für hohe Temperaturen niedriger als bei Jess und bei einer Temperatur von 700°C höher. Dies mag wieder an den bereits in Kapitel 5.2.2 erwähnten ungenauen Temperaturmessungen liegen, so dass sich bei korrekter Temperaturmessung wahrscheinlich die Kurve der Naphthalinumsetzung um 50°C nach links verschieben würde. Die somit schlechtere Naphthalinumsetzung als bei Jess würde sich wieder aus den für die Naphthalinumsetzung nachteiligen Versuchsbedingungen ergeben.

Phenol wurde während aller Versuche stets vollständig umgewandelt und konnte nie im Abgas der Brennstoffzelle nachgewiesen werden.

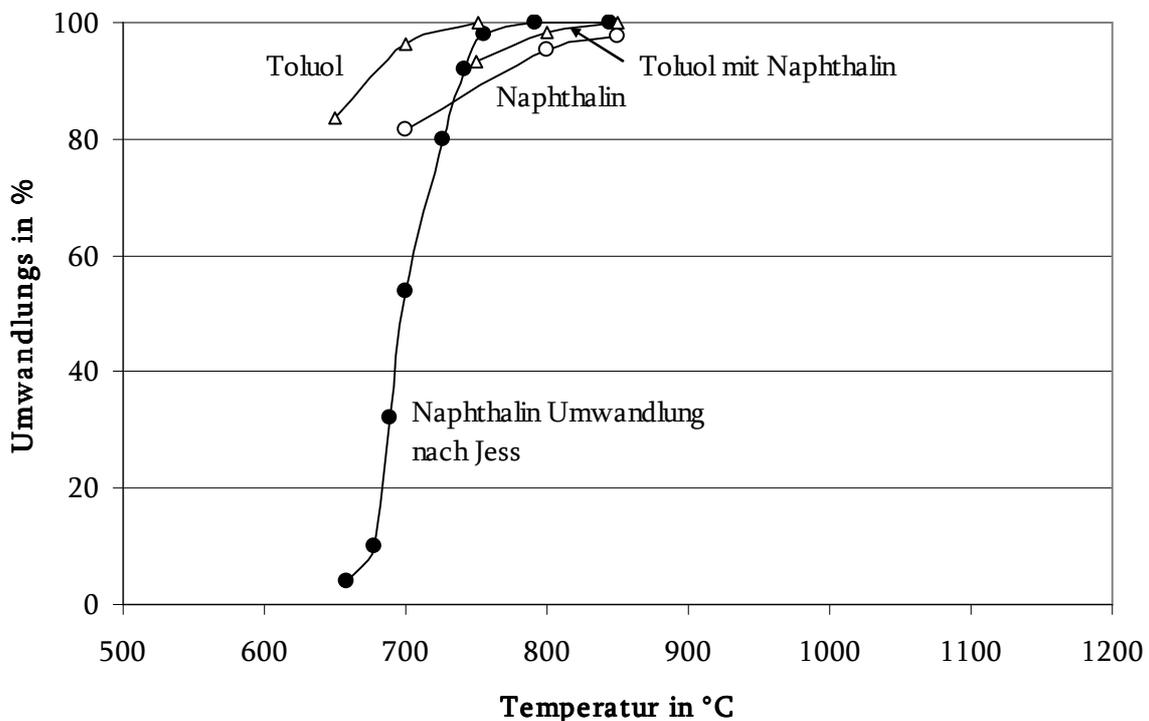


Bild 59: Umsetzungsdaten von 4500 ppm Toluol mit und ohne Beimischung von 1500ppm Naphthalin und von 1500 ppm Naphthalin in einem biogenen Gas (21% H₂, 40% H₂O, 13% CO, 13% CO₂, Rest N₂)

Die in Kapitel 5.1 erwähnte Reformierungsreihe von [Ouwe07] konnte somit nur teilweise bestätigt werden. Während die von Ouweltjes erwartete Blockierung der Reformierung der leichten Kohlenwasserstoffe durch Naphthalin bestätigt wurde, konnte die erwartete Blockierung der Reformierung von Toluol durch Methan nicht nachgewiesen werden.

Die beobachteten Phänomene werden verständlich, wenn man sich den Reformierungsprozess der untersuchten Kohlenwasserstoffe vergegenwärtigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für alle Kohlenwasserstoffe ist die Spaltung der ersten C-H-Bindung. Ein Sonderfall nimmt dabei das Phenol ein. Dieses wird an seiner C-O oder O-H Bindung zuerst gespalten. Die Spaltung findet bevorzugt am keramischen Trägermaterial statt. Die katalytische Umsetzung des Phenols läuft somit unabhängig von den anderen sich im Gas befindenden Kohlenwasserstoffen ab, da diese ausschließlich am Nickel gecrackt werden [Lerc09].

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von Methan, Toluol und Naphthalin an Nickel kann nach dem Langmuir'schen Ansatz der heterogenen Gasreaktion beschrieben werden (vergleiche hierzu auch Kapitel 2.2). [Depn99] formulierte für den Fall, dass ein Kohlenwasserstoff j unter Anwesenheit anderer Kohlenwasserstoffe i an Nickel reformiert wird, den Ansatz folgendermaßen aus:

$$r = \frac{k_{m,j}c_j}{1 + K_jc_j + \sum K_i c_i} \quad \text{Gleichung 14}$$

Mit

$$k_{m,j} = k_{m,0,j} \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{RT}\right)$$

$$K_j = K_{0,j} \exp\left(\frac{C_j}{T}\right)$$

r : Reaktionsrate von j , $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$

$k_{m,j}$: Reaktionskonstante, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$

K : Konstante, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

c : Konzentration, mol m^{-3}

E_A : Aktivierungsenergie, J mol^{-1}

Die kinetischen Parameter für die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe Methan, Naphthalin und Benzol sind in Tabelle 7 zusammengetragen. Benzol wird stellvertretend für den Kohlenwasserstoff Toluol betrachtet, da es bzgl. der Reformierungsreaktionsraten vermutlich ähnliche Eigenschaften wie Toluol aufweist.

Tabelle 7: Kinetische Parameter der katalytischen Umsetzung von Naphthalin, Benzol und Methan [Depn99]

KW	$k_{m,0,j}$, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_{A,j}$, kJ mol^{-1}	$K_{0,j}$, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	C_j , K
Naphthalin	$1.4 \cdot 10^6$	149	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$11.8 \cdot 10^3$
Benzol	6.2	34	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^3$
Methan	$6.7 \cdot 10^5$	143	-	

Berechnet man mit Hilfe der kinetischen Parameter die Umsetzung von Naphthalin, Benzol und Methan jeweils einzeln und bei gleichzeitiger Beimischung der anderen Kohlenwasserstoffe, so ergeben sich die Werte aus Tabelle 8. Dabei wurden von Konzentrationen von 1500 ppm Naphthalin, 4000 ppm Benzol und 3% Methan ausgegangen. Es ist zu erkennen, dass Naphthalin die Umsetzung von Methan und Benzol wesentlich beeinflusst, Methan und Benzol jedoch keine Auswirkung auf die Reformierung von Naphthalin haben. Methan wiederum beeinflusst Benzol nicht in seiner katalytischen Umsetzung, während Benzol im Gegensatz zu Toluol in geringerem Maße als Naphthalin die Umsetzung von Methan behindert. Dieser Unterschied bzgl. der Blockierung der Reformierung von Methan beruht wahrscheinlich darauf, dass Benzol und Toluol nur bedingt bzgl. ihrer kinetischen Parameter vergleichbar sind. Der Einfluss der Konzentration an Naphthalin auf die Umsetzung von Methan und Benzol lässt sich auch grafisch darstellen (Bild 60).

Tabelle 8: Reaktionsraten von Naphthalin, Benzol und Methan bei 750°C in mol/(kg*s)

KW	einzeln	Mit Naphthalin	Mit Benzol	Mit Methan
Naphthalin	$8,19 \cdot 10^3$		$7,8 \cdot 10^3$ (-5%)	$8,19 \cdot 10^3$ (-0%)
Benzol	$1,76 \cdot 10^2$	$2,33 \cdot 10^1$ (-87%)		$1,76 \cdot 10^2$ (-0%)
Methan	$2,94 \cdot 10^4$	$8,19 \cdot 10^3$ (-91%)	$1,88 \cdot 10^4$ (-36%)	

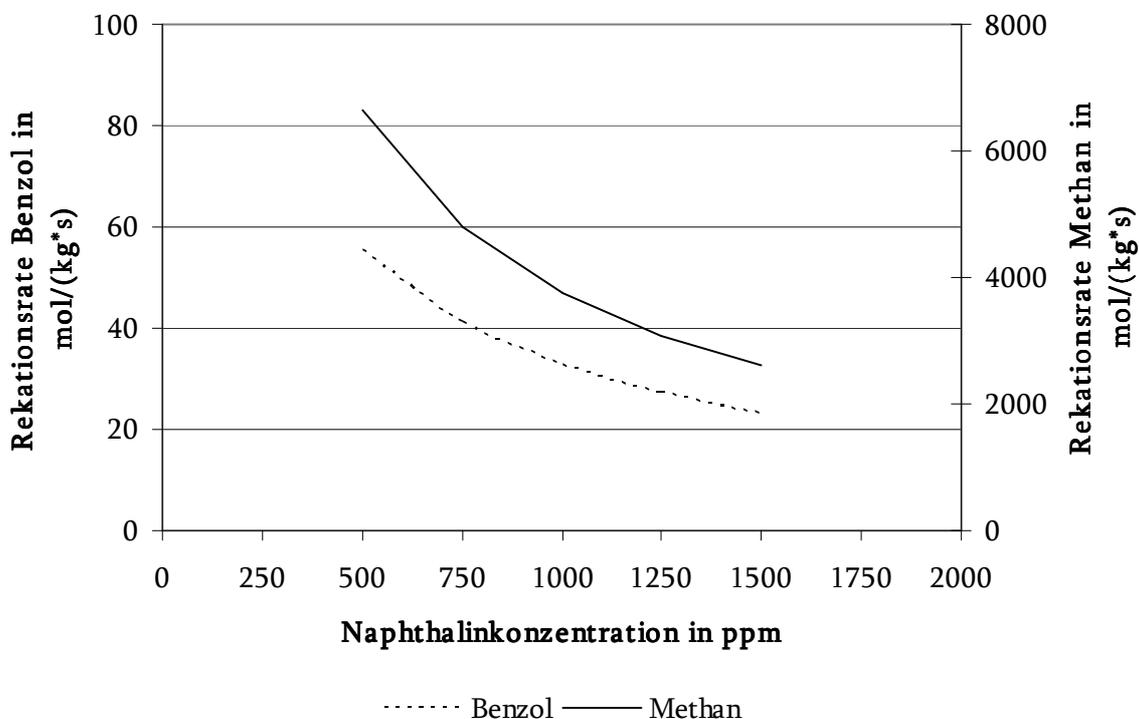


Bild 60: Reaktionsraten von Benzol und Methan in Abhängigkeit der Naphthalinkonzentration

Nicht näher untersucht werden konnte der Einfluss der Stromdichte auf die Reformierung der Kohlenwasserstoffe im Brenngas, da während der relevanten Versuche die GC-Messungen leider nicht funktionierten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass ein Stromfluss die Reformierung der Kohlenwasserstoffe positiv beeinflusst. Durch die elektrochemische Umsetzung des Brenngases wird Wasserstoff verbraucht und es entsteht Wasserdampf. Das Gleichgewicht der Teerreformierungsreaktion $C_xH_y + x H_2O \rightarrow x CO + H_2$ wird somit nach rechts verschoben und begünstigt die Umsetzung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen. Die Reformierung der Kohlenwasserstoffe bei Leerlaufspannung kann somit als konservativer Grenzfall angesetzt werden, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.

6 Versuchsaufbau und Messmethoden zur Bestimmung der Teerumsetzung an realen Vergasern

Während sich Kapitel 4 und 5 der Teerumsetzung in oxidkeramischen Brennstoffzellen unter definierten Laborbedingungen widmen, wird in den folgenden zwei Kapiteln der Einfluss von Teeren auf SOFCs unter realen Bedingungen untersucht.

Im Rahmen des EU Projekts Biocellus wurden Leistungskurven von Brennstoffzellen unter realen Betriebsbedingungen an Vergasern aufgenommen, um basierend darauf realistische Zahlen für Brennstoffzellenwirkungsgrade, Stack Konzepte und wirtschaftliche Umsetzungen zu ermitteln und die Machbarkeit einer technischen Umsetzung des TopCycle Systems (vergleiche Kapitel 1, Bild 1) zu überprüfen. Hierzu wurde eine Testreihe an vier unterschiedlichen Vergasern Europas durchgeführt. Für die Versuche der SOFCs an diesen Vergasern wurden sowohl mobile Teststände für planare und tubulare SOFCs entwickelt und gebaut als auch mobile Gasreinigungssysteme, die die Partikel-, Alkali-, Chlor-, Schwefel- und Teergehalte in ausreichendem Maße für die Hochtemperaturbrennstoffzellenanwendung zu reinigen vermochten.

6.1 Verwendete Vergaser

Die untersuchten Vergaser waren:

- der sogenannte VIKING Vergaser der DTU in Kopenhagen, ein zweistufiger Luftvergaser. Dieser Vergaser besitzt bereits eine integrierte Teerreinigung und erreicht dadurch sehr geringe Teergehalte von weniger als 1 mg/Nm^3 .
- ein Zwei-Zonen-Festbett-Luftvergaser der TU Graz. Der Vergaser zeichnet sich durch niedrige Teergehalte von ca. 100 bis 200 mg/Nm^3 aus.
- der sogenannte BioHPR, ein allothermer Wirbelschicht-Wasserdampfvergaser der TU München. Die Gaszusammensetzung dieses Vergasers würde dem eines ein-

gangs erwähnten TopCycle Vergasers entsprechen. Seine Teergehalte sind höher, bei ca. 3 g/Nm^3 .

- ein zirkulierender Sauerstoff-Wasserdampf-Wirbelschichtvergaser der TU Delft. Dieser Vergaser weist besonders hohe Teergehalte von ca. 10 g/Nm^3 auf.

6.1.1 VIKING der DTU

Der VIKING Vergaser (siehe Bild 61) ist ein zweistufiger Festbettvergaser, der Pyrolyse und Vergasung örtlich voneinander trennt [Henr06]. Zwischen Pyrolyse- und Vergasungsschritt wird das 600°C heiße Pyrolysegas mit Luft partiell oxidiert. Durch die daraus resultierende Temperaturerhöhung auf ca. 1100°C wird ein Großteil der Teere thermisch gecrackt oder am Koks reduziert.

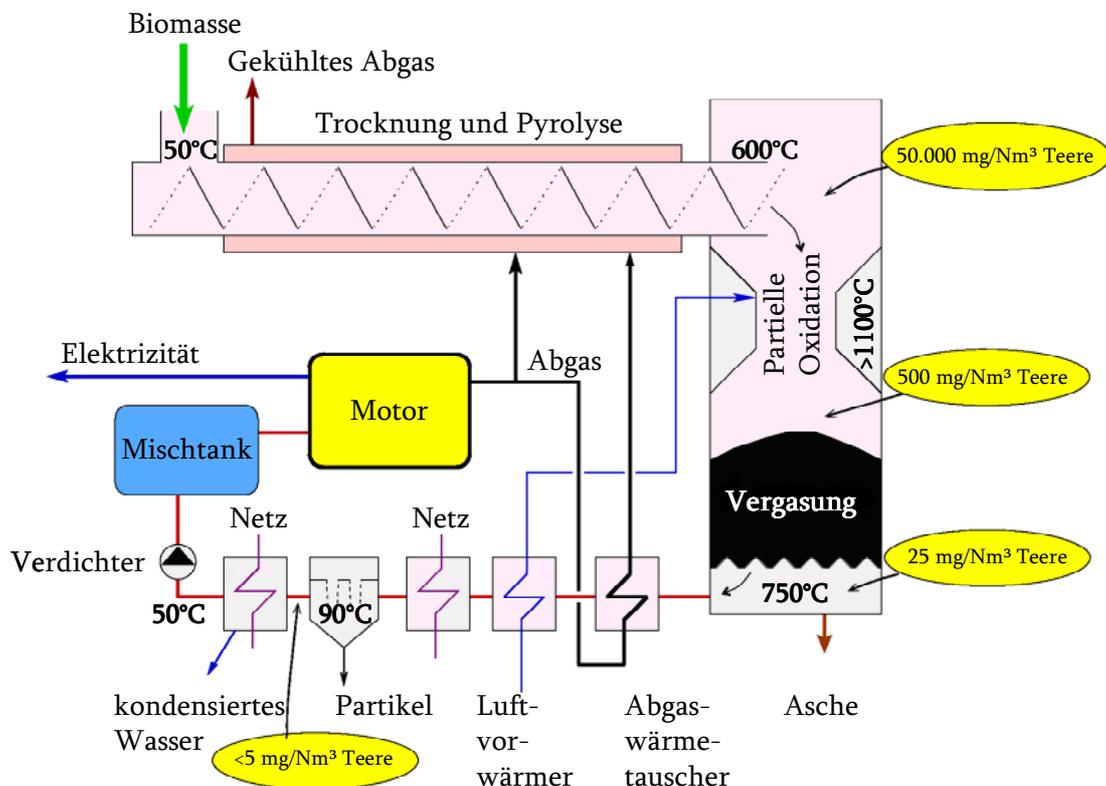


Bild 61: Funktionsschema des zweistufigen VIKING Vergasers der DTU [Henr06]

Das Gas durchläuft daraufhin eine Vielzahl von Wärmetauschern und wird dabei auf 90°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden die im Gas vorhandenen Rußpartikel mittels eines Filters entfernt. Durch weiteres Absenken der Temperatur wird der Wasserdampf im Gas auskondensiert. Mit dem gekühlten Gas wird ein Motor angetrieben, der an einen Generator gekoppelt ist, der Strom und Fernwärme liefert. Die überschüssige Wärme des Abgases wird für die Trocknung und Pyrolyse der Biomasse verwendet. Die Last des Ver-

gasers wird direkt durch den Motor kontrolliert. Der Vergaser kann unbeaufsichtigt betrieben und ferngesteuert werden.

6.1.2 Festbettvergaser der TU Graz

Bei dem Vergaser der Universität Graz handelt es sich um einen einstufigen Festbettvergaser, der als Zwei-Zonen-Gleichstromvergaser betrieben wird. In Bild 62 ist eine schematische Abbildung des einstufigen Festbettvergasers zu sehen. Folgende fünf Zonen können unterschieden werden [Lett07]:

- Trocknungszone beim Biomasseeintritt
- Pyrolysezone
- Oxidationszone
- Reduktionszone
- Oxidationszone beim Ascheaustrag

Das Vergasungsmedium Luft wird in den zwei Oxidationszonen in einem bestimmten Verhältnis zugeführt. Die beschriebene Gasführung hat sehr geringe Teerkonzentrationen von ca. 200 mg/Nm³ zur Folge. Das Gas wird anschließend mittels eines Zyklons von Partikeln gereinigt.

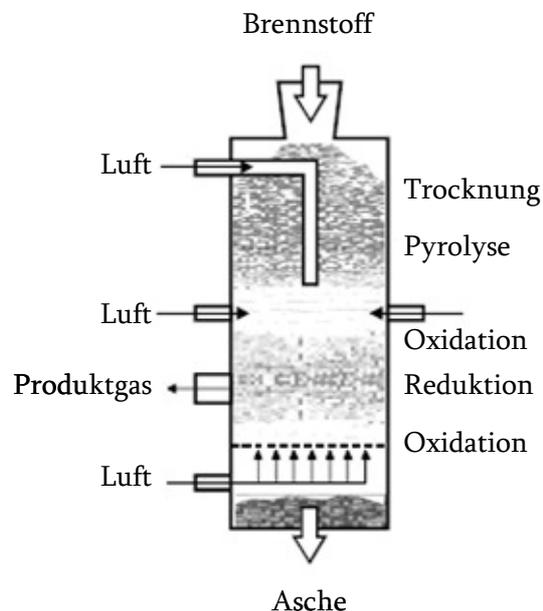


Bild 62: Funktionsschema des zweistufigen Festbettvergasers der TUG [Lett05]

6.1.3 BioHPR der TU München

Der BioHPR (**B**iomass **H**eat **P**ipe **R**eformer) der TU München ist ein allothermer Wirbelschichtvergaser [Kare06]. Die für die endotherme Dampfreformierungsreaktion nötige

Wärme wird in einer externen Brennkammer bereitgestellt. Die Wärmeübertragung findet mittels Wärmerohren, englisch Heatpipes, statt. Der Aufbau des BioHPRs ist in Bild 63 zu sehen.

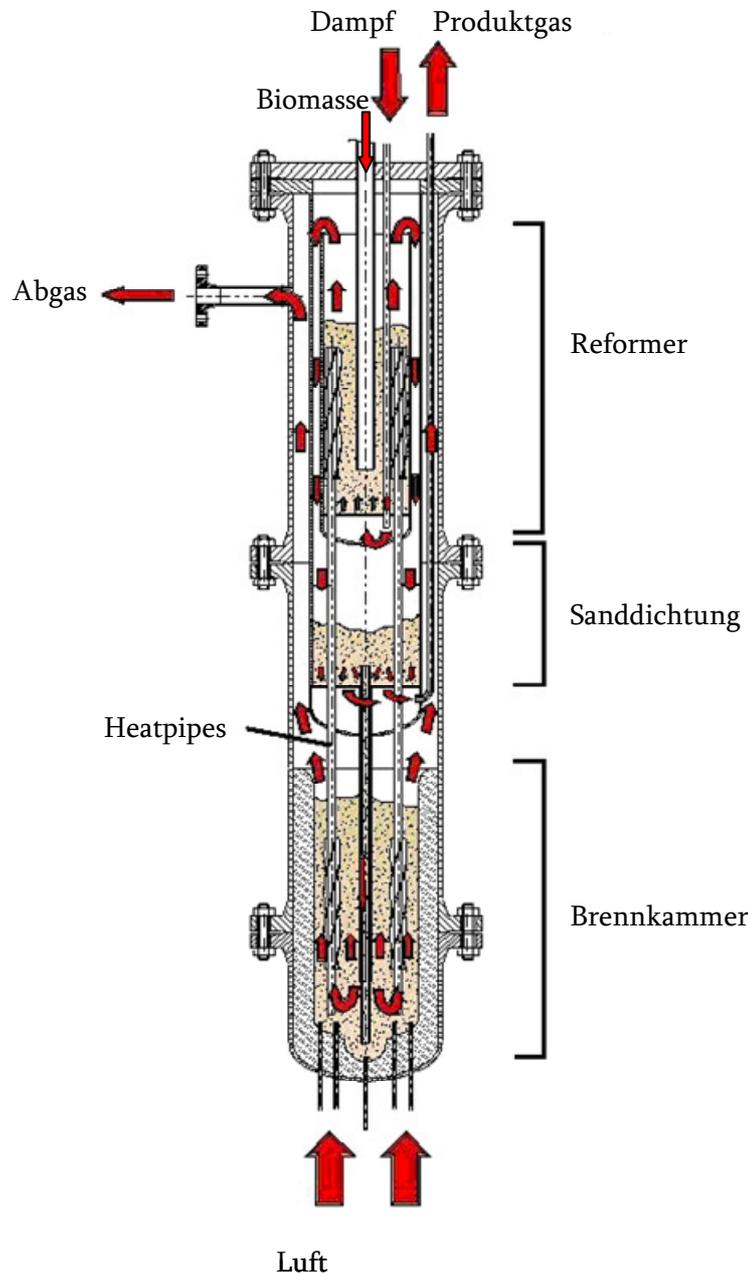


Bild 63: Funktionsschema des Wirbelschichtvergasers BioHPR der TUM [Kare06]

Die Brennkammer befindet sich am unteren Ende des BioHPRs. In einer luftfluidisierten Wirbelschicht werden hier Holzpellets verbrannt. Die entstehende Wärme wird auf die Heatpipes übertragen, indem das sich in den Heatpipes befindende Natrium verdampft und in den Wärmerohren aufsteigt. Am oberen Ende befindet sich der Reformer, eine mit Wasserdampf fluidisierte Wirbelschicht. Das Natrium in den Wärmerohren kondensiert aufgrund der geringeren Temperaturen und überträgt dadurch die Wärme in den Refor-

mer. Das flüssige Natrium fließt aufgrund von Schwerkraft und Kapillarwirkung innerhalb der Rohre zurück in die Brennkammer.

Das im BioHPR entstehende Gas zeichnet sich durch einen hohen Heizwert aus. Es enthält nur einen geringen Anteil an Stickstoff, der größtenteils aus Spülvorgängen und in geringerem Maße aus dem Brennstoff herrührt. Das biogene Gas des BioHPRs enthält außerdem bereits ausreichend Wasserdampf, um Kohlenstoffablagerungen in der Brennstoffzelle zu vermeiden. Weiterhin kann der Vergaser unter Druck betrieben werden, um die Druckverluste in den Brennstoffzellensystemen überwinden zu können.

6.1.4 Wirbelschichtvergaser der TU Delft

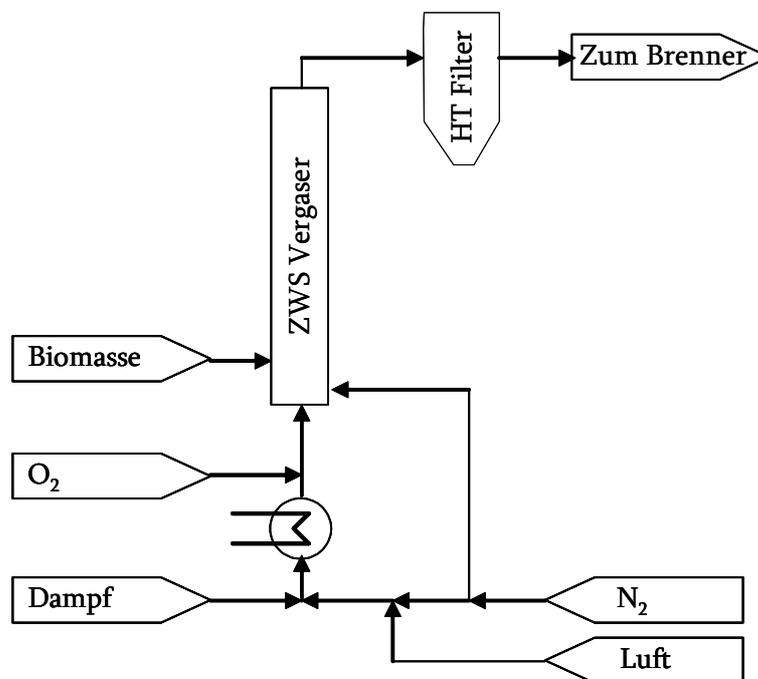


Bild 64: Funktionsschema der WSV der TUD [Sied06]

Bei dem an der TUD vorhandenen Vergaser handelt es sich um einen atmosphärisch betriebenen, zirkulierenden Wirbelschichtvergaser [Sied06]. Die Fluidisierung erfolgt mittels Wasserdampf und Sauerstoff, um die für die Reformierung benötigte Wärme aus einer Teiloxidation des Brennstoffs bereitzustellen. Des Weiteren wird der Vergaser extern beheizt. Es können drei verschiedene Brennstoffeintragungssysteme getrennt bedient werden, die Biomasse, Kohle oder Sand fördern. Der Vergaser hat eine Leistung von 100 kW und wird bei Temperaturen zwischen 700 und 900°C betrieben. Eine schematische Darstellung ist in Bild 64 zu sehen.

6.2 Verwendete Gasreinigungssysteme

An den verschiedenen Vergasern wurden unterschiedliche Gasreinigungssysteme benutzt.

6.2.1 Mitteltemperaturgasreinigung

Die Mitteltemperatur-Gasreinigungsanlage wurde von der TU Graz gebaut und während der Tests betrieben. Um das biogene Gas auf SOFC Anforderung reinigen zu können, besteht der Teststand aus folgenden Komponenten [Schw08]:

- Partikelfilter
- Dampfstrahlpumpe
- Chlorreinigung
- Schwefelreinigung
- Teerreformierung, die gebypass werden kann
- beheizte Leitungen
- Volumenstromregelung für die Brennstoffzellen
- Befeuchtung
- Online Analyse der Gaszusammensetzung und des Wasserdampfgehalts
- Möglichkeit zur Teeranalyse des gereinigten Gases
- Prozessvisualisierung, -kontrolle und -datenspeicherung

Ein Prozessschaubild der Gasreinigungsanlage ist in Bild 65 dargestellt. Das biogene Gas wird zuerst mittels eines Zyklons und eines nachgeschalteten Partikelfilters von Staub und Partikeln gereinigt. Anschließend werden der Wasserdampfgehalt und der nötige Prozessdruck über eine Dampfstrahlpumpe eingestellt. Das biogene Gas durchläuft daraufhin eine Chlorreinigung bestehend aus Alkali (Na_2O) dotiertem Aluminiumoxid und eine zweistufige Schwefelreinigung bestehend aus einer Zinkoxid- und einer Kupferoxidstufe. Im Anschluss an die Schwefelreinigung befindet sich eine zweistufige Reformierungseinheit aus Dolomit und Nickel, die gebypass werden kann, um die Auswirkungen von Teeren auf die SOFC testen zu können. Die Temperaturen belaufen sich auf 400 bis 500°C für die einzelnen Schritte, mit Ausnahme der Teerreformierung, die bei Temperaturen von 800 bis 900°C stattfand.

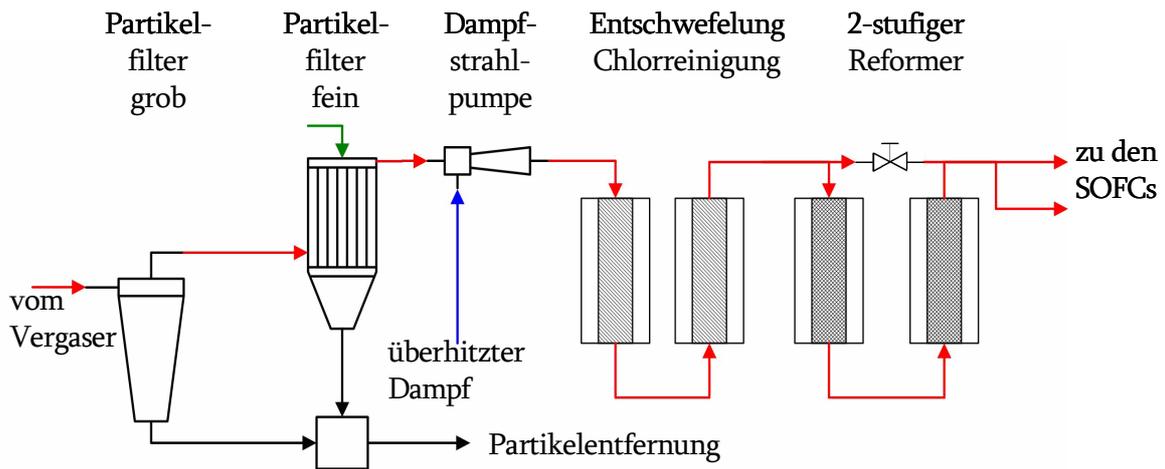


Bild 65: Funktionsschema des heißen Innenparts der Gasreinigungsanlage der TUG

6.2.2 Niedertemperaturgasreinigung

Die Niedertemperatur-Gasreinigungsanlage wurde von der TU Graz gebaut und während der Tests am VIKING Vergaser betrieben. Um das biogene Gas von Schwefel und Chlor bei Raumtemperatur reinigen und Gasstrom und Wassergehalt kontrollieren zu können, besteht der Teststand aus folgenden Komponenten [Schw08]:

- Kondensator, um Eindringen von Feuchtigkeit in den Aktivkohlefilter zu vermeiden
- Zwei separate Aktivkohlefilter zur Abscheidung von Schwefel und Kohlenwasserstoffen
- Membranpumpe und Druckkontrollsystem
- Volumenstromkontrollsystem
- Befeuchter
- Prozessvisualisierung, -kontrolle und -datenspeicherung

Ein Prozessschaubild der Gasreinigungsanlage ist in Bild 66 dargestellt. Das bei Raumtemperatur anfallende biogene Gas wird zuerst in einem Kondensator entfeuchtet, um ein Eindringen von Feuchtigkeit in die Aktivkohlefilter zu verhindern. Anschließend durchläuft das Gas zwei Aktivkohlefilter, in denen Schwefel und Restkohlenwasserstoffe entfernt werden. Durch eine Membranpumpe wird der nötige Druck im Gas eingestellt, um den Druckverlust in den Brennstoffzellen überwinden zu können. Der eingestellte Volumenstrom an biogenem Gas durchläuft daraufhin einen Befeuchter, in dem der für die Brennstoffzelle nötige Wasserdampfgehalt zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen beigemischt wird.

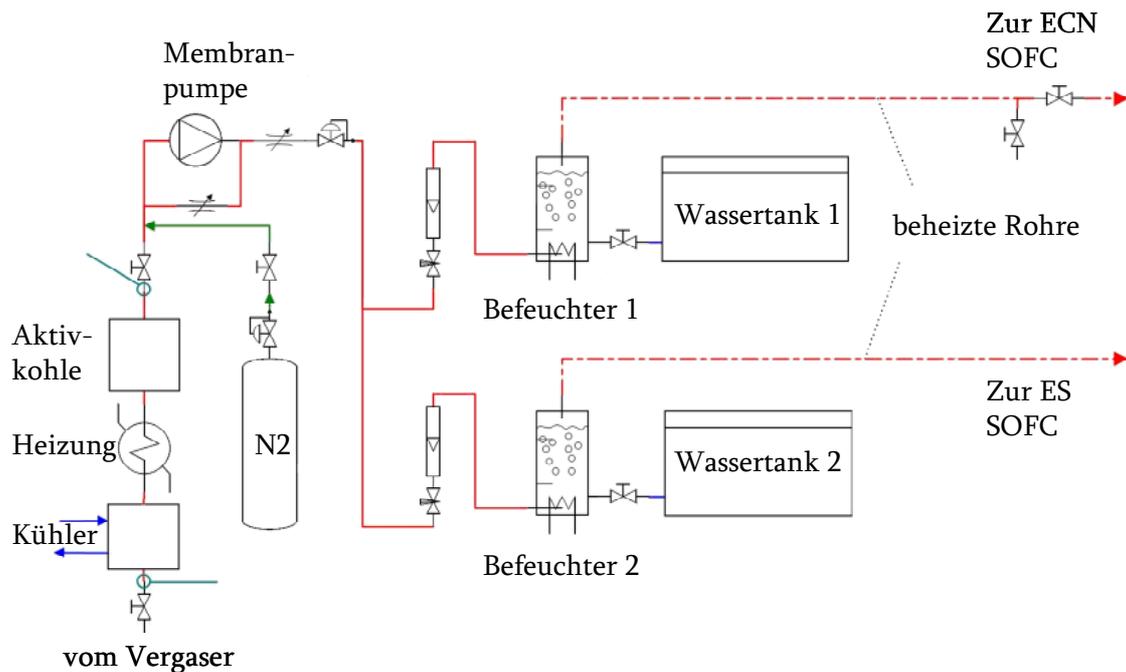


Bild 66: Funktionsschema Kaltgasreinigungsanlage der TUG [Schw08]

6.3 Verwendete Brennstoffzellensysteme

6.3.1 Planarer SOFC Teststand

Der planare SOFC Teststand wurde von ECN (Energy Center of the Netherlands) gebaut und von NTUA (National Technical University of Athens) während der Testserie betrieben (Bild 67). Das Kernstück des Teststands besteht aus der SOFC Halterung, mit Hilfe derer sowohl elektrolyt- als auch elektrodengestützte SOFCs getestet werden können. Während der Testserie wurden jedoch ausschließlich elektrolytgestützte SOFCs mit CeO/Ni Anode, YSZ Elektrolyt und LSM Kathode getestet. Diese Zellen haben eine Leistung von ca. 20 Watt bei einem Zelldurchmesser von 120mm. Das Zellgehäuse besteht aus keramischem Werkstoff und enthält die Gasführungschanäle, durch die die Gase von der Mitte der kreisförmigen Zelle sternförmig nach außen geführt werden. Am Brennstoffzellenrand treffen nicht reagiertes Brenngas und Luft aufeinander und reagieren miteinander. Die Anode ist daher gegenüber der Kathode nicht gasgedichtet. Die Abgase werden durch ein Ventilationssystem aus dem Teststand gesaugt. Weitere Komponenten des Teststandes sind ein Ofen zur Brennstoffzellentemperaturregulierung, Volumenstromregler für Wasserstoff, Stickstoff und Luft zur Versorgung der Zelle, eine elektrische Last zur Leistungsregulierung der Zelle und ein Datenerfassungssystem.

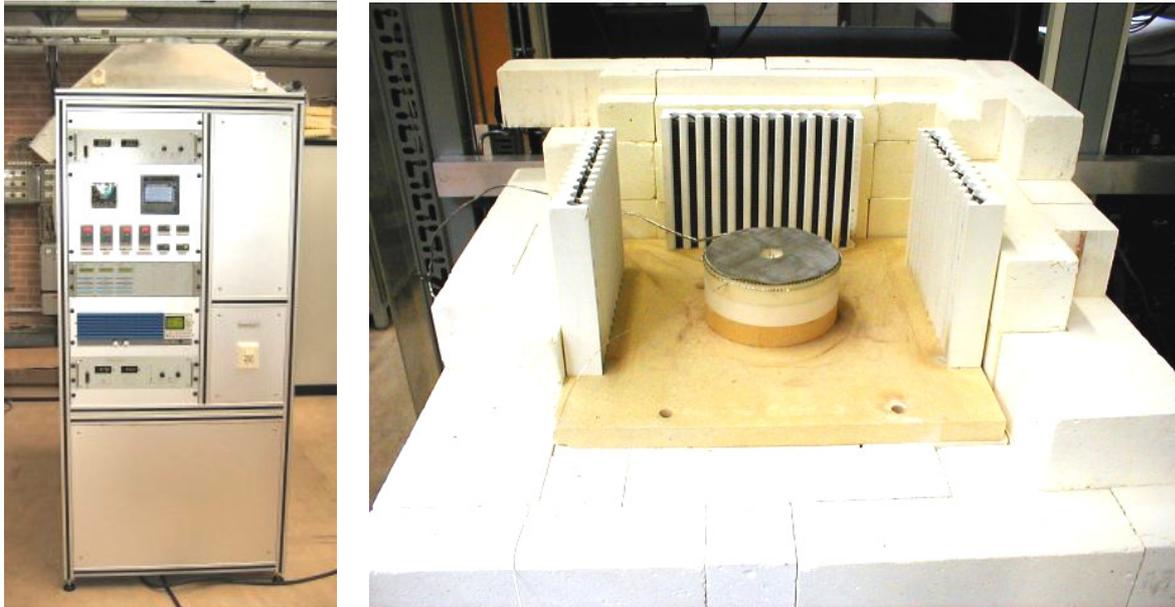


Bild 67: Planarer SOFC Teststand [www.biocellus.de]

6.3.2 Tubularer SOFC Teststand

Der tubulare SOFC Teststand und die dazugehörigen Zellen wurden von der TU München gebaut und auch während der Tests betrieben (Bild 68). Die tubularen Zellen sind elektroltgestützt und haben eine Leistung von ca. 0,1 Watt bei 15 cm² Fläche. Für die Fertigung der Zellen wurden gesinterte YSZ Röhrchen der Fa. Kage mit Anodenpaste bestehend aus YSZ/Ni Pulver der Fa. Fuel Cell Materials und organischem Lösungsmittel bestrichen und bei 1450°C gesintert. Anschließend wurde Kathodenpaste der Fa. ESL auf die Innenseite des Elektrolyts aufgetragen und bei 1100°C gesintert. Die Zellen wurden an der Außenseite mit Nickeldrähten und an der Zellinnenseite mit Platindrähten kontaktiert und in den Teststand eingebaut. Das Zellgehäuse besteht aus zwei metallischen Rohren aus Hochtemperaturstahl. Zwischen Außen- und Innenrohr wird das Brenngas der Zelle zugeführt, im Innenrohr wird die Luft der Zelle zugeführt. Die Dichtung zwischen Anode und Kathode erfolgt über einen Hochtemperaturkleber der Fa. Kager. Die Abgase werden durch ein Ventilationssystem aus dem Teststand gesaugt. Weitere Komponenten des Teststandes sind ein Ofen zur Brennstoffzellentemperaturregulierung, Volumenstromregler für Wasserstoff, Stickstoff und Luft zur Versorgung der Zelle, eine Widerstandskette zur Leistungsregulierung der Zelle und ein Datenerfassungssystem.

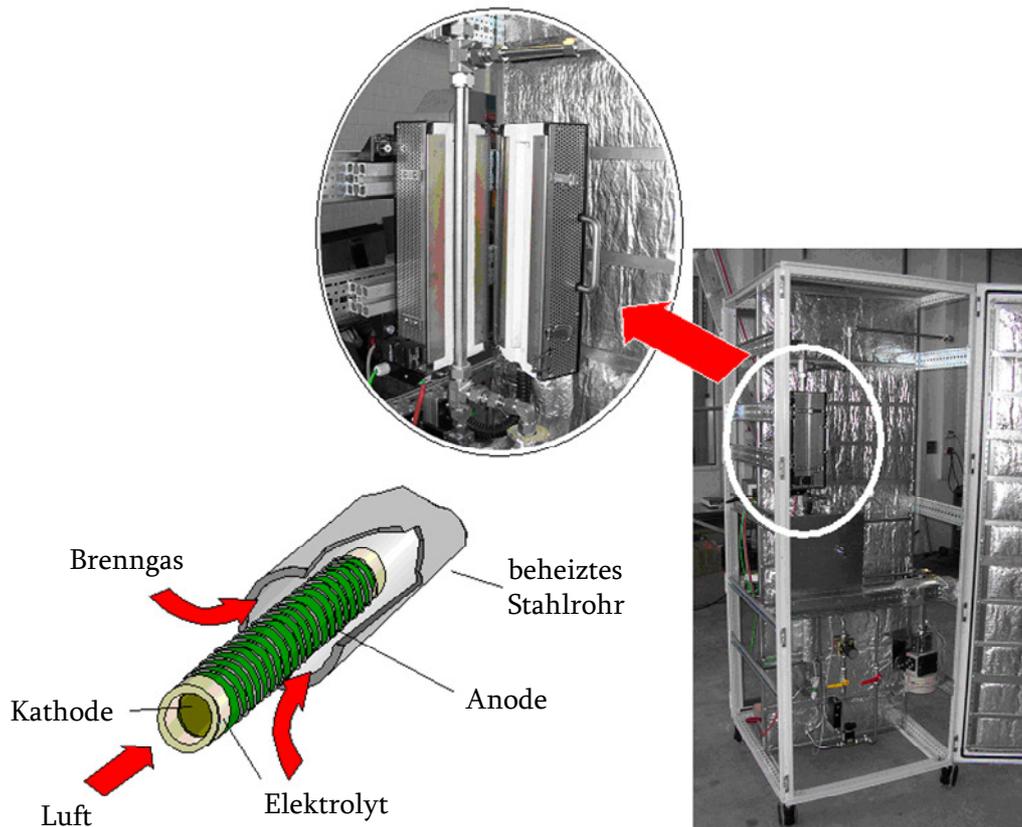


Bild 68: Tubularer SOFC Teststand

6.4 Verwendete Messsysteme

Gasanalyse

Zur Ermittlung der Gaszusammensetzung nach der Gasreinigungsstrecke wurden von der TUG folgende Messgeräte verwendet.

- ABB Gasanalysegerät:
 - URAS14 (NDIR für CH₄, CO, CO₂)
 - CALDOS (Thermischer Leitfähigkeitssensor für H₂)
 - Paramagnetischer Sauerstoffsensoren

Die genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung ist einerseits für den sicheren Betrieb der Brennstoffzelle und andererseits für die richtige Einstellung der Blenden zur Regelung der Brennstoffzellenvolumenströme wichtig.

Teermessung

Zur Bestimmung des Teergehalts wurden an allen Vergaserstandorten Teerprotokolle durchgeführt. Der Aufbau eines solchen Protokolls wurde bereits in Kapitel 2.1.1 genauer

beschrieben. Am Standort Graz wurde teilweise der Gesamtteergehalt mittels FID gemessen. Eine am Standort Kopenhagen und Delft verwendete Messmethode zur Bestimmung des Teergehaltes im biogenen Gas ist die SPA (solid phase adsorption) Messmethode. Wie der Name schon sagt, werden die Teere an einer stationären Phase (Aktivkoks) adsorbiert. Hierzu wird eine kleine Menge biogenen Gases von ca. 100 ml durch eine Spritze gezogen, in der sich der Adsorber befindet. Die Probe wird anschließend in einem Labor mittels Gaschromatographie untersucht. Der Vorteil dieser Methode ist ihre geringe Probenentnahmezeit von nur ca. einer Minute und ihre leichtere Handhabung [Brag97]. Am Standort der TUD wurde zusätzlich das Teerprotokoll mittels GC/MS ausgewertet, um eine Aufschlüsselung auf die verschiedenen Teerbestandteile zu erhalten.

Feuchtebestimmung

Ursprünglich sollte der Wasserdampfgehalt im biogenen Gas durch einen dielektrischen Feuchtesensor bestimmt werden. Leider kondensierten bei zu hoher Teerkonzentration die im Gas vorhandenen Teere regelmäßig am Sensor an und blockierten so die Messung. Daher konnte der Wasserdampfgehalt vereinzelt zeitweise nicht online, sondern nur gemittelt über eine längere Messspanne von ca. 30 Minuten gemessen werden. Hierzu wurde ein Teilstrom des biogenen Gases in drei hintereinander geschalteten, sich in einem Eisbad befindenden Gaswaschflaschen abgekühlt, um die im Gas vorhandene Feuchte auszukondensieren. Durch Messen des Gasvolumens, das die Kondensationsfalle passiert hatte, konnte auf den Wasserdampfgehalt rückgeschlossen werden. Die Schwankungen des Wasserdampfes bewegten sich im größeren einstelligen Prozentbereich.

Schwefelmessung

Mittels eines sogenannten Monocolors wurde der Schwefelgehalt nach der Gasreinigungsstrecke im Gas gemessen, um die Entschwefelungsstufe der Gasreinigungsstrecke insbesondere bei hohen Wasserdampfgehalten zu kontrollieren. Das Gas strömt im Monocolor an einem chemisch selektiven Papier vorbei, das die Farbe je nach Schwefelgehalt ändert. Die Farbänderung wird optisch gemessen. Standard Testpapier eines Monocolors enthält Bleiacetat, das eine Messung von 0 bis 1600 ppm Schwefel ermöglicht.

6.5 Zusammenfassung Versuchsaufbau

Die in den Kapiteln 6.1 bis 6.4 beschriebenen Vergaser, Gasreinigungssysteme, Brennstoffzellenteststände und Messsysteme werden an jedem Vergaserstandort für die Dauer der Versuche neu zusammengefügt. Das biogene Holzgas wird, wenn es den jeweiligen

Vergaser verlässt, zuerst analysiert und gereinigt, anschließend auf Gaszusammensetzung, Teerkonzentration, Wasserdampfgehalt und Schwefelkonzentration untersucht, bevor es mit einem definierten Volumenstrom in die Brennstoffzellen geleitet wird. Der Versuchsaufbau ist in Bild 69 dargestellt.

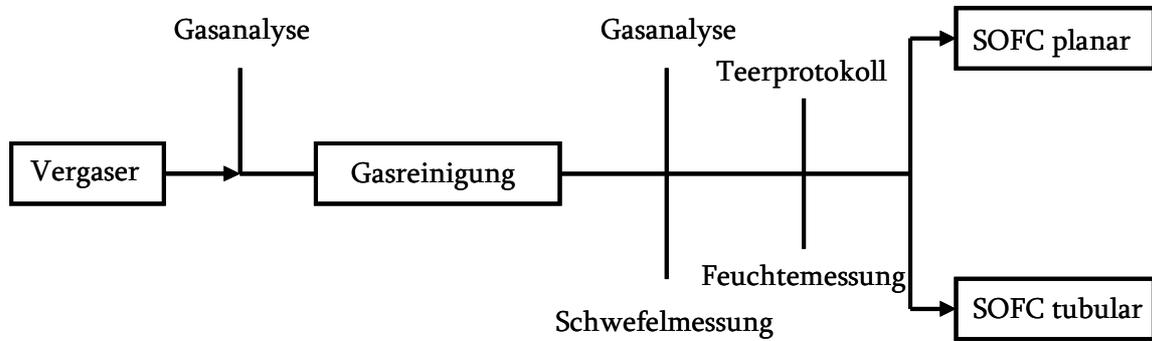


Bild 69: Versuchsaufbau zur Vermessung der Teerumsetzung an realen Vergasern

7 Ergebnisse und Diskussion der Versuche an realen Vergasern

Die folgenden Ergebnisse wurden im Rahmen der Testreihe des Biocellus Projekts an den eingangs erwähnten Vergasern und in Kooperation mit den Projektpartnern NTUA und ECN für die planare Zelle und TUG für die Gasreinigungsanlage erzielt. Die Ergebnisse dieser Partner sind in [Hofm08] ausführlich dokumentiert. Die Ergebnisse, die während dieser Arbeit mit den tubularen Zellen erzielt wurden, werden in den folgenden Kapiteln mit den jeweiligen Ergebnissen der planaren Zelle verglichen, um die erhaltenen Ergebnisse in einen sinnvollen Zusammenhang stellen zu können. Untersucht werden Degradation und Leerlaufspannung der SOFCs. Ob Degradation stattgefunden hat, wird durch Vergleich der UI-Kennlinien, die mit Referenzgas vor und nach den Versuchen aufgenommen wurden, festgestellt.

7.1 Versuche am VIKING der DTU

Am VIKING Vergaser wurde ein Langzeitversuch sowohl mit einer planaren als auch mit einer tubularen Zelle mit biogenem Gas durchgeführt. Vor und nach dem Versuch wurden die planare und tubulare Zelle mit einem befeuchteten Wasserstoff-Stickstoffgemisch beschickt. Der Versuch mit biogenem Gas dauerte für die planare Zelle ca. 152 Stunden und für die tubulare Zelle ca. 170 Stunden. Die Brennstoffzellentemperatur betrug durchschnittlich 850°C für beide Zellen. Für die planare Zelle wurde unter Last eine Brennstoffausnutzung von ca. 30% bei konstanten 2600A/m² gewählt, für die tubulare Zelle ist die Brennstoffausnutzung geringer als 2% bei konstanter Last und somit variierender Spannung und Stromstärke. Die planare Zelle erreichte einen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 23%.

Die durchschnittlichen Gaszusammensetzungen nach der Gasreinigungsstrecke während des Versuchs mit biogenem Gas sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Der Wasserdampfgehalt wird über den Befeuchter der Gasreinigungsanlage eingestellt. Er wurde nicht gemessen, sondern vorher gravimetrisch kalibriert. Die Teerbeladung wurde mit Hilfe einer

SPA Messung ermittelt und lag für Naphthalin bei $0,17 \text{ mg/Nm}^3$, alle anderen Teerbestandteile wie Phenol, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Chrysen und Pyren konnten nicht nachgewiesen werden. Der Schwefelgehalt im Gas wurde mittels GC und DRÄGER-Rohr-System ermittelt. Der GC war in der Lage, H_2S , COS , CS_2 und SO_2 mit einem PFPD (**P**ulsed **F**lame **P**hotometric **D**etector) zu analysieren. Die Komponente COS konnte in einer sehr geringen Konzentration von $0,2 \text{ ppm}$ gemessen werden, alle anderen Bestandteile konnten im Gas nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe der DRÄGER Methode konnte ebenfalls kein H_2S im Gas nachgewiesen werden.

Während der Tests konnte für die planare Zelle keine Degradation festgestellt werden (siehe Bild 70). Auch der Vergleich der Strom-Spannungskennlinien mit Referenzgas bestehend aus Wasserstoff und Stickstoff vor und nach den Tests ließ bei der planaren Zelle nicht auf eine Degradation schließen.

Die tubulare Zelle wies im Gegensatz zur planaren Zelle bereits während des Betriebs Degradation auf. Im Gegensatz zur planaren Zelle wird die tubulare Zelle nicht mit konstantem Strom gefahren, sondern mit konstanter Last. Dadurch ergeben sich Variationen im Betriebspunkt und somit Variationen bei Stromstärke und Spannung. Die drei abrupten Degradationen sind auf das Wechseln der Luftflaschen zurückzuführen, bei denen wahrscheinlich Anodengas auf die Kathodenseite gelangte. Die Degradationen bezogen auf die Leistungsänderung pro Zeit zwischen den Flaschenwechseln sind:

- $0,4\%$ in 50 Stunden, was einer Degradation von 8% in 1000 Stunden entspricht
- $4,3\%$ in 72 Stunden, was einer Degradation von 59% in 1000 Stunden entspricht
- $2,4\%$ in 43 Stunden, was einer Degradation von 56% in 1000 Stunden entspricht

Diese Degradation konnte jedoch nicht mit Hilfe der Strom-Spannungslinien verifiziert werden. Zwar sinkt die Leerlaufspannung der Zelle, jedoch bleibt die Steigung gleich, was auf eine Änderung des Betriebspunktes schließen lässt. Mit der Zeit erhitzen sich die Widerstände in der Widerstandskette des tubularen Teststands und somit auch Spannung und Stromdichte, da es sich im Gegensatz zum planaren Teststand um keine elektronische Last handelt, die eine konstante Stromdichte hält. Somit ist die beobachtete Degradation, die mit Hilfe der Leistung bestimmt wurde, wahrscheinlich gar keine Degradation, sondern ein Verschieben des Betriebspunktes für die kontinuierliche Degradation und Dichtigkeitsprobleme aufgrund des Flaschenwechsels für die abrupte Degradation.

Dies oder die Änderung des Betriebspunktes ist wahrscheinlich auch für das Absinken der Leistung während der Versuche mit biogenem Gas verantwortlich. Somit ist die beobachtete Degradation, die mit Hilfe der Leistung bestimmt wurde, wahrscheinlich gar keine

Degradation, sondern fortschreitende Dichtungsprobleme kombiniert mit einem Verschieben des Betriebspunkts.

Tabelle 9: Gaszusammensetzungen während der Tests VIKING vor Eintritt in die Brennstoffzelle

Produktgaszusammensetzung am Eingang der SOFCs		Durchschnitt / Standardabweichung / Max / Min
H ₂	[%]	23.10 / 1.76 / 27.59 / 11.49
CO	[%]	12.93 / 1.09 / 15.87 / 7.66
CH ₄	[%]	1.57 / 0.55 / 3.67 / 0.52
CO ₂	[%]	14.08 / 0.82 / 16.19 / 12.08
N ₂	[%]	35.30 / 2.20 / 49.87 / 30.87
O ₂	[%]	0.02 / 0.10 / 2.51 / 0.00
H ₂ O	[%]	13.00
S/C ₁	[-]	0.46 / 0.02 / 0.61 / 0.42
S/C ₂	[-]	0.90 / 0.06 / 1.55 / 0.78
Teerbeladung	[mg/Nm ³]	0
Partikel	[mg/Nm ³]	0
H ₂ S	[ppm]	0
Alkalis	[ppm]	0
Schwermetalle	[ppm]	0

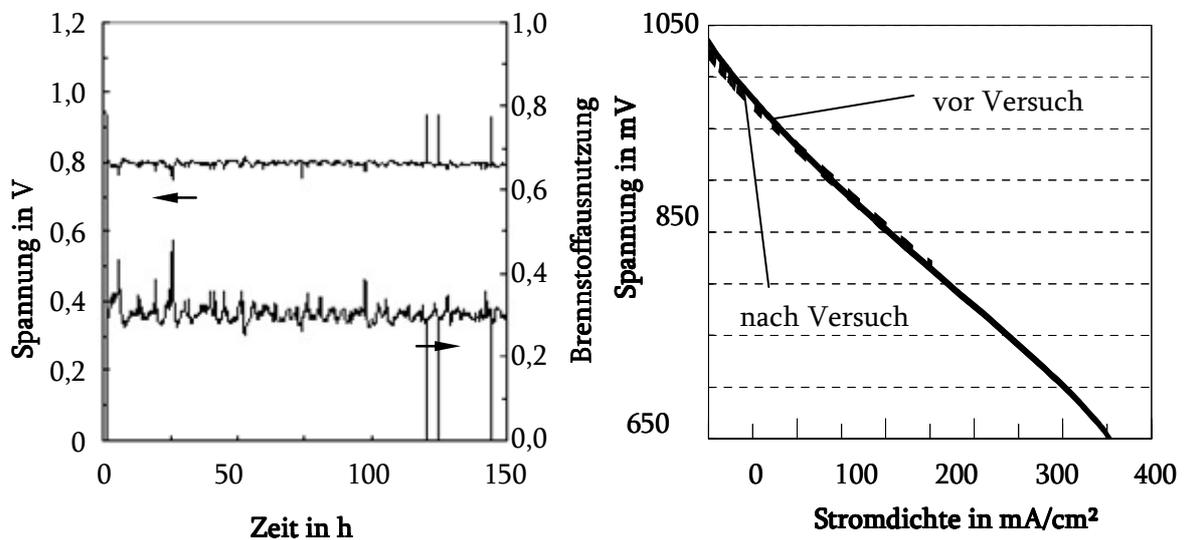


Bild 70: Spannung und Brennstoffausnutzung während des Versuchs und Strom-Spannungskennlinien vor und nach dem Versuch der planaren Zelle am VIKING

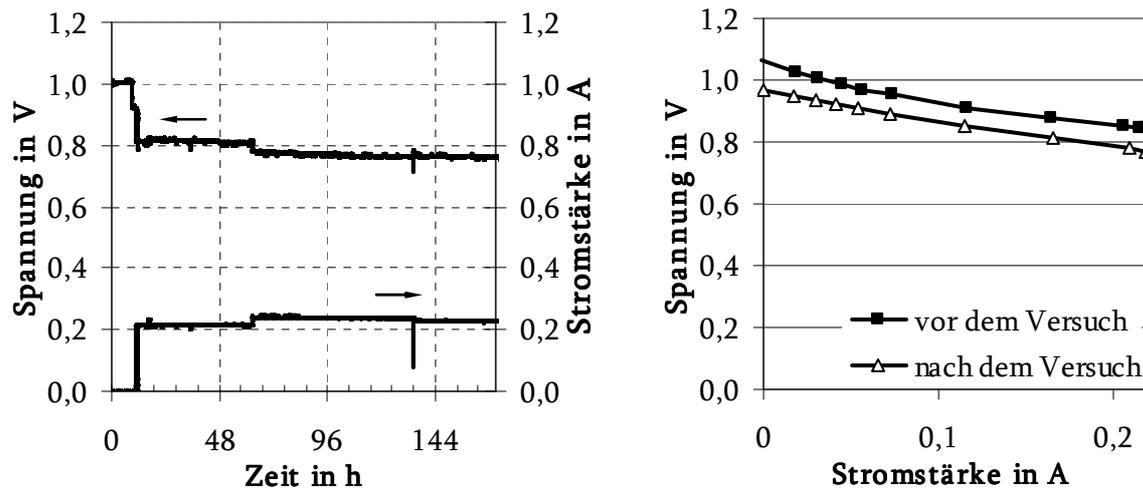


Bild 71: Spannung und Stromstärke während des Versuchs und Strom-Spannungskennlinien vor und nach dem Versuch der tubularen Zelle am VIKING

Die Brennstoffzellen wurden am VIKING Vergaser mit biogenem Gas nur unter Last betrieben. Es liegen daher keine Leerlaufspannungen für den VIKING Vergaser vor. Ohnehin waren während dieses Versuches die Teerkonzentrationen sehr gering. Trotzdem hätte z.B. auch die sehr geringe Konzentration von Naphthalin die Umsetzung des Methans verhindern können. Methan macht im biogenen Gas des VIKING Vergasers zwar nur 1,6% aus, stellt aber 10% des Brenngases.

7.2 Versuche am Vergaser der TU Graz

Am zweistufigen Festbettvergaser in Graz wurden drei planare Zellen in 24-stündigen Versuchen getestet. Auf Versuche mit tubularen Zellen wurde verzichtet. Die Brennstoffzellentemperatur der Zellen betrug durchschnittlich 850°C. Bei der ersten Zelle wurde der Teerreformer angeschaltet und die Teere somit fast vollständig reformiert, bei den beiden anderen Zellen wurde der Reformer durch einen Bypass umgangen, um Teerkonzentrationen von ca. 100 bis 300 mg/Nm³ in der Zelle zuzulassen. Die ersten beiden Zellen wurden bei einer Brennstoffausnutzung von ca. 30% bei 1300 A/m² betrieben, die dritte Zelle bei 70% Brennstoffausnutzung und 1500 A/m². Die beiden ersten Zellen erreichten somit elektrische Wirkungsgrade von ca. 20%, während die dritte Zelle elektrische Wirkungsgrade von 38% erreichen konnte.

Die durchschnittlichen Gaszusammensetzungen nach der Gasreinigungsstrecke während der Versuche mit biogenem Gas sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Der Wasserdampfgehalt wurde mit Hilfe des dielektrischen Feuchtesensors bestimmt. Die Teerbeladung wurde für die beiden letzten Versuche mit Hilfe von Teerprotokollen ermittelt. Für den ersten Versuch wurden keine Teerprotokolle durchgeführt, weil die Teerkonzentration im Gas wegen der vorgeschalteten Reformierstufe der Gasreinigung unterhalb der Nachweisgrenze eines Teerprotokolls lag. Stattdessen wurde mittels eines FID die Gesamtkonzentration des Teers im Gas gemessen, die stets unterhalb von 10ppm lag.

Tabelle 10: Gaszusammensetzungen während der Tests TUG vor Eintritt in die Brennstoffzellen

Produktgaszusammensetzung am Eingang der SOFCs		Durchschnitt / Standard Abweichung / Max / Min		
		Test 1	Test 2	Test 3
H ₂	[%]	17.23 / 1.19 / 19.73 / 13.62	13.05 / 1.47 / 16.41 / 5.14	11.59 / 1.36 / 14.78 / 7.92
CO	[%]	3.54 / 0.43 / 4.60 / 2.28	4.66 / 1.45 / 10.42 / 1.67	3.58 / 0.56 / 6.12 / 1.77
CH ₄	[%]	0.23 / 0.02 / 0.28 / 0.17	0.92 / 0.19 / 1.86 / 0.23	0.97 / 0.13 / 1.50 / 0.58
CO ₂	[%]	14.01 / 0.26 / 14.62 / 12.29	11.97 / 1.40 / 14.33 / 6.89	12.57 / 1.25 / 14.00 / 9.38
N ₂	[%]	26.71 / 1.16 / 30.07 / 21.78	30.40 / 1.48 / 46.40 / 19.41	29.76 / 1.60 / 33.12 / 25.68
O ₂	[%]	0.01 / 0.01 / 0.04 / 0.00	0.00 / 0.05 / 4.26 / 0.00	0.00 / 0.01 / 1.07 / 0.00
H ₂ O	[%]	38.27 / 1.30 / 43.05 / 34.52	39.00 / 2.88 / 47.62 / 29.35	41.52 / 3.75 / 51.15 / 34.69
Teerbeladung	[mg/Nm ³]	Vernachlässigbar	178 – 338	104 – 198
Partikel	[mg/Nm ³]	0	0	0
H ₂ S	[ppm]	0	0	0
Alkalis	[ppm]	0	0	0
Schwermetalle	[ppm]	0	0	0
Anoden- volumenstrom	[Nm ³ /min]	1301 / 27 / 1420 / 1114	1301 / 20 / 1396 / 1009	1305 / 16 / 1365 / 1028
Stromdichte	[mA/m ²]	1300	1300	1500
U _F	[%]	33.4 / 2.6 / 45.6 / 27.6	32.8 / 2.1 / 63.7 / 26.9	73.5 / 5.2 / 100.0 / 61.4

Während der Tests konnte für die beiden ersten Versuche mit geringer Brennstoffausnutzung keine Degradation festgestellt werden. Auch der Vergleich der Strom-Spannungskennlinien mit Referenzgas bestehend aus Wasserstoff und Stickstoff vor und nach den Tests ließ bei beiden Zellen nicht auf eine Degradation schließen. Die dritte Zelle, die mit einer höheren Brennstoffausnutzung betrieben worden war, wies bereits

gegen Ende des Versuchs eine hohe Degradation auf. Dies konnte auch durch Vergleich der Strom-Spannungskennlinien mit Referenzgas bestehend aus Wasserstoff und Stickstoff vor und nach den Tests bestätigt werden (Bild 72).

Die Degradation der dritten Zelle war vor allen Dingen während der Teerprotokolle zu beobachten, die nach 5 und 16 Stunden für jeweils 4 Stunden stattfanden. Um den für die Teerprotokolle nötigen Druck für eine weitere Gasabnahme bereitzustellen, waren während dieser Zeit die Leistung der Dampfstrahlpumpe und somit auch der Wasserdampfgehalt im Gas erhöht worden. Die hohen Wasserdampfgehalte und die starken Schwankungen in der Gaszusammensetzung führten dazu, dass zeitweise der Brennstoffausnutzungsgrad zwischen 65 und 85% schwankte und für wenige Sekunden sogar Werte von 100% erreichte. Möglich ist ebenfalls, dass der Brennstoffausnutzungsgrad noch höher gewesen ist als in Bild 72 gezeigt, falls die im Gas vorhandenen Teere die Methanreformierung verhinderten. Der Methangehalt von 1% im Gas entspricht ca. 6% des im Gas vorhandenen Energiegehalts. Der Brennstoffausnutzungsgrad wäre daher im Falle einer Blockierung der Methanreformierung hervorgerufen durch die Anwesenheit von Teeren noch näher an die für die Zelle schädlichen Brennstoffausnutzungsgrade gerückt.

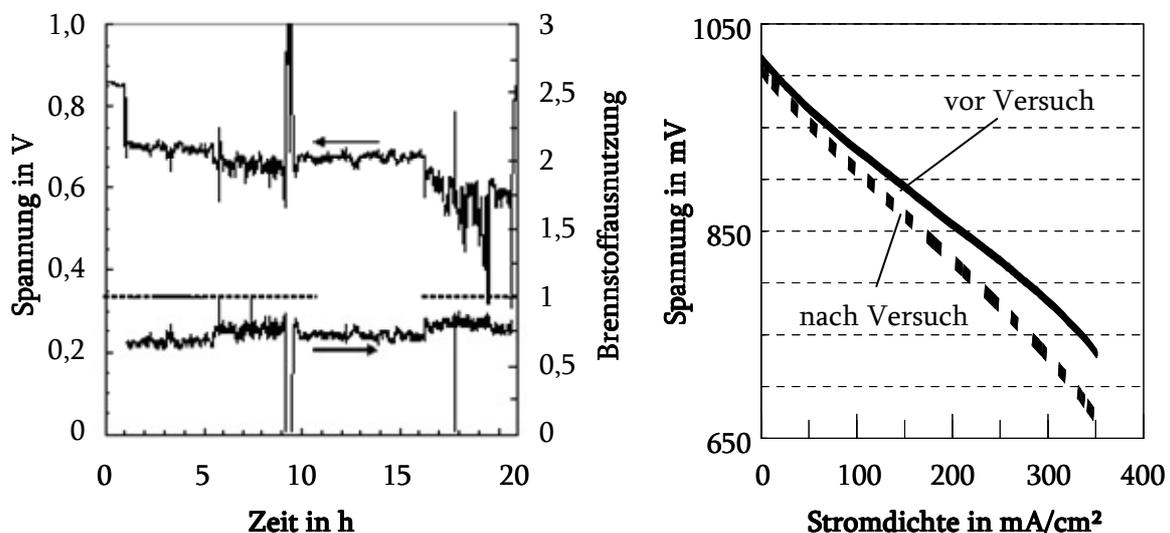


Bild 72: Spannung und Brennstoffausnutzung während des dritten Versuchs und Strom-Spannungskennlinien vor und nach dem dritten Versuch der planaren Zelle am Festbettvergaser der TUG

7.3 Versuche am BioHPR

Am BioHPR wurden insgesamt drei Versuche mit biogenem Gas durchgeführt. Im planaren Teststand wurde für den ersten Versuch eine Brennstoffzelle verwendet und für den zweiten und dritten Versuch eine weitere. Im tubularen Teststand wurde während der gesamten Zeit die gleiche Brennstoffzelle betrieben. In den Zeiträumen zwischen den Versuchen mit biogenem Gas wurde die Brennstoffzelle mit einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch beschickt. Die Versuche mit biogenem Gas dauerten für die Zellen ca. 4, 2 und 5 Stunden. Die Brennstoffzellentemperatur betrug durchschnittlich 850°C für beide Zellen. Für die planare Zelle wurde unter Last eine Brennstoffausnutzung von ca. 34% bei konstanten 2600 A/m² gewählt, für die tubulare Zelle ist die Brennstoffausnutzung geringer als 2% bei konstanter Last und somit variierender Spannung und Stromstärke. Die planare Zelle erreichte einen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 20%.

Die durchschnittlichen Gaszusammensetzungen nach der Gasreinigungsstrecke während der Versuche mit biogenem Gas sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Teerbelastung wurde mit Hilfe von Teerprotokollen ermittelt und lag jeweils um 3 g/Nm³. Partikel, H₂S, Alkalis und Schwermetalle wurden durch die Gasreinigungsanlage entfernt und es wird angenommen, dass diese nicht mehr im Gas vorlagen. Der Wasserdampfgehalt wurde mittels eines Feuchtesensors gemessen. Während des ersten Versuchs wurde der Feuchtesensor wahrscheinlich durch Teerablagerungen beschädigt. Für diesen Versuch wurde ein über einen kürzeren Zeitraum gemittelter Wasserdampfgehalt für den gesamten Versuch angenommen.

Während der Tests konnte keine Degradation festgestellt werden (siehe Bild 73 und Bild 74). Diese Aussage muss jedoch mit Vorsicht genossen werden, da die Gaszusammensetzung und daher auch die Spannung während der Tests Schwankungen unterworfen war. Aus diesem Grund wurden auch die Strom-Spannungskennlinien mit Referenzgas bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff und Wasserdampf vor und nach den Tests verglichen. Sie wiesen bei den planaren Zellen keine Änderungen auf, bei den tubularen änderte sich die Leerlaufspannung, nicht jedoch die Steigung der Kennlinie (Bild 73, Bild 74). Dies lässt auf ein Dichtungsproblem schließen. Die Dichtung wird durch ein erneutes Testen mit biogenem Gas nicht weiter beschädigt. Dies wird durch eine gleich bleibende Leerlaufspannung nach dem ersten Test mit biogenem Gas verdeutlicht.

Tabelle 11: Gaszusammensetzungen während der Tests BioHPR vor Eintritt in die Brennstoffzellen

Produktgaszusammensetzung am Eingang der SOFCs		Durchschnitt / Standard Abweichung / Max / Min		
		Test 1	Test 2	Test 3
H ₂	[%]	17.60 / 1.43 / 21.08 / 15.31	16.68 / 1.02 / 20.19 / 14.09	19.65 / 1.78 / 23.20 / 16.39
CO	[%]	5.47 / 1.41 / 7.47 / 2.71	6.28 / 0.49 / 8.21 / 4.01	6.82 / 0.40 / 8.22 / 5.96
CH ₄	[%]	2.49 / 0.40 / 3.10 / 1.46	2.73 / 0.15 / 3.58 / 1.92	2.89 / 0.16 / 3.45 / 2.55
CO ₂	[%]	9.37 / 0.79 / 12.22 / 8.34	8.93 / 0.62 / 10.90 / 7.78	9.86 / 0.72 / 11.34 / 8.24
N ₂	[%]	3.66 / 0.51 / 5.29 / 2.25	4.85 / 0.49 / 6.87 / 0.19	3.65 / 0.32 / 4.90 / 2.87
O ₂	[%]	0.00 / 0.02 / 0.92 / 0.00	0.06 / 0.06 / 0.13 / 0.00	0.09 / 0.08 / 0.79 / 0.04
H ₂ O	[%]	61.41	60.53 / 1.86 / 68.01 / 51.34	57.03 / 1.93 / 61.01 / 53.31
Teerbeladung	[mg/Nm ³]	ca. 3000	ca. 3000	ca. 3000
Partikel	[mg/Nm ³]	0	0	0
H ₂ S	[ppm]	0	0	0
Alkalis	[ppm]	0	0	0
Schwermetalle	[ppm]	0	0	0

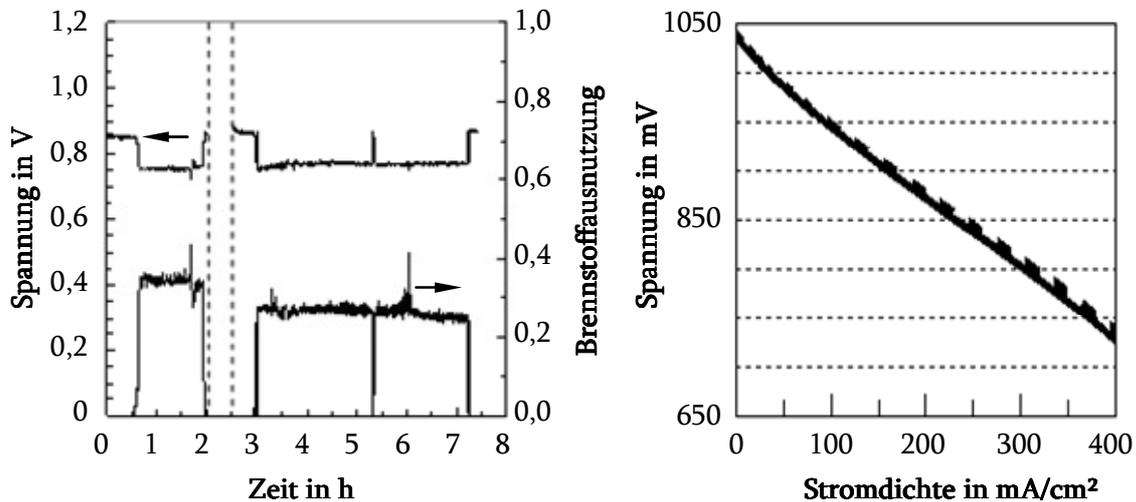


Bild 73: Spannung und Brennstoffausnutzung während des Versuchs 2 und 3, Strom-Spannungskennlinien vor und nach den Versuchen 2 und 3 der planaren Zelle am BIOHPR

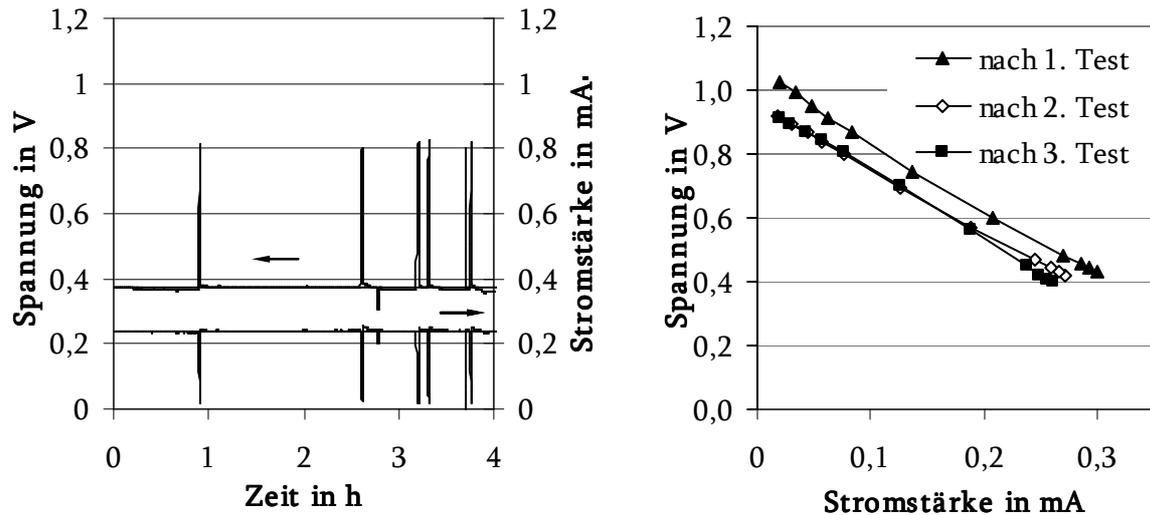


Bild 74: Spannung und Strom während des Versuchs 3 und Strom-Spannungskennlinien vor und nach den Versuchen der tubularen Zelle am BIOHPR

Die Gas- und Teerkonzentration nach den Brennstoffzellen konnte nicht analysiert werden. Daher ist nicht geklärt, ob die Teere in der Brennstoffzelle umgesetzt wurden. Würden die Teere reformiert werden, so würden sie ca. 1% des Energiegehalts des Brenngases stellen, zusätzlich zu den 3% CH_4 , die ca. 19% des Brenngases stellen. Ein Indiz ist somit die unter biogenem Gas gemessene Leerlaufspannung, auf die in Kapitel 7.5.1 näher eingegangen wird. Trotz des relativ hohen Anteils der Kohlenwasserstoffe am Brenngas würde auch im Falle eines Blockierens der Reformierung der Kohlenwasserstoffe die Brennstoffausnutzung nicht über 40% steigen und somit keine Gefahr für die Brennstoffzelle darstellen.

7.4 Versuche am ZWSV der TU Delft

Am ZWSV (zirkulierenden Wirbelschichtvergaser) der TUD wurden insgesamt 2 Versuche je Brennstoffzelle mit biogenem Gas durchgeführt, wovon der zweite Versuch für beide Zellen und der erste Versuch für die planare Zelle wegen eines technischen Problems am Vergaser für mehrere Stunden unterbrochen werden musste. Im tubularen Teststand wurde für den ersten Versuch eine Brennstoffzelle verwendet und für den zweiten Versuch eine weitere. Im planaren Teststand wurde während der gesamten Zeit die gleiche Brennstoffzelle betrieben. In den Zeiträumen zwischen den Versuchen mit biogenem Gas wurde die Brennstoffzelle mit einem befeuchteten Wasserstoff-Stickstoffgemisch beschickt. Die Versuche mit biogenem Gas dauerten für die tubulare

Zelle ca. 5 und 7 Stunden mit voller Teerbelastung und für die planare 2 Stunden ohne und 1 Stunde mit voller Teerbelastung am ersten Versuchstag und ca. 7 Stunden mit voller Teerbelastung am zweiten Versuchstag. Die Brennstoffzellentemperatur betrug durchschnittlich 850°C für beide Zellen. Für die planare Zelle wurde unter Last eine Brennstoffausnutzung von ca. 23% bei konstanten 1300 A/m² gewählt, für die tubulare Zelle ist die Brennstoffausnutzung geringer als 2% bei konstanter Last und somit variierender Spannung und Stromstärke. Die planare Zelle erreichte einen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 14%.

Die durchschnittlichen Gaszusammensetzungen nach der Gasreinigungsstrecke während der Versuche mit biogenem Gas sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Gaszusammensetzungen während der Tests TUD vor Eintritt in die Brennstoffzellen

Produktgaszusammensetzung am Eingang der SOFCs		Durchschnitt / Standard Abweichung / Max / Min			
		Test 1 planare SOFC Reformer an	Test 1 planare SOFC Reformer aus	Test 1 tubulare SOFC	Test 2 tubulare und planare SOFC
H ₂	[%]	23.93 / 1.37 / 27.62 / 20.50	4.03 / 0.13 / 4.30 / 3.37	6.89 / 0.46 / 8.14 / 5.86	4.09 / 0.36 / 5.00 / 3.35
CO	[%]	2.55 / 0.12 / 2.90 / 2.16	7.48 / 0.31 / 8.31 / 6.20	8.08 / 0.30 / 9.03 / 7.13	8.03 / 0.34 / 9.23 / 6.94
CO ₂	[%]	13.82 / 0.64 / 15.69 / 12.14	5.01 / 0.14 / 5.39 / 4.23	7.76 / 0.53 / 9.24 / 6.80	5.38 / 0.35 / 6.35 / 4.63
CH ₄	[%]	0.26 / 0.08 / 0.39 / 0.15	1.97 / 0.09 / 2.16 / 1.69	2.70 / 0.17 / 3.11 / 2.28	2.02 / 0.10 / 2.28 / 1.67
O ₂	[%]	0 / 0.02 / 0.23 / 0	0 / 0 / 0 / 0	0.07 / 0.02 / 0.09 / 0.02	0 / 0.01 / 0.12 / 0
N ₂	[%]	5.29 / 0.66 / 7.68 / 2.90	8.45 / 0.30 / 9.28 / 6.33	7.51 / 0.67 / 8.95 / 5.64	7.36 / 1.19 / 10.89 / 3.65
H ₂ O	[%]	54.15 / 2.30 / 60.55 / 48.72	73.07 / 0.75 / 77.43 / 71.31	66.99 / 1.91 / 70.95 / 63.36	73.12 / 1.30 / 76.44 / 69.14
Teerbelastung	[mg/Nm ³]	94.71	~ 10441	Nicht gemessen	~ 10441
Partikel	[mg/Nm ³]	0	0	0	0
H ₂ S	[ppm]	0 / 0.09 / 0.23 / 0	0.09 / 0.08 / 0.32 / 0	Nicht gemessen	0.40 / 0.28 / 1.22 / 0.04
Alkalis	[ppm]	0	0	0	0
Schwermetalle	[ppm]	0	0	0	0

Der Wasserdampfgehalt wurde gravimetrisch und mittels eines Feuchtesensors bestimmt. Die Teerbelastung wurde mit Hilfe von SPA Messungen, Teerprotokoll und GC-Messungen der Teerprotokolle ermittelt. Vier GC Messungen der Teerprotokolle ergaben einen durchschnittlichen Teergehalt von 40 g/Nm³, während sowohl alle vier Teerprotokolle als auch alle 13 SPA Messungen einen Teergehalt von 10-15 g/Nm³ aufwiesen. Die

Schwefelmessung mittels eines Multicolors ergab einen sehr geringen Schwefelgehalt ($\text{H}_2\text{S} < 0,2 \text{ ppm}$) für den ersten Versuch und einen Schwefeldurchbruch für die letzten beiden Stunden des zweiten Versuchs aufgrund des hohen Wasserdampfgehalts (Bild 75). Denn wird der Wasserdampfgehalt im Brenngas zu hoch, verschiebt sich das chemische Gleichgewicht im Aluminiumoxidschwefelfilter von der Schwefelbindung in Richtung Schwefelfreisetzung. Das Spülen des Katalysators mit stark wasserdampfhaltigen Gasen wird z.B. auch zur Regeneration des Katalysators eingesetzt.

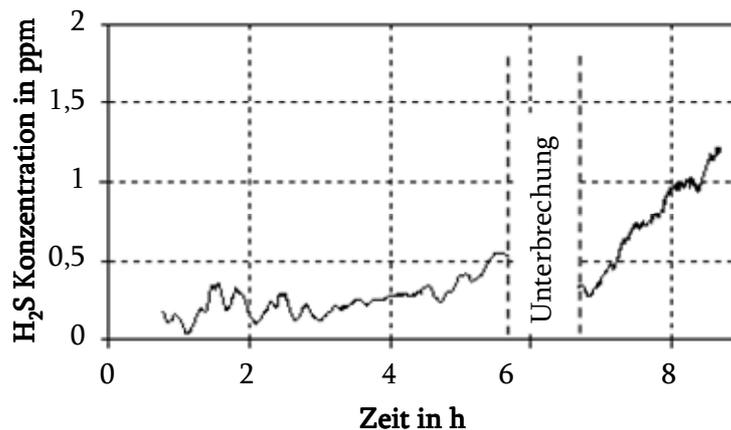


Bild 75: Schwefeldurchbruch während des zweiten Versuchs am WSV TUD

Während der Tests konnte für die planare Zelle keine Degradation festgestellt werden (siehe Bild 76). Auch der Vergleich der Strom-Spannungskennlinien mit Referenzgas bestehend aus Wasserstoff und Stickstoff vor und nach den Tests ließ bei der planaren Zelle nicht auf eine Degradation schließen. Bei der tubularen Zelle konnte während des Betriebs keine Aussage über das Degradationsverhalten besonders während des Schwefeldurchbruchs gemacht werden. Der Vergleich der Strom-Spannungslinien lässt eine Degradation erkennen. Es ist kein Unterschied in der Leerlaufspannung zu erkennen (Bild 77), da diese Zelle bereits vorher mit biogenem Gas betrieben worden war. Die zu erwartende Änderung in der Leerlaufspannung wurde bereits nach dem ersten Versuch beobachtet. Die tubulare Zelle weist jedoch im Gegensatz zur planaren Zelle eine Änderung in der Steigung der Strom-Spannung-Kennlinie auf, was auf Degradation hinweist. Diese ist wahrscheinlich auf den Schwefeldurchbruch zurückzuführen.

Die Gas- und Teerkonzentration nach den Brennstoffzellen konnte nicht analysiert werden und daher ist nicht geklärt, ob die Teere in der Brennstoffzelle umgesetzt wurden. Würden die Teere reformiert werden, so würden sie ca. 10% des Energiegehalts des Brenngases stellen, zusätzlich zu den 5,3% CH_4 , die ca. 34% des Brenngases stellen. Ein Indiz ist somit die unter biogenem Gas gemessene Leerlaufspannung, auf die in Kapitel

7.5.1 näher eingegangen wird. Trotz dieses hohen Anteils der Kohlenwasserstoffe im Brenngas würde auch im Falle eines Blockierens der Reformierung der Kohlenwasserstoffe die Brennstoffausnutzung bei genannten Betriebsbedingungen nicht über 45% steigen und somit keine Gefahr für die Brennstoffzelle darstellen.

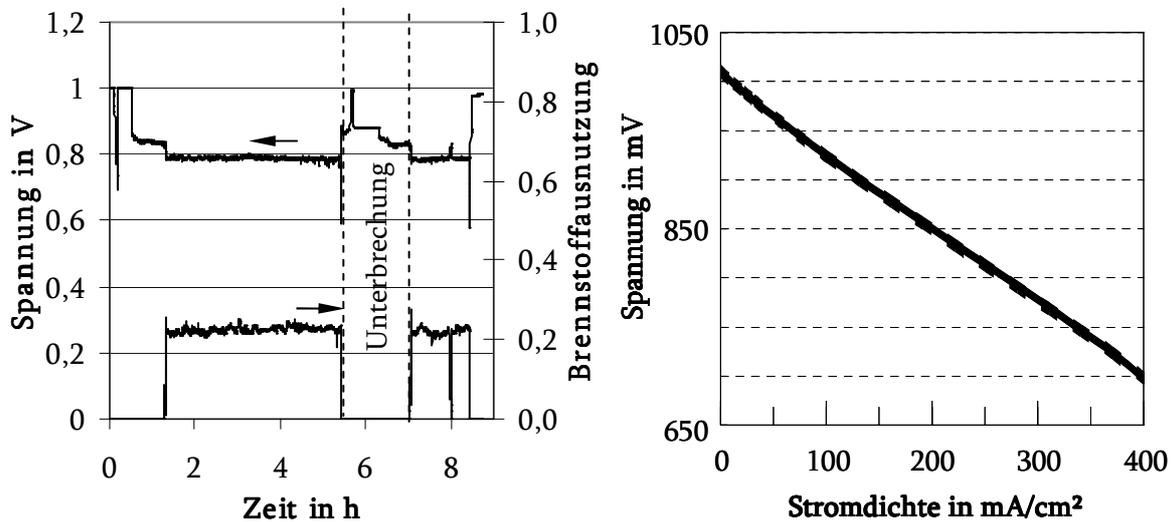


Bild 76: Spannung und Brennstoffausnutzung während des zweiten Versuchs und Strom-Spannungskennlinien vor und nach dem zweiten Versuch der planaren Zelle am WSV der TUD

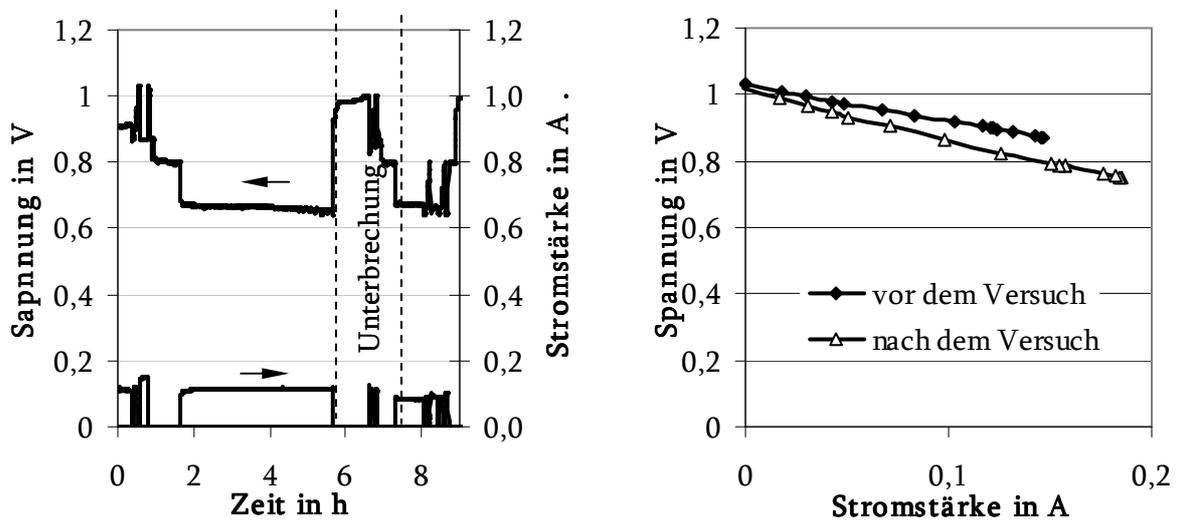


Bild 77: Spannung und Brennstoffausnutzung während des zweiten Versuchs und Strom-Spannungskennlinien vor und nach dem zweiten Versuch der tubularen Zelle am WSV der TUD

7.5 Diskussion der Ergebnisse der Versuchreihe an realen Vergasern

7.5.1 Leerlaufspannung

Zur Untersuchung der Teerumsetzung an SOFC Brennstoffzellen an den vier verschiedenen Vergasern konnten die Leerlaufspannungen der planaren Zelle der Versuche am BioHPR der TUM und am WS Vergaser der TUD ausgewertet werden. Am Vergaser der TUG waren die Teer- und Methankonzentrationen so gering, dass die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe keine signifikanten Änderungen in der Leerlaufspannung bewirkt hätte und damit nicht nachgewiesen werden konnte. Allerdings konnte die Leerlaufspannung am Vergaser der TUG herangezogen werden, um die Auswirkungen der Leckage auf die Leerlaufspannung bei vollständiger Umsetzung von Methan und Teeren abschätzen zu können. Am VIKING Vergaser der DTU wurden keine Leerlaufspannung unter biogenem Gas gemessen.

Für die Vergaser der TUM und der TUD werden die berechneten Leerlaufspannungen mit den gemessenen Leerlaufspannungen der planaren Zelle verglichen. Zum einen werden Messungen bei Betrieb mit befeuchtetem Wasserstoff-/Stickstoffgemisch betrachtet, zum anderen Messungen bei Betrieb mit biogenem Gas aus den Vergasern. Zur Berechnung der zu erwartenden Leerlaufspannung werden vier verschiedene Fälle unterschieden:

- Kohlenwasserstoffe, inklusive Methan, werden nicht umgesetzt.
- Methan wird nicht reformiert, Teere jedoch schon
- Methan wird reformiert, Teere jedoch nicht.
- Methan und alle Teere werden reformiert.

Da die genaue Teerzusammensetzung nicht bekannt ist, kann nicht näher auf die einzelnen Teerbestandteile eingegangen werden. Die Steigerung der Leerlaufspannung aufgrund von reformierten Teeren ist jedoch unabhängig davon, welche Teere im Gas vorliegen, da die Steigerung der Leerlaufspannung proportional zur Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im Teer ist. Die Masse der Teere wurde anhand des Teerprotokolls ermittelt.

Es wird für die jeweilige gemessene Gaszusammensetzung die berechnete Leerlaufspannung gegenüber der gemessenen Leerlaufspannung aufgetragen (siehe auch Bild 78 bis Bild 81). Die diagonale, dicke Linie entspricht dem Idealfall, dass Messung und Berechnung übereinstimmen. Jedoch lassen sich aufgrund von Leckagen Unterschiede zwischen berechneter und gemessener Leerlaufspannung beobachten. Beim Betrieb der SOFC mit einem befeuchteten Wasserstoff-/Stickstoffgemisch ist ein Unterschied von ca. 45 mV

zwischen gemessener und berechneter Leerlaufspannung zu erkennen. Dieser Unterschied ist durch das ungedichtete Design des Teststandes bedingt. Anoden- und Kathodengas treffen am Brennstoffzellenrand aufeinander und reagieren im Ofenraum zu Wasserdampf. Je nach Gasfluss kann Gas aus dem Kathoden- in den Anodenraum, bzw. Gas aus dem Anoden- in den Kathodenraum diffundieren und die Leerlaufspannung herabsetzen. Die Linie, auf der gemessene und berechnete Leerlaufspannungen übereinstimmen, verschiebt sich aufgrund der Leckage also nach links und ist für den Wasserstoff/Stickstofffall gestrichpunktet dargestellt.

Die beobachtete Abweichung des gemessenen Werts vom theoretisch ermittelten wird jedoch umso kleiner, je größer der Wasserdampfgehalt im Brenngas ist, da ein konstantes Leck einen geringeren Einfluss auf die Nernst'sche Spannung eines Gasgemischs mit großem Wasserdampfanteil hat als auf ein Gasgemisch mit geringem Wasserdampfgehalt. Durch Auswertung des ersten Versuchs am Vergaser der TU Graz und des ersten Versuchs am Vergaser der TU Delft konnte der Spannungsabfall bei Betrieb mit biogenem Gas aufgrund der Leckage auf ca. 25 mV beziffert werden. Während dieser Versuche war der Reformier der Gasreinigungsstrecke in Betrieb und daher erreichten alle Teere und Methan die Zelle in bereits reformiertem Zustand. Es kann also gefolgert werden, dass getroffene Annahmen bzgl. Teer- und Methanreformierung nur dann korrekt sein können, wenn die berechneten Spannungen auf der um den Einfluss der Leckage verschobenen Linie, auf der gemessene und berechnete Leerlaufspannungen übereinstimmen, liegen. Diese Linie ist in Bild 78 bis Bild 81 gepunktet dargestellt.

In Bild 78 sind die gemessenen gegenüber den berechneten Spannungen am ersten Versuchstag am Vergaser der TU Delft aufgetragen. Die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Leerlaufspannungen unter Wasserstoff-/Stickstoff-/Wasserdampfgemisch betragen zwischen 43 und 55 mV. Diese Differenz kann auf die Leckage aufgrund des offenen Designs zurückgeführt werden. Sie ist von Temperatur und Gasfluss abhängig, die jedoch während aller Versuche in etwa gleich blieben. Während des ersten Versuchs wurde das biogene Vergasergas zuerst im Reformier der Gasreinigungseinheit reformiert, bevor es in die Brennstoffzelle eingeleitet wurde. Die Reformierung war fast vollständig und es blieben nur geringe Mengen Methan von unter 1% im Gas zurück (vergleiche auch Tabelle 12). Anhand dieses Versuches können die zu erwartenden Leerlaufspannungen bei vollständigem Umsatz von Methan und Teeren ermittelt werden. Sie müssen auf der in Bild 78 gestrichelten Linie liegen. Im Anschluss wurde der Reformier der Gasreinigungseinheit gebypassst und Methan und Teere lagen bei Brennstoffzelleneintritt im unreformierten Zustand im Gas vor. Ihr Anteil lag bei ca. 2% Methan und 10 g/Nm³ Teere. In Bild 78 ist zu erkennen, dass die berechneten Werte für die Annahme, dass Methan nicht reformiert wird, weit weg von der gestrichelten Linie liegen, während für den Fall, dass

Methan oder Methan und Teere reformiert werden, Werte berechnet werden, die relativ gut mit der gestrichelten Linie übereinstimmen. Die Werte für den Fall, dass Methan umgesetzt wird und Teere nicht, liegen leicht unter den zu erwartenden, die Werte für den Fall, dass sowohl Methan als auch Teere umgesetzt werden, liegen leicht über den zu erwartenden. Eine wahrscheinliche Erklärung ist, dass ein beträchtlicher Teil der Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden, jedoch nicht alle.

In Bild 79 ist die gemessene gegenüber der berechneten Spannung am zweiten Versuchstag am Vergaser der TU Delft aufgetragen. Wie bereits für den ersten Versuchstag ist die Leerlaufspannung für den Betrieb unter Wasserstoff-/Stickstoff-/Wasserdampfgemisch aufgetragen. Auch hier ergibt sich ca. die gleiche Differenz zwischen gemessener und berechneter Leerlaufspannung aufgrund der vorliegenden Leckage. Trägt man nun die berechneten Leerlaufspannungen in Abhängigkeit der gemessenen Gaszusammensetzung für die oben erwähnten vier Fälle auf, so liegen die berechneten Leerlaufspannungen für den Fall, dass Methan nicht reformiert wird, weit unterhalb der zu erwartenden. Die berechneten Leerlaufspannungen für den Fall, dass Methan reformiert wird, liegen in großen Teilen auf der gestrichelten Linie und die berechneten Leerlaufspannungen für den Fall, dass außer Methan auch Teere reformiert werden, liegen oberhalb der gestrichelten Linie. Eine wahrscheinliche Erklärung ist auch hier, dass ein beträchtlicher Teil der Kohlenwasserstoffe umgesetzt wird, jedoch nicht alle. Die etwas schlechtere Umsetzung der Kohlenwasserstoffe während des zweiten Versuchs gegenüber dem ersten könnte auf den Schwefeldurchbruch zurückzuführen sein, der die Reformierung der Kohlenwasserstoffe am Nickel behindert.

In Bild 80 und Bild 81 sind die gemessenen gegenüber den berechneten Spannungen am zweiten und dritten Versuchstag am BioHPR der TUM aufgetragen. Der erste Versuchstag am BioHPR konnte aufgrund eines Defekts des Feuchtesensors nicht ausgewertet werden. Bei beiden ausgewerteten Versuchstagen wurde die gleiche Zelle verwendet. Wie bereits für die Versuche an der TU Delft ist die Leerlaufspannung für den Betrieb unter Wasserstoff-/Stickstoff-/Wasserdampfgemisch aufgetragen und unterscheidet sich vom Idealfall aufgrund der Leckage im Brennstoffzellenteststand. Während aller Versuche an der TUM wurde der Reformer der Gasreinigungseinheit gebypassed und Methan und Teere lagen bei Brennstoffzelleneintritt in unreformiertem Zustand im Gas vor. Ihr Anteil lag bei ca. 3% Methan und 3 g/Nm³ Teeren. Wegen der geringeren Teermenge im Gas unterscheiden sich am BioHPR die Leerlaufspannungen weniger, wenn Teere umgesetzt oder nicht umgesetzt werden.

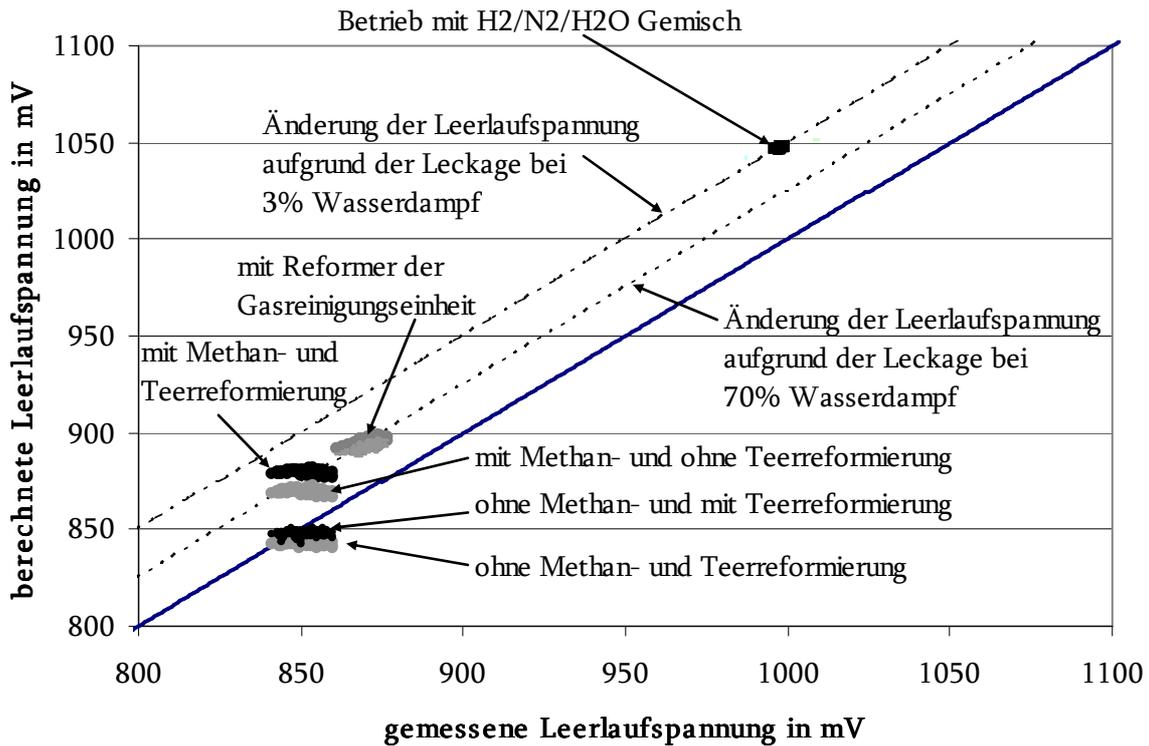


Bild 78: Gemessene Spannung gegenüber berechneter Spannung während des ersten Versuchs an der TUD

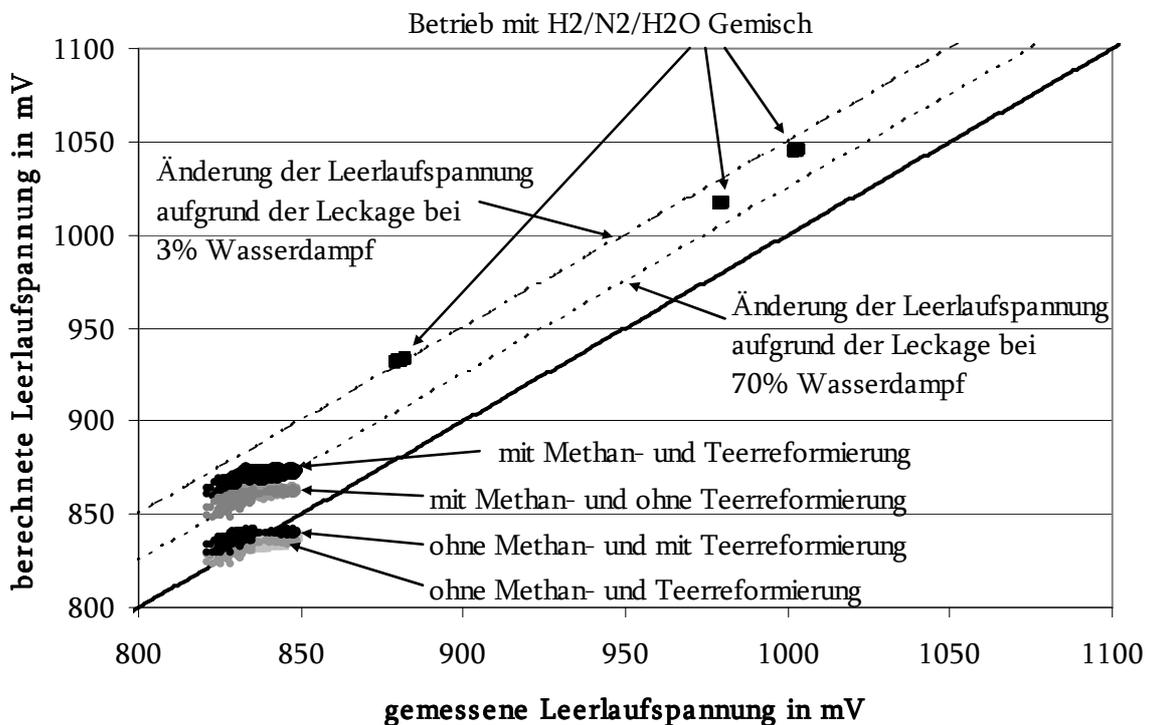


Bild 79: Gemessene Spannung gegenüber berechneter Spannung während des zweiten Versuchs an der TUD

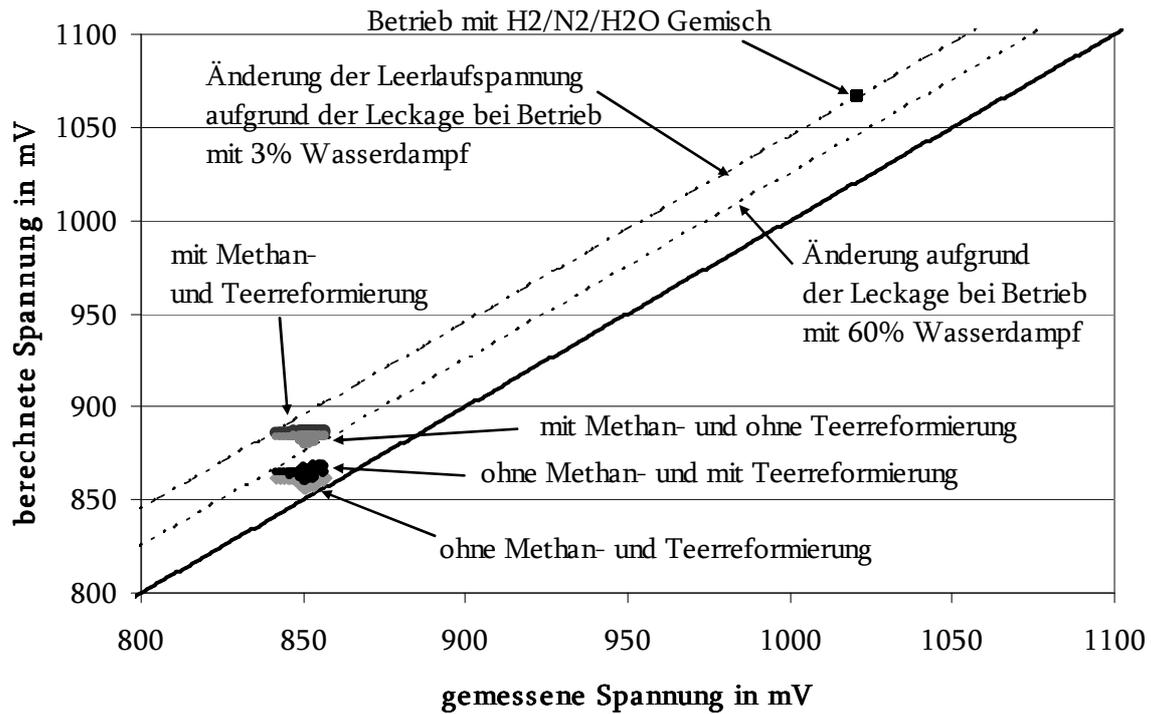


Bild 80: Gemessene Spannung gegenüber berechneter Spannung während des zweiten Versuchs am BioHPR

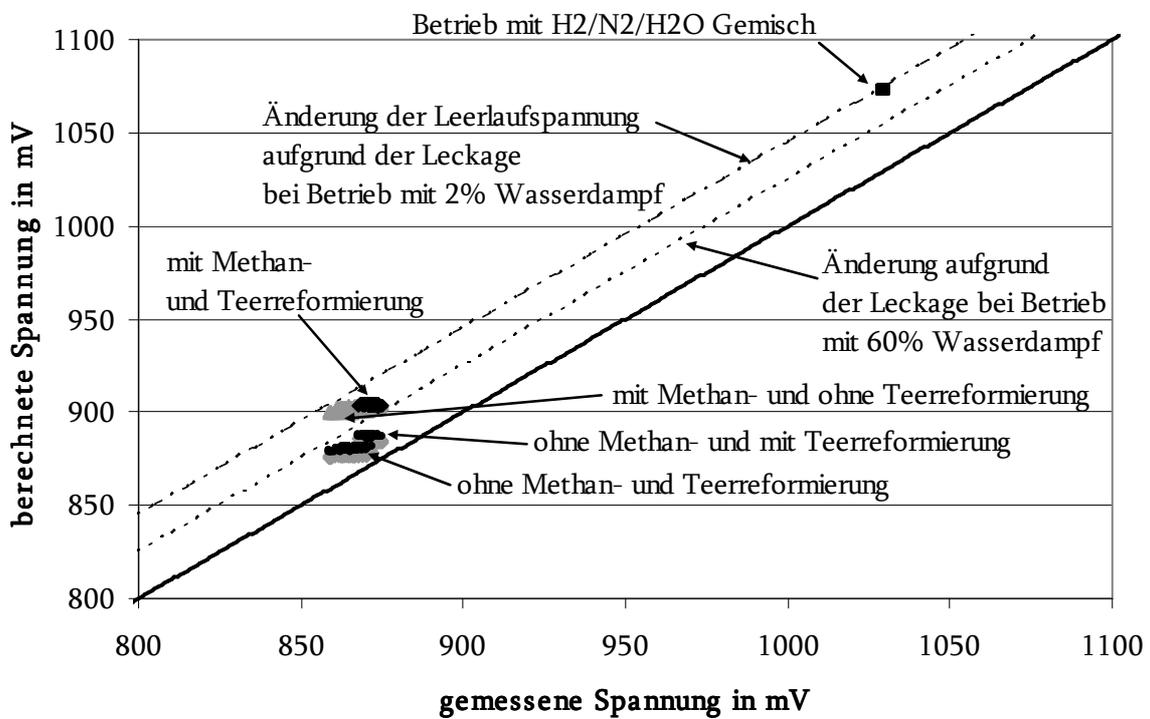


Bild 81: Gemessene Spannung gegenüber berechneter Spannung während des dritten Versuchs am BioHPR

Da sich die Leckage sowohl für die Versuche am Vergaser der TUD als auch für die Versuche am Vergaser der TUG in gleicher Weise auf die Leerlaufspannung ausgewirkt hat, kann davon ausgegangen werden, dass die Verschiebung der Leerlaufspannung auch für die Versuche am BioHPR die gleiche sein wird wie in den Versuchen zuvor. Obwohl sich z.B. die Wasserdampfgehalte während der Versuche am Vergaser der TUD und am Vergaser der TUG unterscheiden, sind sie bereits so hoch, dass eine Leckage eine sehr ähnliche Auswirkung auf die Leerlaufspannung hat. Für die Versuche am BioHPR und an der TUD unterscheidet sich die Änderung der Leerlaufspannung aufgrund der Leckage laut Berechnungen nur um ca. 1 mV.

Sowohl in Bild 80 als auch in Bild 81 ist zu erkennen, dass für den Fall, dass kein Methan in der Brennstoffzelle umgesetzt wird, die berechneten Leerlaufspannungen deutlich unter den unter Berücksichtigung der Leckage zu erwartenden liegt. Für den Fall, dass Methan und Teere komplett in der Zelle umgesetzt werden, liegen die berechneten Leerlaufspannungen über den gemessenen. Wie bereits am WSV der TU Delft liegt auch hier die Erklärung nahe, dass wahrscheinlich ein großer Teil der Kohlenwasserstoffe reformiert wird, jedoch nicht alle. Da jedoch keine Messungen mit vorreformiertem Gas durchgeführt wurden, kann dies nicht mit Sicherheit gesagt werden, da der Unterschied in den Bereich der Messungenauigkeit fällt.

7.5.2 Degradation

Um Aussagen über die Reformierung von Kohlenwasserstoffen während der Versuche machen zu können, sollen ebenfalls die Beobachtungen zur Degradation der planaren Brennstoffzellen herangezogen werden. Während der Versuche an den Vergasern konnte – bis auf den Versuch mit hoher Brennstoffausnutzung am Vergaser der TU Graz – keine Degradation festgestellt werden. Degradationsmechanismen für Elektrolyt und Kathode sollen an dieser Stelle nicht betrachtet werden. Die relativ niedrige Temperatur der Brennstoffzellen von 850°C lässt eine Degradation aufgrund von Entmischung des Elektrolyten als wenig wahrscheinlich erscheinen. Eine Degradation der Kathode aufgrund von Chromvergiftung kann zumindest für die planare Zelle aufgrund der keramischen, inerten Umgebung ausgeschlossen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die einzelnen Degradationsmechanismen, die für die Anode in Frage kämen, unterschiedlich schnell vorschreiten. Mit Hilfe dieser Information lassen sich einige Degradationsmechanismen ausschließen, während über andere keine Aussage getroffen werden kann.

Nickelaustrag

Bei den untersuchten Gaszusammensetzungen der Vergaser mit ihren hohen Wasserdampfgehalten wird mehr Nickel ausgetragen als bei mit 3% befeuchtetem Wasserstoff (siehe auch Kapitel 3.6.4). Vergleicht man den in [Stüb02] untersuchten Fall von 50% H₂/50% H₂O mit den vorliegenden Gaszusammensetzungen, so lassen sich insbesondere für die dominierende flüchtige Spezies Ni(OH)₂ keine Unterschiede bei den für das Abgas berechneten Gleichgewichtszuständen feststellen (Bild 82). Auch für die Spezies NiH (g) und Ni (g) sind keine nennenswerten Unterschiede zu erkennen. Beim Betrieb mit biogenem Gas kann sich im Gegensatz zum Betrieb mit reinem Wasserstoff auch eine Ni(CO)₄ Verbindung bilden, die ebenfalls flüchtig ist. Da ihre Konzentration im GGW jedoch 6 Größenordnungen unterhalb der für eine Degradation relevanten Nickelhydroxidverbindung liegt, ist sie für die genannten Versuche nicht relevant (Bild 82).

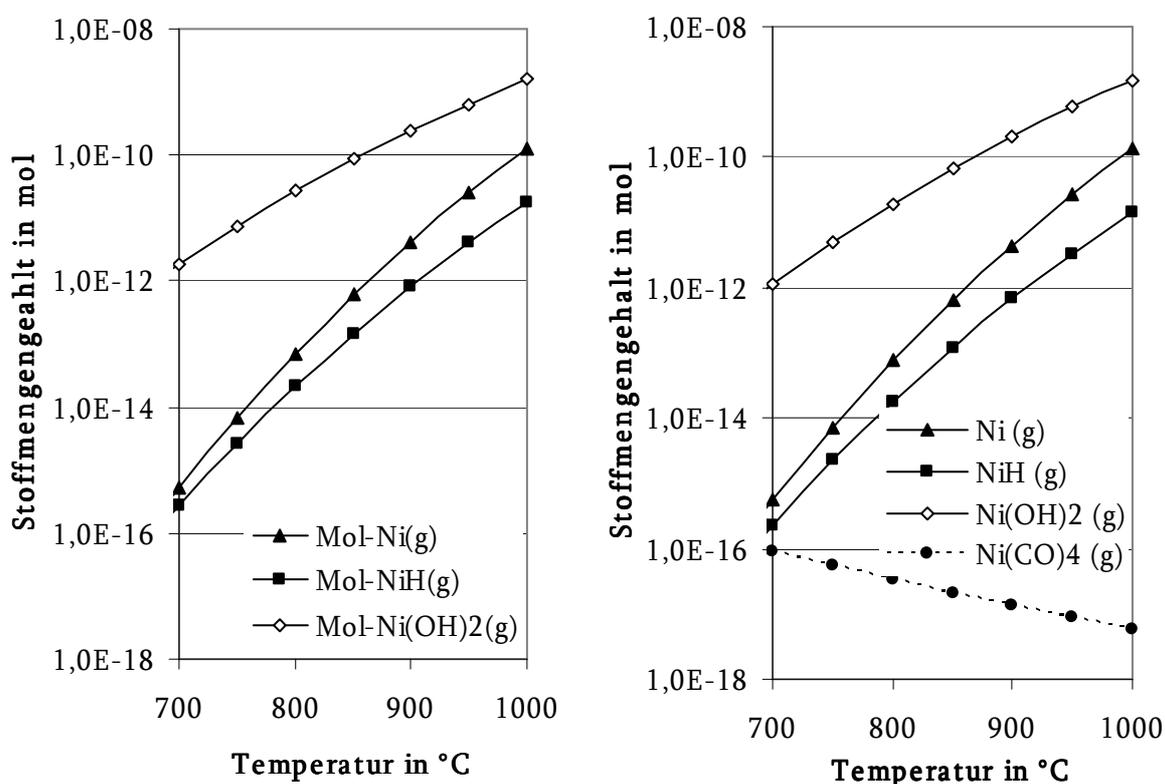


Bild 82: Nickelaustrag durch flüchtige Nickelverbindungen bei 50% H₂ und 50% H₂O (links) und bei biogenem Gas (13% CO, 13% CO₂, 40% H₂O, 21% H₂, 3% CH₄, 10% N₂) (rechts)

Berechnet man den möglichen Nickelaustrag während der Tests, so werden theoretisch weniger als 0,001% des in der Anode vorhandenen Nickels aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts ausgetragen. Laut [Stüb02] liegen die realen Austragsraten bei den beobachteten Versuchsbedingungen ohnehin nochmals zwei Größenordnungen niedriger

als die theoretisch ermittelten. Insofern ist bei der kurzen Dauer der einzelnen Versuche keine Degradation aufgrund von Nickelaustrag zu erwarten.

Nickelaustrag kann jedoch nicht generell als möglicher Degradationsmechanismus von SOFCs bei Beaufschlagung mit biogenem Gas ausgeschlossen werden. Insbesondere für einen Langzeitbetrieb von SOFCs mit Holzvergasern sollte dieser Mechanismus noch näher untersucht werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Versuche kann Nickelaustrag jedoch als bedeutender Degradationsmechanismus ausgeschlossen werden.

Nickelsintern

Nickelsintern wird ebenso wie Nickelaustrag von hohen Wasserdampfgehalten begünstigt. Ein hoher Wasserdampfgehalt im Gas gepaart mit einer hohen Stromdichte vergrößert das Risiko, dass lokal so hohe Wasserdampfkonzentrationen erreicht werden, dass Nickel oxidieren kann. Die lokale und temporäre Oxidation von Nickel beschleunigt das Sintern der Nickelpartikel, wie bereits in Kapitel 3.6.3 berichtet.

Laut [Müll04] ist bei den vorliegenden Gaszusammensetzungen und Brennstoffausnutzungsgraden keine Degradation aufgrund von Nickelsintern innerhalb der kurzen Versuchsdauer zu erwarten. Dies gilt auch für den längsten Versuch von 170 Stunden. Der einzige Versuch, bei dem Gaszusammensetzungen und Brennstoffausnutzungsgrade Degradation aufgrund von Nickelsintern erwarten ließen, ist der dritte Versuch von Graz. Bei diesem Versuch wurden an der Anode ein Wasserdampfgehalt von 41% und ein Brennstoffzellenausnutzungsgrad von 70% erreicht. Laut [Müll04] müsste bei genannten Versuchsbedingungen 1% Degradation aufgrund von Nickelsintern innerhalb von 20 Stunden zu beobachten sein. Für den genannten Versuch wurde jedoch eine Degradationsrate von ca. 6% in 20 Stunden beobachtet. Außerdem ist laut [Hofm08] auf den REM Bildern der dritten Zelle, die an der TUG getestet wurde, kein Unterschied in der Partikelgröße der Nickelpartikel gegenüber den anderen Versuchen festzustellen. Es liegt also nahe, dass ein anderer Degradationsmechanismus für die beobachtete Degradation verantwortlich ist.

Kohlenstoffablagerung

Zur Zeit wird angenommen, dass sich an der Anode das Gasgleichgewicht einstellt und folglich die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff mittels Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung errechnet werden kann [Saul07]. Während aller Versuche wurden Kohlenstoffablagerungen jedoch thermodynamisch nicht begünstigt.

Diese Methode vernachlässigt allerdings Eigenschaften der Anode wie Materialzusammensetzung, Porengröße, etc., die eventuell auch einen Einfluss auf die Kohlenstoffablagerungsrate haben. Laut [Atki04] können Kohlenstoffablagerungen auch dann entstehen,

wenn sie nicht thermodynamisch vorausgesagt werden. Dies ist vor allem Dingen dann der Fall, wenn höhere Kohlenwasserstoffe im Gas anwesend sind, da in diesem Fall die Kohlenwasserstoffablagerung am Nickel schneller von statten geht, als die Kohlenstoffabtragung vom Nickel durch Reformierung.

Da jedoch die Degradation aufgrund von Kohlenstoffablagerung sehr schnell zu beobachten ist [Finn98] [Mads05] und außerdem mittels REM Analysen keine Kohlenstoffablagerungen nachgewiesen werden konnten, kann dieser Degradationsmechanismus ebenfalls ausgeschlossen werden.

Nickeloxidation

Durch Nickeloxidation verliert die Anode ihre elektrische Leitfähigkeit und die katalytische Aktivität der Anode nimmt drastisch ab. Zudem führt die Vergrößerung der Nickelpartikel durch Oxidation zu mechanischen Spannungen, die zu Rissen innerhalb der Anode führen kann. Bei der Nickeloxidation handelt es sich also um einen Degradationsmechanismus, der sofort anhand der Brennstoffzellenleistung sichtbar wird [Ouwe08]. Er kann somit für alle Versuche, bei denen keine Degradation beobachtet wurde, ausgeschlossen werden. Bei dem dritten Versuch in Graz wiederum erscheint Nickeloxidation als die wahrscheinlichste Ursache für die beobachtete Zelldegradation. Zum einen spricht die Schnelligkeit der einsetzenden Leistungsabnahme dafür, zum anderen die beobachteten Gaszusammensetzungen und die optischen und mikroskopischen Analysen der Zelle: Der gewählte Betriebspunkt am dritten Versuchtag liegt zeitweise unterhalb der in Bild 31 eingetragenen Grenzlinie zwischen oxidfreier und oxidierender Gaszusammensetzung. Außerdem konnte am äußeren Rand der Zelle ein Ablösen der Anode festgestellt werden. Mikroskopieaufnahmen bestätigten das vollständige Ablösen der Anode im Randbereich [Hofm08].

Dennoch erscheint der relativ kurze Zeitraum von nur einigen Sekunden, in der die Zelle mit einer kritischen Brennstoffausnutzung betrieben wurde, als zu kurz, um zu solch extremem Versagen der Zelle zu führen. Wahrscheinlicher wird ein Versagen aufgrund von Nickeloxidation, falls die Methanreformierung durch die Anwesenheit von Teeren zumindest teilweise blockiert worden ist.

Die kritische Nernst'sche Spannung, ab der Nickel oxidiert wird, kann mit Hilfe des Sauerstoffpartialdrucks der Nickeloxidationsgleichung im Gleichgewicht berechnet werden.

Wegen $\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$ ist die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{NiO}} = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$. Die Gleichgewichtskonstante kann über $K_{\text{NiO}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right)$ berechnet werden. Durch Kombination

der beiden Gleichungen erhält man den Sauerstoffpartialdruck, oberhalb dessen der Ni-

ckel oxidiert. Setzt man diesen in Gleichung 6 ein, so erhält man die Nernst'sche Spannung, unterhalb welcher Nickel aufgrund des zu hohen Sauerstoffpartialdrucks im Anodengas oxidiert:

$$U_{N,NiO} = \frac{R \cdot T}{2n \cdot F} \ln \left[p_{O_2, \text{kath}} \cdot \left(\exp \left(- \frac{\Delta G}{R \cdot T} \right) \right)^2 \right]$$

Diese kritische Spannung

beträgt 0,7 Volt für eine Betriebstemperatur von 850°C. In Bild 83 sind für den dritten Versuchstag an der TUG die Nernst'sche Spannung für den Fall, dass Methan reformiert wird, die Nernst'sche Spannung für den Fall, dass Methan nicht reformiert wird, und die

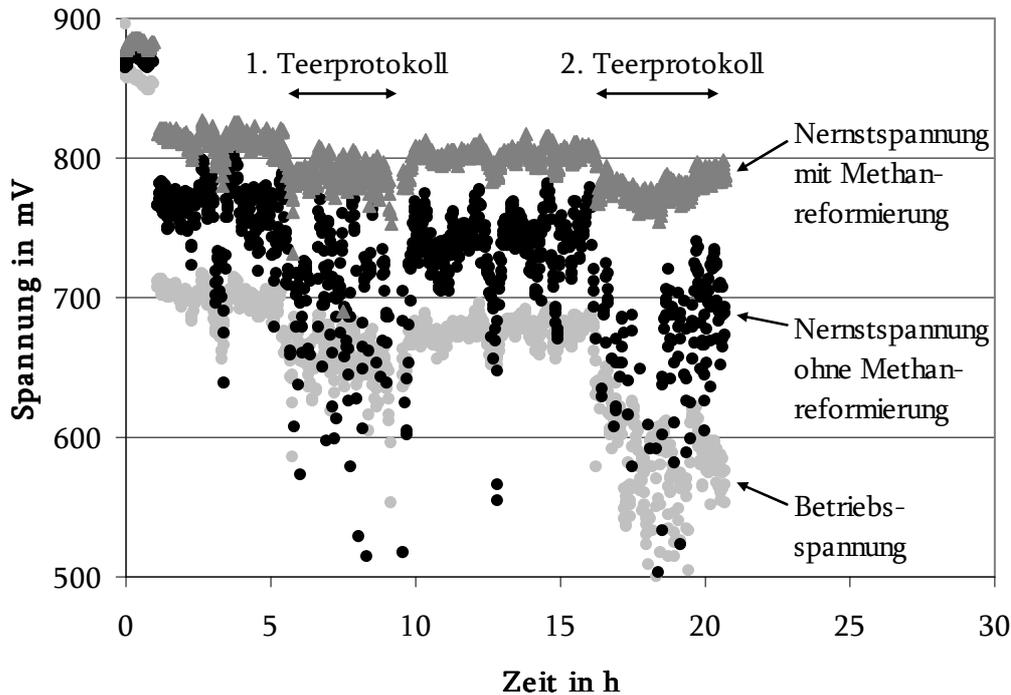


Bild 83: Vergleich der Nernstschen Spannung während des dritten Versuchs an der TUG mit und ohne Methanreformierung

Betriebsspannung der Zelle eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die Nernst'sche Spannung für den Fall, dass Methan reformiert wird, bis auf einen Messpunkt immer oberhalb der kritischen Spannung liegt. Für den Fall, dass Methan nicht reformiert wird, liegen eine bedeutend große Menge an Messpunkten unterhalb der kritischen Spannung. Eine Hemmung der Methanreformierung während des dritten Versuchs an der TUG scheint also wahrscheinlich. Die Betriebsspannung wiederum liegt fast im gesamten Bereich unterhalb von 0,7 Volt. Sie ist jedoch für die Aussage, ob Nickeloxidation stattfindet oder nicht, bedeutungslos, da sie ebenfalls Verluste aufgrund von Aktivierungsüberspannungen und ohmsche Verluste beinhaltet (Vergleiche auch hierzu Bild 25). Die Größe der Betriebsspannung kann also nicht zur Ermittlung des an der Anode anliegenden Sauerstoffpartialdrucks herangezogen werden. Da jedoch die Betriebsspannung immer kleiner oder

gleich der Nernst'schen Spannung ist, kann Nickeloxidation für alle anderen Versuche an der TUG, TUD, TUM und DTU ausgeschlossen werden, da während dieser Versuche bereits die Betriebsspannung größer als 0,7 Volt ist.

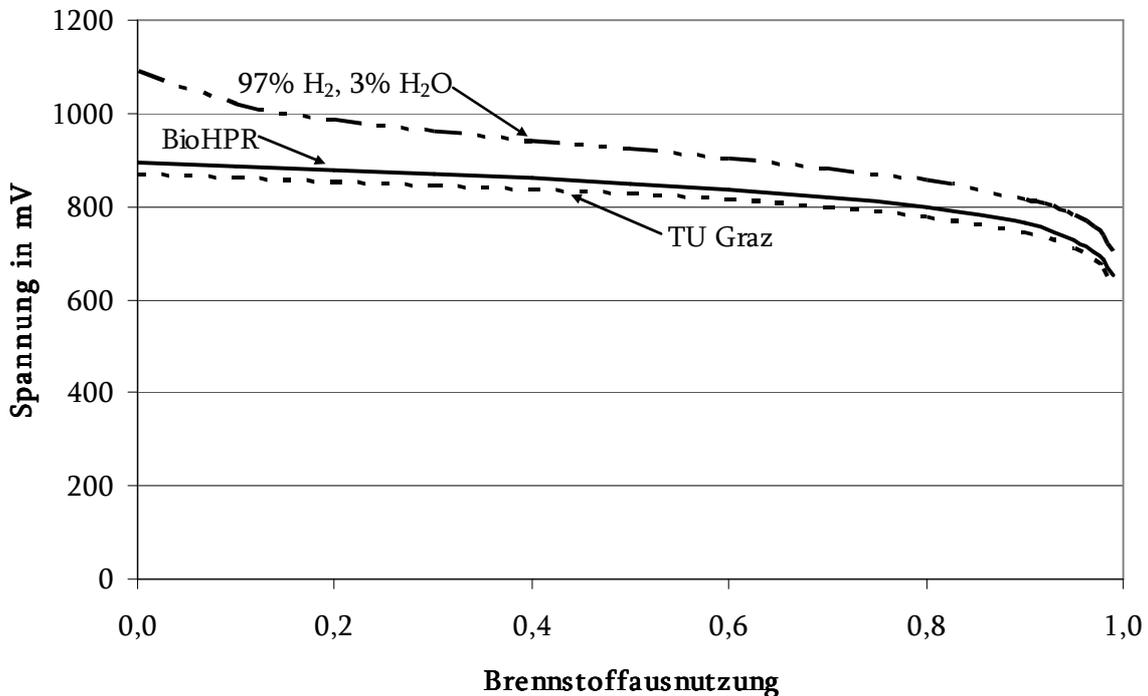


Bild 84: Nernst'sche Spannung in Abhängigkeit der Brennstoffausnutzung für Wasserstoff (97% H₂ und 3% H₂O), biogenes Gas während der Versuche am BioHPR (60% H₂O, 18% H₂, 6% CO, 9% CO₂, 3% CH₄, 4% N₂) und biogenes Gas während der Versuche an der TUG (40% H₂O, 12% H₂, 4% CO, 12% CO₂, 1% CH₄, 31% N₂)

Der Brennstoffausnutzungsgrad scheint also eine maßgebliche Größe im Rahmen der Nutzung von biogenen Gasen in SOFCs zu sein. Die Anwesenheit von Teeren alleine schädigt die Brennstoffzelle nicht. Sie blockiert jedoch die Reformierung des im Gas anwesenden Methans und führt somit zu höheren Brennstoffausnutzungsgraden, die die SOFC irreversibel schädigen können. Ohnehin ist die theoretisch mögliche Brennstoffausnutzung beim Betrieb von SOFCs mit Holzgasen aufgrund des hohen Wasserdampfgehalts im Brenngas im Vergleich zum Betrieb mit reinem Wasserstoff bereits niedriger (siehe Bild 84). Während bei mit 3% befeuchtetem Wasserstoff theoretische Ausnutzungsgrade bis 99% möglich sind, bevor Nickeloxidation einsetzen würde, liegt dieser Wert bei biogenen Gasen bei ca. 96%. Tatsächlich werden jedoch in mit Wasserstoff betriebenen SOFCs Brennstoffausnutzungsgrade von ca. 85% gefahren. Diese Beschränkung besteht wegen der ungleichmäßigen Verteilung des Brenngases, der hohen Verluste aufgrund der sinkenden Leerlaufspannung bei hohen Brennstoffausnutzungsgraden und des

steigenden Diffusionswiderstands bei hohen Brennstoffausnutzungsgraden. Realistische Ausnutzungsgrade in SOFCs mit biogenen Gasen wären daher wahrscheinlich Werte um die 75% – immer gesetzt den Fall, dass alle Kohlenwasserstoffe reformiert würden. Durch diese verringerte Brennstoffausnutzung würden auch die ohnehin schon geringeren, erreichbaren Wirkungsgrade mit biogenem Gas abermals herabgesetzt (Bild 85).

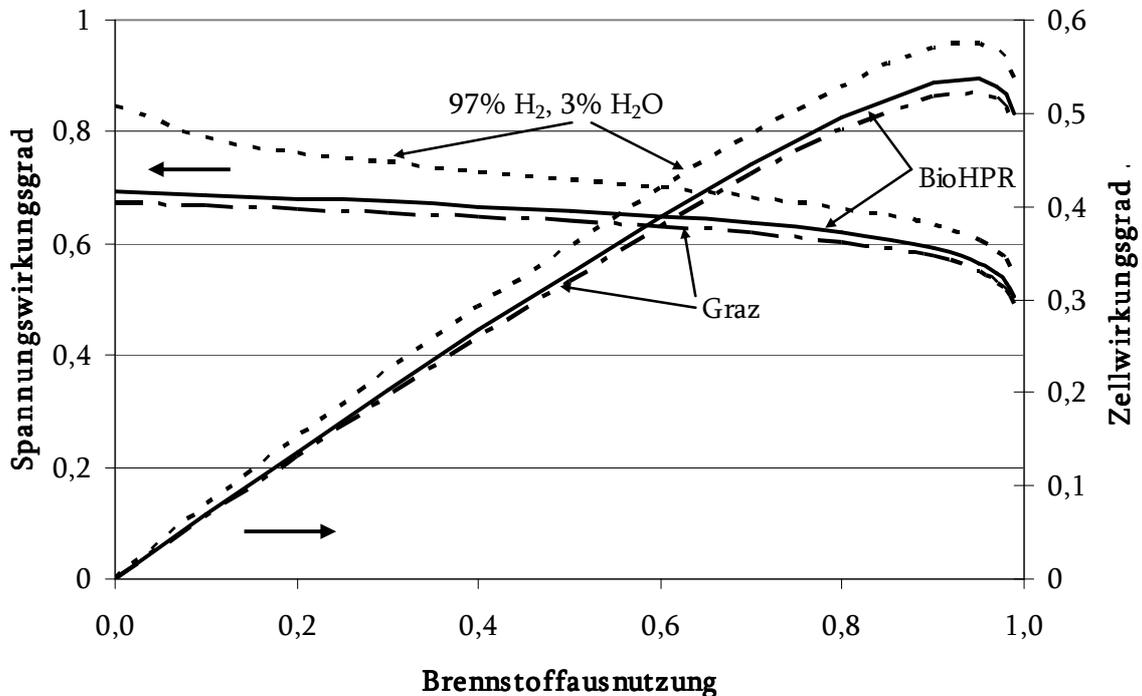


Bild 85: Spannungs- und Zellwirkungsgrad in Abhängigkeit der Brennstoffausnutzung für Wasserstoff (97% H₂ und 3% H₂O), biogenes Gas während der Versuche am BioHPR (60% H₂O, 18% H₂, 6% CO, 9% CO₂, 3% CH₄, 4% N₂) und biogenes Gas während der Versuche an der TUG (40% H₂O, 12% H₂, 4% CO, 12% CO₂, 1% CH₄, 31% N₂)

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das Langzeitverhalten einer SOFC im Rahmen des Biocellus Projekts sowohl in einem Versuch unter Laborbedingungen als auch in einem Versuch an einem realen Vergaser des Paul Scherrer Instituts untersucht wurde. Dabei blieb die Degradation der Siemens SOFC unter den gewählten Betriebsbedingungen nach 1000 Stunden unterhalb von 1% (20% N₂, 8% H₂, 8% CO₂, 0,8% CO, 0,8% CH₄, 60% H₂O, 1 ppm H₂S, 950°C SOFC Temperatur, keine Teere, 80% U_f für Tests unter Laborbedingungen, ca. gleiche Gaszusammensetzung und 30% U_f für Test am realen Vergaser mit Teeren) [Fran08]. Ungeklärt bleiben also Auswirkungen eines höheren Brennstoffausnutzungsgrads insbesondere bei Anwesenheit von Teeren und schwankender Gaszusammensetzung.

7.5.3 Zusammenfassung

Die Messung der Leerlaufspannungen an den verschiedenen Vergasern lassen eine teilweise Reformierung der Teere und des Methans in der Brennstoffzelle vermuten. Würden keine Kohlenwasserstoffe in der SOFC reformiert werden, so müsste eine wesentlich geringere Leerlaufspannung gemessen werden. Würden alle Kohlenwasserstoffe reformiert werden, so müsste eine etwas höhere Leerlaufspannung gemessen werden. Diese Ergebnisse konnten an zwei Vergasern mit hohen Methan- und Teergehalten beobachtet werden und durch Messungen mit vollständig reformiertem Holzgas bestätigt werden.

Aufgrund des Leistungsverhaltens der Brennstoffzellen können Nickelaustrag und Nickelsintern als Degradationsmechanismus bei der Kopplung von Brennstoffzellen mit Biomassevergasern nicht ausgeschlossen werden. Jedoch waren die untersuchten Zeiträume zu kurz, um bezüglich dieser beiden Langzeitmechanismen eine Aussage treffen zu können. Kohlenstoffablagerung kann als möglicher Degradationsmechanismus während der Versuche ausgeschlossen werden, da die Auswirkungen unmittelbar in der Leistung ablesbar gewesen wären und sie außerdem mittels REM Analysen hätten beobachtet werden können. Nickeloxidation erscheint als der wahrscheinlichste Grund für die während des dritten Versuchs am Festbettvergaser der TU Graz beobachtete Degradation, für alle weiteren Versuche kann dieser Degradationsmechanismus ausgeschlossen werden.

Die beobachteten Leerlaufspannungen und Zelldegradationen legen nahe, dass die Brennstoffausnutzung ein zentrales Problem der Nutzung von biogenem Gas in SOFC Brennstoffzellen darstellt. Die im Gas vorhandenen Teere können die Methanreformierung blockieren und somit die Brennstoffzellenausnutzung in kritische Bereiche anheben. Erschwerend hinzu kommen die vom Vergaser herrührenden Schwankungen der Gaszusammensetzung und der Gasmenge, die eine Regelung auf für den Gesamtwirkungsgrad günstige jedoch für die Brennstoffzelle unkritische Brennstoffausnutzungsgrade sehr aufwendig gestalten würde.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass Teere an sich der Zelle nicht schädigen, solange sie nicht durch Blockieren der Reformierung von Methan die Brennstoffausnutzungsrate in für die SOFC schädliche Regionen treibt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Während der Versuche unter Laborbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Reformierung von Kohlenwasserstoffen an SOFCs mittels Messung der Leerlaufspannung in Abhängigkeit der Temperatur nachgewiesen werden kann. Jeder Kohlenwasserstoff weist hierbei eine spezifische, temperaturabhängige UT-Kennlinie auf, anhand derer die Reformierungstemperatur abgelesen werden kann. Während der Versuche stellte sich heraus, dass sich die untersuchten Kohlenwasserstoffe in ihrer Umsetzung zum Teil gegenseitig behindern. So hemmt die Anwesenheit von Naphthalin die Reformierung von Methan und Toluol, nicht jedoch die von Phenol. Toluol, Methan und Phenol behindern keinen anderen untersuchten Kohlenwasserstoff in seiner Reformierung. Diese Aussagen konnten auch anhand von Degradationsmessungen verifiziert werden. Während eines 150 Stunden Versuchs konnte nachgewiesen werden, dass die Anwesenheit von Naphthalin die Umsetzung von Methan behinderte. Die somit höher ausfallende Brennstoffausnutzung hatte eine baldige irreversible Zerstörung der untersuchten Zelle zur Folge. Das beobachtete Verhalten konnte auch anhand von Berechnungen mit Hilfe der aus der Literatur bekannten kinetischen Parameter erklärt werden.

In Versuchen an realen Vergasern konnten die Beobachtungen, die unter Laborbedingungen gemacht wurden, bestätigt werden. Die gemessenen Leerlaufspannungen bei 850°C wiesen auf eine größtenteils durchgeführte, jedoch nicht vollständige Reformierung der Kohlenwasserstoffe hin. Auch das beobachtete Degradationsverhalten der Zellen wies auf eine nicht vollständige Reformierung der Kohlenwasserstoffe hin. In einem Versuch mit hohem Brennstoffausnutzungsgrad konnte nachgewiesen werden, dass sich für die Nickeloxidation kritische Sauerstoffpartialdrücke nur unter der Annahme ergeben, dass nicht alle Kohlenwasserstoffe reformiert werden.

8.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Laborbedingungen Versuche zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen der Klassen 2 bis 4 durchgeführt. Zur vollständigen Beschreibung des Reformierungsverhaltens aller Kohlenwasserstoffe ist jedoch auch das Verhalten von Teeren der 1. und 5. Klasse für den Betrieb von SOFCs in Kombination mit Biomassenvergasern von Interesse. Weiterhin sind für den Betrieb von SOFCs mit biogenem Brenngas auch die Auswirkungen von Schwefel, Chlor und Partikeln ausschlaggebend, die in dieser Arbeit nicht behandelt wurden. Auch andere Anodenmaterialien, wie z.B. Kupfer, zeigen vielversprechende Eigenschaften bezüglich Kohlenwasserstoffreformierung und wurden in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

Um die Vorgänge innerhalb der SOFC bei der Umsetzung von langkettigen Kohlenwasserstoffen sehr viel genauer beobachten zu können, bieten sich andere Messsysteme als Gaschromatographie und Spannungsmessung an. Die Impedanzspektroskopie würde Aufschluss über die an der Zelle vorliegenden Widerstände bringen, insbesondere bezogen auf Einschränkungen aufgrund der Reaktionskinetik und der Diffusionswiderstände. Lasermessungen wiederum könnten Aufschluss über die örtlich aufgelöste Gaszusammensetzung entlang der SOFC und somit Informationen über die tatsächlich entlang der SOFC stattfindenden Reaktionen bringen. Auch unterstützende punktuelle Messungen der Gaszusammensetzung mittels GC wären denkbar.

Ungeklärt ist zur Zeit noch das Langzeitverhalten von SOFCs unter Einfluss von langkettigen Kohlenwasserstoffen. Hierzu sind in der Zukunft Versuche nötig, die vor allen Dingen die kritischen Betriebspunkte, d.h. hohe Brennstoffausnutzungsgrade bei relativ niedrigen Temperaturen unter Anwesenheit von Teeren, näher untersuchen. Wie bereits erwähnt, könnte insbesondere der Brennstoffausnutzungsgrad von großer Bedeutung für die Degradation von SOFCs sein. Hemmt die Anwesenheit von höherkettigen Kohlenwasserstoffen die Reformierung des Methans, so werden bei gleichbleibender Stromdichte sehr schnell Brennstoffausnutzungsraten erreicht, die die Zelle schädigen können. Zur Bestimmung einer Stromdichte, die für die Zelle unschädlich ist, muss also nicht nur die Eingangsgaszusammensetzung bekannt sein, sondern auch der Teeranteil und die Auswirkung der im Gas vorhandenen Teere auf die Methanreformierung. Bild 86 zeigt mögliche Szenarien für eine Brennstoffausnutzung ohne Anodendegradation in Abhängigkeit der Temperatur. Bei hohen Temperaturen sind aufgrund der vollständigen Reformierung sämtlicher Kohlenwasserstoffe maximale Brennstoffausnutzungsgrade möglich. Bei nied-

rigen Temperaturen sind Teile des Brenngases nicht energetisch nutzbar, da sie bei diesen Temperaturen nicht reformiert werden. Die Brennstoffausnutzung muss niedriger gewählt werden, um eine Brennstoffzellendegradation zu vermeiden. Die Anwesenheit von Stoffen, die die Reformierung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen behindert, verringert die mögliche maximale Brennstoffausnutzung zusätzlich. Durch Aufstellen und Analysieren solcher Kurven kann festgestellt werden, welche Betriebstemperaturen für eine mit biogenem Gas betriebene SOFC sinnvoll sind und ab welcher Temperatur für einen wirtschaftlichen Betrieb der Zelle eine Gasreinigungseinheit auch für Teere unerlässlich wird. Externe Reformierungseinheiten könnten sich als wesentlich günstiger erweisen, wenn durch die externe Reformierung der Teere höhere Brennstoffausnutzungsgrade in der Brennstoffzelle gefahren werden könnten.

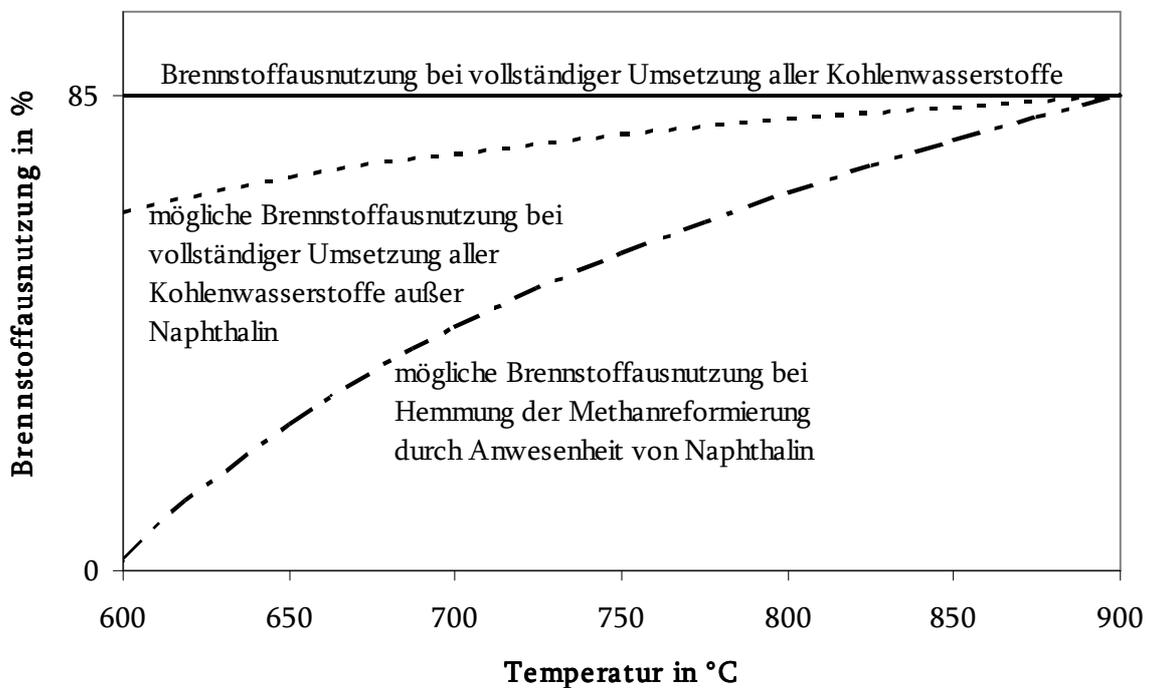


Bild 86: Schematische Darstellung möglicher Szenarien für eine Brennstoffausnutzung ohne Anodendegradation

Um schlussendlich die in Kapitel 1 erwähnten Wirkungsgrade des TopCycles zu erreichen, muss auch das technische Problem der Integration eines Wärmetauschersystems bei SOFC Betriebstemperaturen zwischen Brennstoffzellen und Biomassevergaser gelöst werden. Im Rahmen des Biocellus Projekts sollte der Wärmeaustausch zwischen SOFC und Biomassenvergaser mittels Wärmerohren (engl. Heatpipes) bewerkstelligt werden. Hierzu wurden sowohl ein tubularer als auch ein planarer Stack gestaltet und konstruiert. Während für den planaren Stack herkömmliche Heatpipes und planare Brennstoffzellen ver-

wendet wurden, wurden für den tubularen Stack eigens spezielle Brennstoffzellen und Heatpipes entworfen (sogenannte „Batteriebrennstoffzellen“ und „Single heatpipes“) und zur Patentanmeldung gebracht [DE10]. Ein planarer und ein tubularer Stack wurden in kleinem Maßstab sowohl unter Laborbedingungen als auch an einem realen Vergaser getestet [Fran07] [Fran08]. Hierbei konnten z.B. mit dem planaren 1kW Stack der Fa. Prototec eine maximale Leistung von 700W erzielt werden und ca. 80% der im Stack erzeugten Wärme mittels Heatpipes abgeführt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Teere an sich der Zelle nicht schädigen, solange sie nicht durch Blockieren der Reformierung von Methan die Brennstoffausnutzungsrate in für die SOFC schädliche Regionen treibt. Die Kombination von Brennstoffzellen und Biomassevergaser scheint aus diesem Gesichtspunkt heraus prinzipiell möglich, jedoch gilt es, noch eine Vielzahl an Problemen zu lösen: Erforderliche Gasqualität, benötigte Gasreinigungseinheiten, vorteilhafte Brennstoffzellenmaterialien und technische Umsetzung der thermischen Kopplung sind noch nicht vollständig bekannt bzw. gelöst und bedürfen weiterer Forschung.

Anhang

A1: Definitionen, Formeln und Strukturen einiger Kohlenwasserstoffe

Olefine

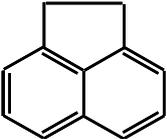
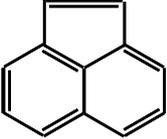
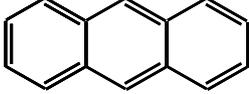
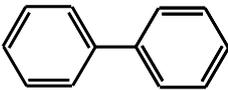
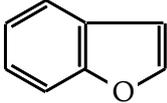
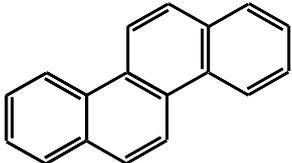
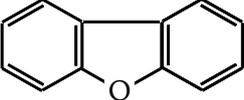
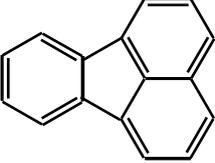
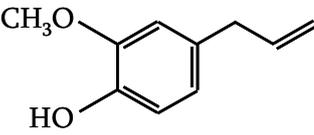
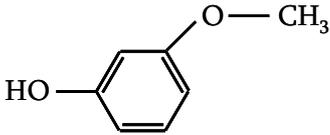
Olefine (Alkene) ist ein Sammelausdruck für „ungesättigte“ Kohlenwasserstoffe, in denen mindestens zwei Wasserstoffatome durch eine zusätzliche Bindung zwischen zwei ohnehin miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen (Doppelbindung) ersetzt werden. An dieser Doppelbindung geht das Molekül besonders leicht Reaktionen ein.

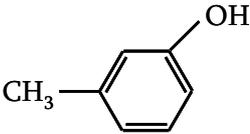
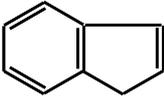
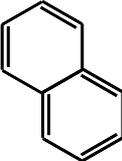
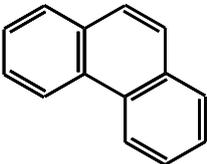
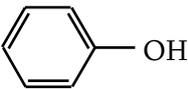
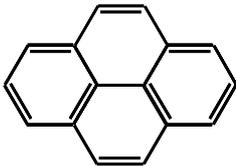
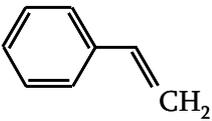
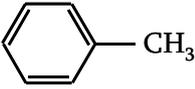
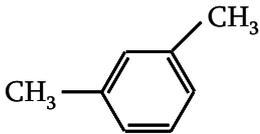
Aliphatische Verbindungen

Aliphatische Kohlenwasserstoffe (griech. Aleiphar, fettig) sind organische Kohlenwasserstoffketten. Laut IUPAC sind aliphatische Verbindungen „azyklische oder zyklische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, außer aromatischen Verbindungen“. Die einfachste Gruppe aliphatischer Kohlenwasserstoffe sind die Alkane.

Aromatische Verbindungen

Als Aromaten (aromatische Verbindungen) oder auch Arene werden in der organischen Chemie Verbindungen bezeichnet, die einen aromatischen Ring enthalten. Aromatische Ringe sind ein zyklisches Strukturmotiv aus konjugierten Doppelbindungen und/oder freien Elektronenpaaren. Sie zeichnen sich durch gegenüber anderen Doppelbindungssystemen stark verminderte und veränderte Reaktivität aus.

Name	Klasse	Struktur	Formel	Siedetemperatur (°C)
Acenaphthen	4		$C_{12}H_{10}$	279
Acenaphthylen	4		$C_{12}H_8$	265-275
Anthracen	4		$C_{14}H_{10}$	340
Biphenyl	2		$C_{12}H_{10}$	255
Benzofuran	2		C_8H_6O	174
Chrysen	5		$C_{18}H_{12}$	448
Dibenzofuran	2		$C_{12}H_8O$	285-287
Fluoranthen	4		$C_{16}H_{10}$	375
Eugenol	2		$C_{10}H_{12}O_2$	253
Guaiacol	2		$C_7H_8O_2$	206

Name	Klasse	Struktur	Formel	Siedetemperatur (°C)
Kresol	2		C_7H_8O	202
Inden	4		C_9H_8	183
Naphthalin	4		$C_{10}H_8$	218
Phenanthren	4		$C_{14}H_{10}$	340
Phenol	2		C_6H_6O	182
Pyren	5		$C_{16}H_{10}$	393
Pyridin	2		C_5H_5N	116
Styrol	3		C_8H_8	145
Toluol	3		C_7H_8	111
Xylol	2		C_8H_{10}	144

A1: GC Methode für 7890A von Agilent Technologies

Ofen-Programm

Aufheizrate	Zieltemperatur	Haltezeit
	40°C	5 min
10°C/min	75°C	0 min
15°C/min	170°C	0 min
20°C	260°C	1 min

Säulenflussprogramm

Säule	Rate	Ziel	Haltezeit
HP-5		5,73ml/min	40 min
HP-PLOT Q		4ml/min	5 min
	10ml/min	6ml/min	9,3 min
GS-Gaspro		3ml/min	0 min
HP-Molsiv		4ml/min	4 min

Valve 1		Valve 2	
Switching Valve	Off	Switching Valve	Off
Valve 3		Valve 4	
Switching Valve	Off	Switching Valve	Off
Valve 7			
Gas Sampling Valve	Off		

Front Inlet SS

Heater	On	250°C
Pressure	On	1,4bar
Total Flow	On	66,0065 mL/min
Septum Purge Flow	On	3 mL/min
Mode	Split	
Gas Saver	Off	
Split Ration	10:1	
Split Flow	15 mL/min	
Injection Pulse Pressure	689475	Until 0,75

Back Inlet SS

Heater	On	250°C
Pressure	On	0,86385bar
Total Flow	On	20,9999 mL/min
Septum Purge Flow	On	3 mL/min
Mode	Split	
Gas Saver	Off	
Split Ration	5:1	
Split Flow	15 mL/min	
Injection Pulse Pressure	689475 Until 0,75	

Run Time Events (Valves)

Time (min)	Event	Position	Setpoint
0,01	Valve	Valve 3	On
0,01	Valve	Valve 1	On
0,01	Valve	Valve 7	On
2	Valve	Valve 1	Off
4	Valve	Valve 3	Off
4	Valve	Valve 2	On

Front Detector TCD

Heater	On	250°C
Reference Flow	On	30mL/min
Makeup Flow	Off	
Const Col + Makeup	Off	
Negative Polarity	Off	
Filament	On	

Back Detector FID

Heater	On	250°C
H2 Flow	On	35mL/min
Air Flow	On	350mL/min
Makeup Flow	Off	
Const Col + Makeup	Off	
Flame	On	
Electrometer	On	

Column #1	Column #3
Agilent 19091J-413 : 325°C	Agilent 113-4332: 300°C
30m x 320µm x 0,25µm	30m x 320µm x 0µm
HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan: 308,46676	GS-Gaspro: 0003
In: Front SS Inlet He	In: Back SS Inlet He
	Out: Back Detector

Column #2	Column #4
Agilent 19095P-Q04 : 290°C	Agilent 19095P-MS6 : 350°C
30m x 530µm x 40µm	30m x 530µm x 50µm
HP-PLOTQ: 308,46751	HP-PLOT MoleSieve 5A: 308,46907
In: Aux Pressure 1 He	In: Aux Pressure 3 He
Out: Front Detector	

GSV Loop Volume 0,5mL

Load Time 0,5sec

Inject Time 0,5sec

Signals

Front Signal Save On

Back Signal Save On

Test Plot Save Off

Test Plot Save Off

Säule	Eigenschaft
Gaspro	Zur Trennung Kohlenwasserstoffe, wasserunabhängige Trennung
Plot Q	Polystyren-Divinylbenzol: Insbesondere für die Trennung von polaren und unpolaren Bindungen
HP 5	(5%-Phenyl)-Methylpolysiloxan: unpolar
Molsieb	Trennung aufgrund von Molekülgröße

Anhang

KW	Messungenauigkeit
Phenol	+55% / -24%
Naphthalin	+57% / -26%
Toluol	+43% / -19%

A2: Versuchsbedingungen für die Gaskonditionierung

Behältertemperaturen

Medium	Behälter	Flansch
Wasser	87,3°C	100°C
Toluol	60°C	62°C
Phenol	83°C	85°C
Naphthalin	128°C	130°C

Gasflüsse durch Befeuchter in ml/min

Gasart	Gasfluss für Gasgemisch mit niedrigem Wasserdampfgehalt	Gasfluss für Gasgemisch mit hohem Wasserdampfgehalt	Gasfluss für biogenes Gasgemisch
N ₂	750	7500	100
CH ₄	0	0-60	0-60
H ₂	450	450	450
CO	0	0	260

Gasflüsse an Befeuchter vorbei

Gasart	Gasfluss für Gasgemisch mit niedrigem Wasserdampfgehalt	Gasfluss für Gasgemisch mit hohem Wasserdampfgehalt	Gasfluss für biogenes Gasgemisch
N ₂ rein	67-100	0-100	0-100
CO ₂	0	0	260
N ₂ durch Phenolbehälter	0-33	0-33	0-33
N ₂ durch Toluolbehälter	0-33	0-33	0-33
N ₂ durch Naphthalinbehälter	0-33	0-33	0-33
Luft (Kathodenseite)	1200	2000	2000

A3: Gleichgewichtskonstante während der Laborversuche

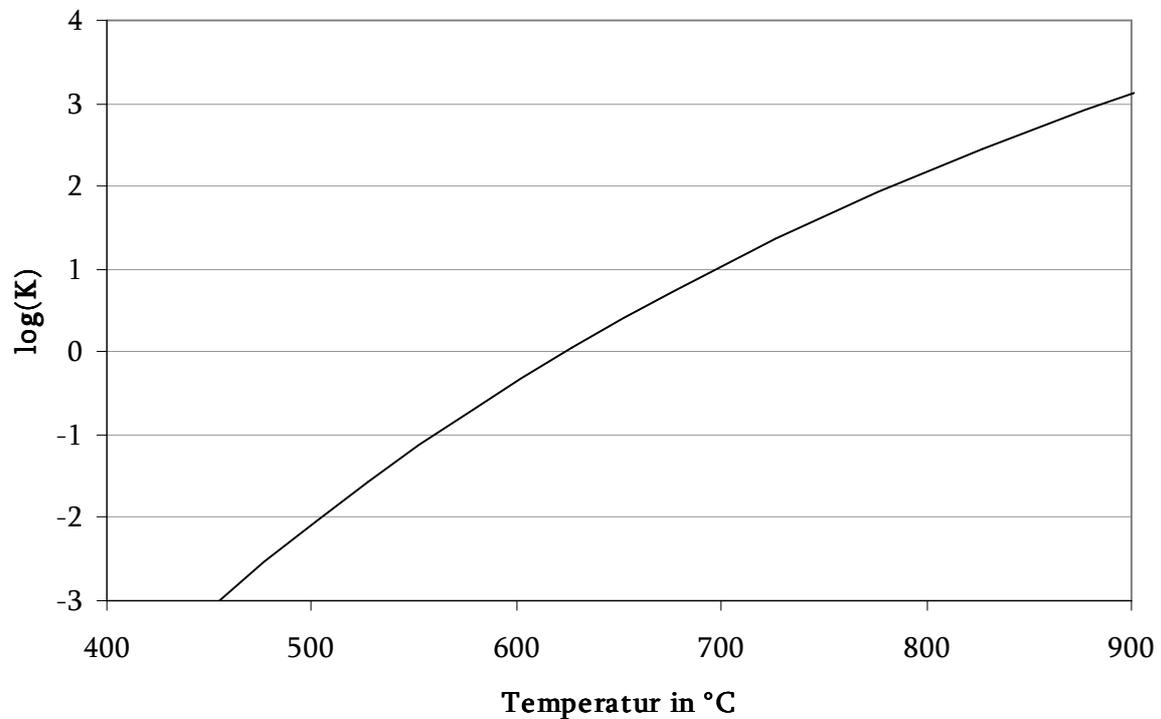


Bild 87: Verlauf der Gleichgewichtskonstante der Methanreformierung über die Temperatur im Vergleich zur Reaktionskonstante während den Versuchen, $\log(k)$ für die Versuche von Jess theoretisch bei $-\infty$ wegen $K=0$ (da kein CO im Ausgangsgas vorhanden) [Jess96]

Literaturverzeichnis

- [Aabe96] Aaberg, R.J.; Tunold, R.; Poulsen, F.W.; Bonanos, N.: Short Term Structural Changes in NiO/YSZ Electrodes upon Reduction, in B. Thorstensen (Ed.): Proc. 2nd European SOFC Forum, Oberrohrdorf (1996) S.363-372
- [Abu08] Abu El-Rub, Z.; Bramer, E.A.; Brem, G.: Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. *Fuel* 87 (2008) S.2243–2252
- [Alst98] Alstrup, I.; Tavares, M.T.; Bernardo, C.A.; Sorensen, O.; Rostrup-Nielsen, J.R.: Carbon formation on nickel and nickel-copper alloy catalysts. *Materials and Corrosion* 49 (1998) S.367-372
- [Amos98] Amos, W.A.: Analysis of two biomass gasification/fuel cell scenario for small-scale power generation. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Forschungsbericht. 1998.
- [Atha07] Athanasiou, C.; Coutelieris, F.; Vakouftsi, E.; Skoulou, V.; Antonakou, E.; Marnellos, G.; Zabaniotou, A.: From biomass to electricity through integrated gasification/SOFC system-optimization and energy balance. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) S.337-342
- [Atki96] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*. 2. Auflage. Weinheim: VCH 1996
- [Atki04] Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R.J.; Irvine, J.T.S.; McEvoy, A.J.; Mogensen, M.; Singhal, S.C. and Vohs, J.M.: Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Materials* 3 (2004) S.17-27
- [Baeh04] Baehr, H.D.: *Thermodynamik*. 11., ergänzte und berichtigte Auflage. Berlin Heidelberg: Springer 2004
- [Baro04] Baron, S.; Brandon, N.; Atkinson, A.; Steele, B.; Rudkin, R.: The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 126 (2004) S.58–66.
- [Beng02] Benggaard, H. S.; Nørskov, J. K.; Sehested, J.; Clausen, B. S.; Nielsen, L. P.; Molenbroek, A. M.; Rostrup-Nielsen, J. R.: Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts *Journal of Catalysis* 209 (2002) S.365-384
- [Berg02] Bergman, P.C.A.; van Paasen, S.V.B.; Boerrigter, H.: The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas. *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Expert Meeting, 30 September – 1 October 2002, Strasbourg, France

- [Bess07] Bessler, W.G., Gewies, S., Vogler, M.: A new approach for elementary-kinetic Modelling of internal-reforming SOFCs. *ECS Transactions* 7 (2007) S.1801-1810
- [Bess07 2] Bessler, W.G., Gewies, S., Vogler, M.: A new framework for physically based Modelling of solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* 53 (2007) S.1782–1800
- [Bess08] Bessler, W.G.: Hydrocarbon Direct Oxidation or Internal Reforming? A Critical Discussion from an Elementary Kinetic Viewpoint. Proceedings of the 8th European SOFC Forum, 30 June – 4 July, 2008, Lucerne, Switzerland
- [Biol07] Biollaz, S.: tar removal: Principal options and evaluation of tar removal processes towards fuel cell application; Biocellus Summer School, 4-7 Sept. 2007
- [BMZ07] Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung: Klimawandel und Entwicklung, die Entwicklungspolitik setzt Akzente. Düren: Schloerner Gruppe 2007
- [Bode05] Boder, M.: Katalytische Modifikation nickelhaltiger Anoden in der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC) zur Verringerung der Reformierungsaktivität. Aachen: Shaker Verlag 2005. ISBN 3-8322-3594-9
- [Boud72] Boudart, M.: Two-step catalytic reactions. *AIChE J.* 18 (1972) S.465-478
- [Brag97] Brage, C.; Yu, Q.; Chen, G.; Sjöström, K.: Use of amino phase adsorbant for biomass tar sampling and separation. *Fuel* 76 (1997) [2] S.137-142
- [Brag07] Brage, C.; Yu, Q.; Sjöström, K.: A New Method for the Analysis of Heavy Tar in Raw Producer Gases from Biomass Gasifiers. Proceedings of 15th European Biomass Conference & Exhibition. From research to Market Deployment, Berlin, Germany. May 2007
- [Bütt07] Büttner, S.; Moser, T.: Aufbau eines Prüfstandes für planare SOFC's. Semesterarbeit. München 2007
- [Chan03] Chan, S.H.; Ho, H.K.; Tian Y.: Multi-level Vapouring of SOFC – gas turbine hybrid system. *Internat. Journal of hydrogen energy.* 28 (2003) [8], S.889-900
- [Chit92] Chitrapu, P.; Lund, C.R.F.; Tsamopoulos, J.A.: A model for the catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* 30 (1992) S.285-293.
- [Clar93] Claridge, J.B.; Green, M.L. H.; Tsang, S.C.; York, A.P.E.; Ashcroft, A.T.; Battle, P.D.: A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.* 22 (1993) S.299
- [Coll01] Coll, R.; Salvadó, J., Farriol, X.; Montané, D.: Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. *Fuel Processing Technology.* 74 (2001) S.19–31

- [Core03] Corella, J.; Caballero, M. A.; Aznar, M. P.; Brage, C.: Two advanced models for the kinetics of the variation of the tar composition in its catalytic elimination in biomass gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) [13] S.3001–3011
- [Dayt02] Dayton, D. C.: A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction/ NREL. 2002. – Forschungsbericht
- [DE10] Frank, N.; Hesse, C.; Karl, J.: DE 10 2007 009 558.0. München 2007. Patent
- [DIN06] Biomassevergasung – Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2006 (DIN CEN/TS 15439:2006(D))
- [Dekk07] Dekker, N.J.J.; Ouweltjes, J.P.; van der Drift, A.; Rietveld, G.: Efficient Conversion of Biogas in Electricity and Heat by a Solid Oxide Fuel Cell. Proceedings of 15th European Biomass Conference & Exhibition. From research to Market Deployment. Berlin, Germany. May 2007
- [Depn99] Depner, H.; Jess, A.: Kinetics of nickel-catalyzed purification of tarry fuel gases from gasification of solid fuels. *Fuel* 78 (1999) S.1369–1377
- [Devi05] Devi, L.: Catalytic removal of biomass tars; Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers, TU Eindhoven, Diss., 2005
- [Douv03] Douvartzides, S.L.; Coutelieris, F.A. ; Demin, A.K. ; Tsiakaras, P.E.: Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: a Thermodynamic Analysis. *AIChE Journal* 49 (2003) [1] S.248-257
- [Eguc95] Eguchi, K.; Kayano, M.; Kunisa, Y.; Arai, H. : A Study on Fuel Electrode Materials for Solid Oxide Fuel Cells., in M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. On SOFC, Pennington NJ (1995) S.676-685,
- [Eguc02] Eguchi, K.; Kojo, H.; Takeguchi, T.; Kikuchi, R.; Sasaki, K.: Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 152–153 (2002) S.411 –416
- [Elli87] Elliot, D.C.: Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils, ACS Symposium Series 376, in Soltes, E.J., Milne, T.A.: *Pyrolysis Oils from biomass*, 1987
- [Evan87] Evans, R. J.; Milne, T. A.: Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass .1. Fundamentals. In: *Energy & Fuels* 1 (1987) [2] S.123–137
- [FCHB04] Fuel Cell Handbook, 7th edition, Morgantown 2004, Forschungsbericht
- [Finn98] Finnerty, C.M.; Coe, N.J.; Cunningham, R.H.; Ormerod, R.M.: Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane. *Catalysis Today* 46 (1998) S.137-145

- [Ferm05] Fermeglia, M.; Longo, G.: Computer Simulation of Stationary Energy Production from Biomass by Molten Carbonate Fuel Cells. Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005. Istanbul, Turkey, July 2005
- [Fran07] Frank, N.; Saule, M.; Karl, J.; Schweiger, A.; Hohenwarter, U.; Hoffmann, P.; Ouweltjes, J. P.; Waemhus, I.: Results of the Biocellus Project: Gas Cleaning Technology. SOFC Operation on Wood Gas and Technical Implementation of the TopCycle. 15th European Biomass Conference & Exhibition ICC International Congress Center Berlin, Germany . May 2007
- [Fran08] Frank, N.; Saule, M.; Karl, J.: Publishable Final Activity Report. München 2008, Forschungsbericht
- [Fran08 2] Frank, N.; Saule, M.; Karl, J.: Tar conversion in SOFCs. Proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 30 June – 4 July, 2008, Lucerne, Switzerland, 2008
- [Free68] Freil, J.; Galwey; A.K.: Hydrocarbon cracking reactions on nickel. J. Catal. 10 (1968) S.277-289
- [Gasi06] www.gasifier.org
- [GESTIS] BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS Stoffdatenbank. Sankt Augustin 2008
- [Gros95] Grossmann, J.: Processing and Properties of Nanostructured Ni–ZrO₂ Functional Cermets, in A. Bellosi (Ed.): Proc. 4th European Ceramic Society Conference, Gruppo Editoriale Faenza, Italien, (1995) S.13-20
- [Gucz72] Guzzi, L. ; Gudkov, B. S. ; Tétényi P.: The mechanism of catalytic hydrogenolysis of ethane over nickel. J. Catal. 24 (1972) S.187-196
- [Hasl00] Hasler, P.; Nussbaumer, T.: Sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers. In: Biomass and Bioenergy 18 (2000), S.61–66
- [Hein03] Heinloth, K.: Die Energiefrage. Bedarf und Potentiale, Nutzung, Risiken und Kosten. 2. Auflage. Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg 2003. ISBN 3-528-13106-3
- [Henr06] Henrikson, U.; Ahrenfeldt, J.; Jensen, T.K.; Gobel, B.; Bentzen, J.D., Hinds-gaul, C.; Sorensen, L.H.: The design, constuction and operation of a 75 kW two-stage gasifier. Energy 31 (2006) S.1542-1553
- [Hill04] Hiller, A.: Beiträge zur energetischen Nutzung von Biomassen in ZWSF-Anlagen und Festbettvergasungsanlagen. Online Ressource. Dissertation. Dresden 2004.
- [Hofm08] Hofmann, P.; Panopoulos, K.; Kakaras, E.: Summary – Gas impact on fuel cell material. EU Forschungsbericht Biocellus Projekt 502759. Athen 2008

- [Hutt05] Hutton, P.; Patel, N.; Kyle, E.M.; Singh, D.: Development and testing of a thermally integrated SOFC-gasification system for biomass power generation. EERC. University of Dakota. Juli 2005. Forschungsbericht
- [Isin02] Ising, M.: Zur katalytischen Spaltung teerartiger Kohlenwasserstoffe bei der Wirbelschichtvergasung von Biomasse, Dissertation, Dortmund 2002. ISBN 3-8167-6092-9
- [Ishi00] Ishihara, T.; Shibayama, T.; Nishiguchi, H.; Takita, Y.: Nickel–Gd-doped CeO cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO –based perovskite electrolyte. *Solid State Ionics* 132 (2000) S.209–216
- [Itoh95] Itoh, H.; Yamamoto, T.; Mori, M.; Abe, T.: Sintering Behaviour and Performance of Anode Materials for SOFC., in Dokiya, M.; Yamamoto, O. ; Tagawa, H.; Singhal S.C. (Eds.): Proc. 4th Int. Symp. On SOFC, Pennington NJ (1995) S.639-648
- [Itoh96] Itoh, H.; Yamamoto, T.; Mori, M.: Anode Materials: Properties of Ni-YSZ Cermets with New Conceptual Microstructure, in Thorstensen, B. (Ed.): Proc. 2nd European SOFC Forum, Oberrohrdorf (1996) S.453-462,
- [Itoh97] Itoh, H.; Yamamoto, T.; Mori, M.: Configurational and Electrical Behavior of Ni-YSZ Cermet with Novel Microstructure for SOFC Anodes, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) [2] S.641-646,
- [Iwat96] Iwata, T.: Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type SOFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) [5] S.1521-1525
- [Jess96] Jess, A.: Catalytic upgrading of tarry fuel gases: A kinetic study of model compounds. *Chemical Engineering and Processing* 35 (1996) S.487-494
- [Jess96 2] Jess, A. : Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels, *Fuel*, Vol. 75, No. 12, (1996) S.1441ff
- [Jura02] Jurado, F.; Cano, A.; Acero, N.; Ortega, M.; Valverde, M.: Wood gasification integrated with fuel cell-microturbine hybrid power plant. *Power System Technology*, 2002. Proceedings. PowerCon. 4 (2002) S. 2443- 2447
- [Kalt01] Kaltschmitt, M., Hartmann, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag 2001. ISBN 3-540-64853-4
- [Kare06] Karellas, S.: Online analysis of the composition of biogenous gases and their effect on microturbine and fuel cell systems. *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 6 Nr. 437*. Düsseldorf: VDI-Verlag 2006. ISBN 3-18-353706-0
- [Karl04] Karl, J.: *Energetische Nutzung von Biomasse und Reststoffen*. Vorlesung, München 2004

- [Karl05] Karl, J.; Karellas, S.; Frank, N.; Spliethoff, H.: Highly Efficient Conversion of Syngas from Biomass Gasification in Solid Oxide Fuel Cells. 14th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Paris, 17th to 21st October 2005. October 2005
- [Karl06] Karl, J.: Dezentrale Energiesysteme. 2., verbesserte Auflage. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH 2006
- [Kawa96] T. Kawashima, M. Hishinuma, Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites using Percolation Theory, Mater. Trans., JIM, 37 (1996) [7] S.1397-1403
- [Kend03] Kendall, K.; Singhal, S.C.: High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Application. Oxford: Elsevier Ltd. 2003
- [Kie04] Kiel, J.H.A; van Paasen, S.V.B.; Neeft, J.P.A.; Devi, L.; Ptasinski, K.J.; Janssen, F.J.J.G.; Meijer, R.; Berends, R.H.; Temmink, H.M.G.; Brem, G.; Padban, N.; Bramer, E.A.: primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers; Final report SDE project S.1999-012
- [Kivi01] Kivisaari, T.: System Studies of Fuel Cell Power Plants. Dissertation. Stockholm 2001
- [Kivi02] Kivisaari, T.; Björnbom, P.; Sylwan, Ch.: Studies of biomass fuelled MCFC systems. Journal of Power Sources 104 (2002) [1] S.115-124
- [Knac91] Knacke, O.: Thermochemical properties of inorganic substances. 2. Auflage. Berlin: Springer 1991
- [Korre95] Korre, S.C.; Klein, M.T., Quann, R.J.: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Hydrogenation. I. Experimental Reaction Pathways and Kinetics. Znd. Eng. Chem. Res. 34 (1995) S.101-117
- [Korre97] Korre, S.C.; Klein, M.T., Quann, R.J.: Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) S.2041-2050
- [Kreb06] Krebs, B.: Optimierung von Metall-Keramik-Lotverbindungen für SOFC-Dichtungen. Diplomarbeit. München 2006
- [Land08] Persönliches Gespräch mit Dr. H. Landes von Siemens
- [Leon07] Leone, Pierluigi: Building Up of a Test-Rig for the Investigation of Biogenous Higher Organic Compounds Effect in Solid Oxide Fuel Cells. INECSE Forschungsbericht. München 2007
- [Lerc09] Persönliches Gespräch mit Prof. Dr. Lercher am 27.1.09
- [Lett07] Lettner, F.; Haselbacher, P.; Timmerer, H.: Festbett-Vergasung – Stand der Technik. Internationale Tagung Thermo-chemische Biomasse-Vergasung für eine effiziente Strom/-Kraftstoffbereitstellung. Leipzig , 27 Februar 2007

- [Lett05] Lettner, F.; Timmerer, H.; Haselbacher, P.: Messbericht zu den Versuchen 2005 – Zweizonenvergaser IWT im Rahmen BIOCELLUS; AG Thermische Biomassenutzung IWT TU Graz; 2005
- [Liu03] Liu, J.; Barnett, S.A.: Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas. *Solid State Ionics* 158 (2003) S.11 – 16
- [Mads05] Madsen, B.D.; Barnett, S.A.: Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes. *Solid State Ionics* 176 (2005) S.2545 – 2553
- [Mats00] Matsuzaki, Y., Yasuda, I.: The poisoning effect of apour -containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration. *Solid State Ionics* 132 (2000) S.261–269
- [McIl03] McIlveen-Wright, D.R.; McMullan, J.T.; Guiney, D.J.: Wood-fired fuel cells in selected buildings. *Journal of Power Sources* 118 (2003) S.393-404
- [McIn04] McIntosh, S; Garte, R.J.: Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Rev.* 2004 (104) S.4845-4865
- [McLa90] McLachlan, D. S.; Blaszkiewicz, M.; Newnham, R. E.: Electrical Resistivity of Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) S.2187-2203
- [Merm08] Mermelstein, J.; Millan-Agorio, M.; Brandon, N.: The Impact and Mitigation of Carbon Formation on Ni-YSZ Anodes from Biomass Gasification Tars. . Proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 30 June – 4 July, 2008, Lucerne, Switzerland, 2008
- [Miln98] Milne, T.A.; Evans, R.; Abatzoglov, N.: Biomass Gasifier ‘Tars’: Their Nature, Formation and Conversion. NREL 1998 (NREL/TP-570-25357) Forschungsbericht
- [Minh93] Minh, N.Q.: Ceramic Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), [3] S.563-88
- [Müll98] Müller, A.C.; Weber, A.; Beie, H.J.; Krügel, A.; Gerthsen, D.: Influence of Current Density and Fuel Utilisation on the Degradation of the Anode, in Stevens, P. (Ed.): Proc. 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, (1998) S.353-362
- [Müll98 2] A. Müller, Verlust- und Degradationsmechanismen in Hochtemperaturbrennstoffzellen SOFC bei hoher Brenngasausnutzung, Universität Karlsruhe (TH), LEM/IWE, Diplomarbeit (1998)
- [Müll98 3] Müller, A.C.; Weber, A.; Krügel, A. Gerthsen, D.: Degradation Processes in Nickel-YSZ-Germet Anodes for SOFCs, in Gadow, R. (Ed.): Proc. Of 6th Interreg. Eur. Colloq. On Ceramics and Composites, expert Verlag, Stuttgart, (1998)

- [Müll99] Müller, A.C.; Weber, A.; Krügel, A. Gerthsen, D.: Degradationsprozesse in Nickel-YSZ-Germet Anoden für die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), in Heinrich, J. (Ed.): Werkstoffwoche 1998, Wiley-VCH, Weinheim, (1999)
- [Müll04] Müller, A.: Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC). Dissertation. Karlsruhe. 2004
- [Murr67] Murray, F.W.: On the computation of saturation vapour pressure. *Journal of Applied Meteorology* 6 (1967) (1) S.203–204
- [Neef03] Neef, J.; Knoef, H.; Zielke, U.; Sjöström, K.; Hasler, P.; Simell, P.; Dorrington, M.; Thomas, L.; Abatzoglou, N.; Deutch, S.; C.Greil; Buffinga, G.; Brage, C.; Suomalainen, M.: Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases (3.3). 2003. – Forschungsbericht
- [Neub08] Neubauer, Y.: Online Analyse von Teer aus der Biomassvergasung mit Lasermassenspektrometrie. Dissertation.
<http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2008/1941/>
- [Nuss02] Nussbaumer, Th.: Luftreinhaltung und Explosionsschutz bei Holzfeuerungen und Stand der Technik der Holzvergasung. 7. Holzenergie-Symposium. ETH Zürich 2002
- [Omos04] Omosun, A.O., Bauen, A.; Brandon, N.P.; Adjiman, C. S.; Hart, D.: Modelling system efficiencies and costs of two biomassfuelled SOFC systems. *Journal of Power Sources*, Vol. 131, (2004) S.96–106
- [Ouwe07] Ouweltjes, J.O.: Degradation mechanisms – Influence of hydrocarbons. Biocellus Summer School, Seggau, Austria, 2007
- [Ouwe08] Persönliches Gespräch mit J.P. Ouweltjes
- [Paas04] Van Paasen, S.V.B.; Kiel, J.H.A.: Tar formation in fluidised-bed gasification – impact of gasifier operating conditions. 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Rome, Italy, 10-14 May 2004
- [Pals02] Palsson, J.: Thermodynamic modelling and performance of combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems. Dissertation. Lund, Schweden. 2002
- [Pano07] Panopoulos, K.: Carbon deposition mechanisms: Thermodynamics, experiments and analysis. Proc. Biocellus Summer School. Seggau. September 2007
- [Pase05] Pasel, J.; Samsun, R.C.; Schmitt, D.; Peters, R.; Stolten, D.: Test of a water-gas-shift reactor on a 3kWe-scale — design points for high- and low-temperature shift reaction. *Journal of Power Sources* 152 (2005) S.189–195
- [Perr97] Perry, R. H.; Green, D. W.: Perry's Chemical Engineering Handbook. 7. Ausgabe. New York: McGraw-Hill 1997

- [Proe04] Proell, T.; Aichernig, C.; Hofbauer, H.; Rauch, R.: Coupling of Biomass Steam Gasification and an SOFC – Gas Turbine Hybrid System for Highly Efficient Electricity Generation. Proceedings of ASME Turbo Expo. Vienna, Austria. June 2004
- [Raha03] Rahaman, M.N.: Ceramic processing and sintering, 2. ed. New York: Dekker 2003. SIBN 0-8247-9573-3
- [Reed95] J.S. Reed: Principles of ceramics processing. New York: Wiley 1995
- [Rostr00] Rostrup –Nielsen, J.F.: New aspects of syngas production and use. Catal. Today 64 (2000) S.159
- [Rost73] Rostrup-Nielsen, Jens: Activity of Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons. Journal of Catalysis 31 (1973) S.173-199
- [Rost77] Rostrup-Nielsen, J.; Trimm, D.L.: Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. Journal of Catalysis 48 (1977), S.155-165
- [Rost84] Rostrup-Nielsen, J.R.: Steam Reforming Catalysts. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1984)
- [Rumm97] Rummer, B.; Petek, J.; Staudinger, G.: Trocknung und Pyrolyse eines Einzelpartikels – Modellrechnung und experimentelle Verifikation, VDI Berichte 1314 (1997) S.265-279,
- [Saul06] Saule, M.; Frank, N.; Hofmann, P.; Ouweltjes, J.P.; Schweiger, A.; Karl, J.: Operation of Solid Oxide Fuel Cells with Syngas from Biomass. H2expo 2006, Hamburg. Oktober 2006
- [Saul07] Saule, M.; Deschermeier, R.; Frank, N.; Karl, J.: Carbon deposition during SOFC operation with biogenous gases. Proceedings of the Second European Fuel Cell Technology and Applications Conference EFC2007. December 11-14, 2007, Rome, Italy
- [Safv91] Safvi, S.A.; Bianchini, E.C.; Lund, C.R.F.: The dependence of catalytic carbon filament growth kinetics upon gas phase carbon activity. Carbon 29 (1991) S.1245-1250.
- [Sara08] Sarantaridis, D.; Rudkin, R.A.; Atkinson, A.: Oxidation failure modes of anode-supported solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 180 (2008) S.704–710
- [Schm01] Schmitz, W.: Konversion biogener Brennstoffe für die Nutzung in Gasturbinen. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 6 Nr. 459. Düsseldorf: VDI-Verlag 2001. ISBN 3-18-345906-X
- [Schw08] Schweiger, A.: Reinigung von heißen Produktgasen aus Biomassevergasern für den Einsatz in Oxidkeramischen Brennstoffzellen, Dissertation, TU Graz, 2008

- [Shel01] Global Business Environment, Shell International: Energy Needs, Choices and Possibilities, scenarios to 2050. Shell International Limited (SI), 2001.
- [Shen04] Sheng, C.Y.; Dean, A.M.: Importance of Gas-Phase Kinetics within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell. *Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004) S.3772-3783
- [Sied06] Siedlecki, M.; van der Nat, K. ; Simeone, E. ; de Jong, W.: The first results of gas and solids characterization obtained during steam-oxygen gasification of biomass in a 100kWth CFB gasifier. World Renewable Energy Congress IX, 19.08.-25.08.2006, Florence, Italy
- [Simw00] Simwonis, D.; Tietz, F.; Stöver, D.: Nickel Coarsening in Annealed Ni/8YSZ Anode Substrates for Solid Oxide Fuel Cells, *Solid State Ionics*, 132 (2000) S.241-251
- [Sinf69] Sinfelt, J.H.: Catalytic Hydrogenolysis over Supported Metals. *Catal. Rev.* 3 (1969) S.175-205
- [Singh05] Singh, D., et al.: Carbon deposition in an SOFC fuelled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources* 142 (2005) S.194-199
- [Shep69] Shephard, F. E.: Activity and properties of nickel catalysts in the hydrogenolysis of propane, *J. Catal.* 14 (1968) S.148-167
- [Steh08] Stehlik, K.: Analyse und Modellentwicklung zur Kontrolle der betriebsbedingten Degradation der oxidkeramischen Brennstoffzelle SOFC. Dissertation. München 2008
- [Stüb02] Stübner, R.: Untersuchungen zu den Eigenschaften der Anode der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC). Dissertation. Dresden 2002
- [Thin08] Thinon, O.; Diehl, F. ; Avenier, P.; Schuurman, Y.: Screening of bifunctional water-gas shift catalysts. *Catalysis Today* 137 (2008) S.29-35
- [TK08] Thyssen Krupp: Crofer 22 APU. Werkstoffdatenblatt Nr. 4146. Ausgabe Juni 2008. http://thyssenkruppvdm.de/_pdf/Crofer22APU_d.pdf
- [Unge02] Ising, M., Unger, C.: Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbeseitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger. Fraunhofer-Institut für Umwelt- Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT. Übersichtsvortrag. Velen 22-24 April 2002
http://www.holzvergasung.info/WWW/UMSICHT/Produkte/ET/pdf/uebersichtsbeitrag_teere_unger_ising.pdf
- [UNO92] Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung: Agenda 21. Rio de Janeiro, 1992

- [Vaße01] Vaßen, R.; Simwonis, D.; Stöver, D.: Modelling of the Agglomeration of Ni-Particles in Anodes of Solid Oxide Fuel Cells, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) S.147-151
- [Volk70] K.E. Volk, Nickel und Nickellegierungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1970)
- [Webe02] Weber, A.; Sauer, B.; Müller, A.C.; Herbstritt, D.; Ivers-Tiffée, E.: Oxidation of H₂, CO and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-Cermet Anodes, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) S.543-550,
- [Webe02 2] Weber, A.: Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. Dissertation. Karlsruhe 2002
- [Wedl97] Wedler, Gerd: Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 4., völlig überarb. u. erw. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH 1997. ISBN 3-527-29481-3
- [Winn05] Winnacker, K.; Küchler, L.; Dittmyer, R.; Keim, W.; Dreysa, G. Oberholz, A.: Chemische Technik. Band 1. 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH 2005
- [Xu89] Xu, J.; Froment, G.: Methane Steam Reforming, Methanisation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE Journal*, 35 (1989) [1] S.88-96
- [Zaho04] Zahoransky, R.: Energietechnik. Systeme zur Energieumwandlung, Kompaktwissen für Studium und Beruf. 2. überarb. und erw. Auflage. Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg 2003. ISBN 3-528-13925-0