

Henrik Timmermann

Untersuchungen zum Einsatz von Reformat
aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der
Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC

Henrik Timmermann

**Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen
Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC**

Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,
Karlsruher Institut für Technologie
Band 17

Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasser- stoffen in der Hochtemperaturbrennstoff- zelle SOFC

von
Henrik Timmermann

Karlsruher Institut für Technologie
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik,
Tag der mündlichen Prüfung: 28.10.2009

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

www.uvka.de

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2010
Print on Demand

ISSN 1868-1603
ISBN 978-3-86644-478-2

„Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC“

Zur Erlangung

des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURSWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Henrik Timmermann

aus Würselen

| | |
|----------------------|--------------------------------|
| Tag des Kolloquiums: | 28.10.2009 |
| Referent: | Prof. Dr.-Ing. R. Reimert |
| Koreferentin: | Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée |

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit entstand während meiner 41/2jährigen Forschungstätigkeit am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik an der Universität Karlsruhe (TH). An erster Stelle gilt mein Dank der Institutsleiterin Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée für die stete Betreuung meiner Arbeit und die Förderung meiner beruflichen Entwicklung sowie die Übernahme des Ko-referates.

Für die wertvollen Anregungen und die Übernahme des Referats bedanke ich mich vielmals bei Herrn Prof. Rainer Reimert.

Ich danke Herrn Dr. Menzler und seinen Mitarbeitern vom Forschungszentrum Jülich für die Belieferung mit unzähligen Zellen, ohne die diese Arbeit so nicht hätte durchgeführt werden können.

Mein Dank geht an alle Studierende, die sich meiner Betreuung in Studien- und Diplomarbeiten anvertraut haben. Stellvertretend sind Dennis Campbell und Kai Fischer zu nennen. Sie haben diese Arbeit durch ihr Engagement entscheidend voran gebracht.

Bei meinen Kollegen möchte ich mich herzlich für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen, die tatkräftige Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern des Engler-Bunte-Instituts, insbesondere Walter Sawady und Sabina Hug, für die gute Zusammenarbeit und die Anregungen, die diese Arbeit bereichert haben.

Des Weiteren bedanke ich mich bei den Firmen J. Eberspächer und BMW für die gute Zusammenarbeit und die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Ein außerordentlicher Dank gebührt meinem sozialen Umfeld, insbesondere meinen Eltern, für die Unterstützung, die ich im Studium und während der Anfertigung der Arbeit erfahren habe.

Henrik Timmermann

Karlsruhe, im Juni 2009

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 2 | AUSGANGSPUNKT UND ZIEL DER UNTERSUCHUNGEN | 5 |
| 3 | GRUNDLAGEN | 11 |
| 3.1 | Brennstoffzelle | 11 |
| 3.1.1 | Grundlagen zur Brennstoffzelle | 11 |
| 3.1.2 | SOFC im Reformatbetrieb | 23 |
| 3.2 | Koksbildung..... | 31 |
| 3.2.1 | Mechanismen der Kohlenstoffablagerung | 34 |
| 4 | EXPERIMENTELLES..... | 39 |
| 4.1 | SOFC-Versuchsstand..... | 39 |
| 4.1.1 | Aufbau des Versuchsstandes | 39 |
| 4.1.2 | Aufbau der verwendeten Zellen | 43 |
| 4.1.3 | Aufnahme von Strom-/Spannungs-Kennlinien | 43 |
| 4.1.4 | Impedanzmessungen | 44 |
| 4.1.5 | Gasanalyse..... | 44 |
| 4.2 | Rasterelektronenmikroskop (REM)..... | 47 |
| 4.3 | Auswahl eines Modellkohlenwasserstoffes für die Untersuchung der Stabilität des SOFC-Betriebs mit Diesel-Reformat..... | 48 |
| 4.4 | Ermittlung der Koksmenge | 49 |
| 4.5 | Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen | 52 |
| 4.5.1 | Durchführung der Messungen | 52 |
| 4.5.2 | Temperaturbereich der Messungen | 53 |
| 4.5.3 | Definition der Modellgaszusammensetzung zur Ermittlung der Koksstoffmenge .. | 54 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.5.4 | Vorgehensweise bei der Ermittlung des Methanumsatzes | 54 |
| 4.5.5 | Parametervariation | 56 |
| 4.5.6 | Langzeitmessungen | 56 |
| 4.6 | Definition der verwendeten Größen | 57 |
| 5 | MODELLENTWICKLUNG | 59 |
| 5.1 | Stationäres isothermes Einzelzellmodell | 59 |
| 5.2 | Adiabates Stack-Modell | 70 |
| 6 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 79 |
| 6.1 | Elektrische Charakterisierung einer SOFC-Einzelzelle im Reformatbetrieb | 80 |
| 6.1.1 | Einfluss der Gaszusammensetzung auf den U/I-Kennlinienverlauf | 80 |
| 6.1.2 | Einfluss der Temperatur auf den U/I-Kennlinienverlauf | 84 |
| 6.1.3 | Ermittlung der Starttemperatur | 88 |
| 6.1.4 | Vergleich des Reformat-Betriebs mit dem H ₂ -Betrieb | 89 |
| 6.2 | Grundlagenuntersuchungen zur Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen an einer Einzelzelle | 92 |
| 6.2.1 | Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Kohlenstoffausbeute | 92 |
| 6.2.2 | Einfluss der Temperatur auf die Kohlenstoffausbeute | 95 |
| 6.2.3 | Ermittlung der Grenzbedingungen für die Koksbildung | 96 |
| 6.2.4 | Elektrochemische Degradation unter Variation der Betriebsbedingungen | 99 |
| 6.2.5 | Untersuchung des Mechanismus der elektrochemischen Degradation durch Kohlenstoff | 101 |
| 6.2.6 | SOFC-Betrieb unter stabilen Bedingungen | 106 |
| 6.3 | Grundlagenuntersuchungen zur Kohlenwasserstoff-Umsetzung an einer Einzelzelle | 110 |
| 6.3.1 | Umsetzung von Methan im SOFC-Betrieb mit Kraftstoff-Reformat | 110 |
| 6.3.2 | Untersuchungen zum Umsatz von Methan im Temperaturbereich von 750 bis 850°C | 113 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.3.3 | Ermittlung einer Kinetik für die Leitkomponente Methan..... | 115 |
| 6.4 | Validierung des elektrochemischen Modells..... | 121 |
| 6.5 | Modellierung eines APU-Stacks..... | 124 |
| 6.6 | Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen | 129 |
| 6.6.1 | Fehlerbetrachtung..... | 129 |
| 6.6.2 | Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen..... | 137 |
| 7 | ZUSAMMENFASSUNG | 143 |
| 8 | LITERATURVERZEICHNIS | 149 |
| 9 | SYMBOLVERZEICHNIS..... | 163 |
| 10 | ABKÜRZUNGEN | 169 |
| A | ANHANG: ERGÄNZENDE BERECHNUNGEN | 171 |
| A.1 | Berechnung des Gesamtvolumenstromes während der Koksvergasung | 171 |
| A.2 | Berechnung der Bodensteinzahl B_o..... | 172 |
| A.3 | Abschätzung des Druckverlustes | 173 |
| A.4 | Berechnung der Feststoffwärmeleitfähigkeit..... | 175 |
| A.5 | Berechnung der Kohlenstoffausbeute durch Bildung von C-Whiskern | 177 |
| A.6 | Berechnung des Volumenstromes unter Betriebsbedingungen | 179 |
| B | NUMERISCHE UMSETZUNG DER MODELLE..... | 183 |
| C | ERGÄNZUNGEN ZU DEN EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNGEN | 187 |
| C.1 | Ergänzungen zu den impedanzspektroskopischen Untersuchungen der elektrochemischen Degradation durch Koksbildung..... | 187 |

| | | |
|------------|--|------------|
| C.2 | Vergleich der U/I-Kennlinien im H₂- und Reformatbetrieb bei $T = 750^{\circ}\text{C}$ | 188 |
| C.3 | Vergleich der elektrochemischen Leistungen der getesteten Zellen..... | 189 |
| C.4 | Betrieb einer SOFC-Einzelle in Kopplung mit einem technischen CPOX-Reaktor | 190 |
| C.5 | Blindmessungen zur Ermittlung der Kohlenstoffausbeute im Messaufbau ohne Brennstoffzelle | 194 |
| D | ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN MESSUNGEN..... | 197 |
| E | STOFFWERTE | 203 |

1 Einleitung

In den neuesten Untersuchungen des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) wird bis zum Ende des 21. Jahrhunderts ein Anstieg der mittleren globalen Oberflächentemperatur um 1,1 bis 6,4 °C prognostiziert [1]. In weiteren Studien des IPCC wird eine aus dem Temperaturanstieg resultierende stärkere Häufung regionaler Wetterextreme wie stärkere Stürme, Dürreperioden, zeitweise Überschwemmungen oder dauerhafte Überflutung von Gebieten durch Anstieg des Meeresspiegels vorhergesagt. Die Hauptursache des Temperaturanstiegs ist der Ausstoß von so genannten Treibhausgasen wie CO₂ und CH₄. Einen nennenswerten Anteil an den CO₂-Emissionen hat in Deutschland der Verkehr, der im Jahre 2006 mit 19% zu den deutschen CO₂-Emissionen beigetragen hat [2]. In diesem Bereich gibt es Bestrebungen, die CO₂-Emissionen zu reduzieren und insbesondere vermeidbare Emissionen, wie sie im Motorleerlauf entstehen, zu vermeiden [3].

Derzeit werden die Motoren zahlreicher **Nutzfahrzeuge** über Nacht im Stand betrieben, um bei Kühlfahrzeugen das Transportgut zu konditionieren oder Strom für den Komfort des Fahrers bereit zu stellen. Der **Standbetrieb** macht nach [4] dabei 20-40% der Betriebszeit des Motors aus. Die Energiekette mit der Wandlung von chemischer Energie des Diesels in mechanische Energie im Motor, die dann über einen Generator in elektrische Energie umgewandelt wird, besitzt insbesondere im Standbetrieb einen sehr niedrigen Wirkungsgrad (<10%) [3], wobei zusätzliche Belastungen durch Lärm, Vibration und Abgase dazu kommen. In den USA werden im Leerlaufbetrieb des Motors von Nutzfahrzeugen jedes Jahr 4 Milliarden l Diesel verbraucht, wobei 11 Millionen Tonnen CO₂, 200.000 Tonnen Stickoxide und 5.000 Tonnen Partikelmasse emittiert werden [5].

Daher gibt es Bestrebungen der Gesetzgebung einiger US-amerikanischer Staaten, den Nachtbetrieb der Motoren im Stand zu verbieten und den Leerlaufbetrieb insgesamt auf wenige Minuten zu beschränken [6].

Im **PKW-Bereich** gibt es ebenfalls das Ziel, einen effizienteren Standbetrieb zu gewährleisten, um elektrische Verbraucher, wie z.B. Klimaanlage, auch im Stand betreiben zu können [7].

Bezüglich der oben beschriebenen Probleme hat ein direkter Energiewandler auf Brennstoffzellenbasis deutliche Vorteile gegenüber der momentan verwendeten Kette aus Verbrennungsmotor und Lichtmaschine.

Die wesentlichen Vorteile von Brennstoffzellen für die Bordnetzversorgung von Nutz- und Personenkraftfahrzeugen liegen im Vergleich mit dem Generator dabei vor allem in folgenden beiden Punkten:

- Der Strom kann mit einem wesentlich höheren Wirkungsgrad bereitgestellt werden, als über die konventionelle Kette Motor-Generator-Batterie. Dies trägt zu einer **Reduktion von Kraftstoffverbrauch und Emissionen** bei. Im Vergleich zu motorgetriebenen Generatoren benötigt ein Brennstoffzellen-System zur Erzeugung derselben elektrischen Energie deutlich weniger Kraftstoff [8]. Neben den Lärm-Emissionen werden auch die Stickoxid- (um den Faktor 5) und die CO-Emissionen deutlich reduziert [9].
- Die Brennstoffzelle kann außerdem motorunabhängig betrieben werden. Dies eröffnet neben der gleichmäßigen und effizienten Energieversorgung des Bordnetzes auch bei Stillstand des Motors völlig neue Möglichkeiten für Zusatzfunktionen, wie z.B. eine Standklimatisierung und/oder Bürofunktionen des Automobils [7, 10].

Laut Heinzl et al liegt das weltweite Potential für Brennstoffzellen(BSZ)-Bordnetzsysteme im mobilen Bereich bei 1,2 Mio. Stück pro Jahr (900.000 PKW der Oberklasse, 280.000 Nutzfahrzeuge, 36.000 Wohnmobile und sonstige) [3]. Hinzu könnten stationäre APU-Systeme zur Notstromversorgung von Verbrauchern in abgelegenen Regionen kommen, die auf Energieträger mit hoher Energiedichte angewiesen sind.

Bedingung für einen breiten Markteinsatz einer Brennstoffzelle in den nächsten Jahren als motorunabhängige Stromversorgung ist allerdings die Verwendung von herkömmlichem Motorenkraftstoff. Die derzeit als Stromquelle für Elektrofahrzeuge favorisierte PEM-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane) ist dabei nur begrenzt geeignet, da zu deren Betrieb Wasserstoff hoher Reinheit benötigt wird. Dieser müsste aus dem Kraftstoff in einem sehr aufwendigen Verfahren an Bord des Fahrzeuges erzeugt werden [11].

Für die motorunabhängige Stromversorgung konventionell angetriebener Fahrzeuge wird daher der Einsatz der keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) favorisiert, da diese aufgrund der höheren Betriebstemperatur von 600 bis 1.000 °C zu-

sätzlich zu Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid umwandeln kann. Dadurch entfällt der bei der PEM notwendige hohe Reinigungsaufwand des Brenngases und es sind kompaktere Systeme mit Netto-Wirkungsgraden um die 40% realisierbar [12]. Dabei ist die vergleichsweise hohe Arbeitstemperatur eines SOFC-Stacks von 700 °C bis 800 °C zwar für den schnellen Kaltstart ein Nachteil, aus Gesichtspunkten des Wärmehaushaltes und der Kühlung des Stacks jedoch von Vorteil. Die bei der Reaktion an den Elektroden bei hoher Temperatur entstehende Wärme wird über die überschüssige Reaktionsluft und das Abgas vollständig abgeführt. Externe Kühler und ein Schutz vor Einfrieren des Systems sind somit überflüssig.

Erste Untersuchungen zu SOFC-APU (engl.: auxiliary power units)- Systemen wurden in den Jahren 2000-2007 (für den PKW [7, 10] und für den LKW [13-15]) durchgeführt. Die technische Reife der Systeme wurde aber noch nicht erreicht. In dieser Arbeit sollen daher Untersuchungen an SOFC-Einzelzellen durchgeführt werden, durch die ein stabiler und effizienter Betrieb des SOFC-Stacks unter APU-Systembedingungen möglich wird. Der Stand der Technik im SOFC-Betrieb mit Kraftstoffreformaten und die zu Beginn dieser Arbeit bestehenden Herausforderungen werden im nächsten Kapitel beschrieben.

2 Ausgangspunkt und Ziel der Untersuchungen

Ausgangspunkt der Untersuchungen

Seit der Entwicklung der ersten keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle im Jahre 1905 wurde eine Vielzahl von Untersuchungen an der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC durchgeführt [16]. Dabei wurde neben Wasserstoff insbesondere Methan als Brennstoff eingesetzt, da dieser in den weit verbreiteten Gasen Erdgas, Biogas und Grubengas verfügbar und in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle gut umsetzbar ist. Die meisten Untersuchungen erfolgten im Labormaßstab an kleinen Einzelzellen mit Elektrodenflächen kleiner als 16cm^2 . Eine Auswahl der Untersuchungen wird in ([17-25]) beschrieben. Die Langzeitstabilität im Betrieb mit Methan wurde bereits in am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) durchgeführten Untersuchungen [25] nachgewiesen. Die längste Betriebsdauer einer SOFC-Einzelzelle wurde mit 40.000 Betriebsstunden von Siemens Westinghouse erreicht [26].

Für Brennstoffzellen mit elektrischen Leistungen im Bereich von mehreren kW haben einige Hersteller mehr als 1.000 Betriebsstunden erzielt. Die höchsten Betriebsdauern wurden dabei mit 16.000 h von Siemens Westinghouse, 9.000 h von Haldor Topsoe und 4.500 h von Sulzer Hexis nachgewiesen [26]. Eine Übersicht über die Betriebsdaten weiterer Hersteller findet sich in [26].

Die meisten Hersteller betrieben ihre Systeme mit Erdgas [26]. Dabei gelang es Siemens Westinghouse, ein 110 kW (elektrisch)-System über 20.000 h zu betreiben. Der maximale elektrische Wirkungsgrad, der mit diesem System erreicht wurde, liegt bei 47% [27]. Chubu erzielte 15 kW elektrische Leistung über 7500 h [26]. Mehrere Firmen sind in der Entwicklung von Erdgas-basierten Systemen im Leistungsbereich bis 5 kW engagiert [26]. Dabei wurde von Sulzer Hexis mit einem 1 kW System eine Betriebsdauer von 4.500 h erreicht. Die australische Firma CFCL erzielte 1.900 h Betriebsdauer [26].

Für den Betrieb mit höheren Kohlenwasserstoffen als Methan gibt es weniger Untersuchungen. Im Labormaßstab wurde die Stabilität von Einzelzellen untersucht. An der Standard-Anode, bestehend aus Ni und YSZ, zeigte sich in mehreren Untersuchungen, dass für Koh-

lenwasserstoffe mit C-C-Bindungen wie Ethan, Ethen [28], Ethanol [29] und i-Oktan [29, 30] Koksbildung und daraus resultierend, eine Störung des Betriebes auch unter Bedingungen auftrat, unter denen thermodynamisch kein Graphit gebildet werden darf. Ausser mit Methan konnte nur mit Methanol ein degradationsfreier Betrieb über 4h erreicht werden [29]. Kikuchi et al. zeigten, dass durch die Zugabe von Rhutenium und von Calciumoxid in die Anode die Koksbildung reduziert werden kann [28].

Zhan konnte eine Einzelzelle mit einer modifizierten Anode mit i-Octan über 50 h betreiben, Gorte und McIntosh zeigten für Anoden mit Cu/Ceroxid-Mischungen, dass mit n-Butan, Methan, Propan, n-Dekan und Toluol ein stabiler Betrieb über jeweils 20 h möglich ist [31].

Ein SOFC-System mit Vorreformer wurde von der australischen Firma CFCL mit LPG (Propan/Butan) bei 1 kW über 100 h betrieben [32].

SOFC-APU-Systeme für die mobile Anwendung wurden im Jahre 2004 von BMW, Delphi [7, 10], Webasto [13] und General Dynamics [4] entwickelt. Dabei hat Delphi bereits zwei Jahre zuvor in Zusammenarbeit mit BMW die 2. Generation seines APU-Systems vorgestellt (s. Abbildung 2.1). Das System sollte sowohl für Nutzfahrzeuge, als auch in PKW eingesetzt werden und eine elektrische Leistung von bis zu 5 kW liefern [7]. Im Jahre 2003 wurde eine Startzeit des Systems (von Raumtemperatur bis zur angestrebten Nennbetriebstemperatur von 750° C) von 1h erreicht, bei 750°C konnte an einer Einzelzelle im Betrieb mit einer Mischung aus 48 vol% H₂/N₂ eine elektrische Leistung von 0,84 W/cm² erzielt werden. Ein zweiter Hersteller eines 1kW-APU-Systems für Nutzfahrzeuge ist die Firma Webasto, die im Jahre 2005 ein System vorgestellt hat, mit dem eine Startzeit von 2 h und eine maximale elektrische Leistung von 420 W bei einem Brutto-Wirkungsgrad von 10% erreicht wurden [13]. Das System wurde über 14 h stabil mit Diesel-Kraftstoff betrieben.

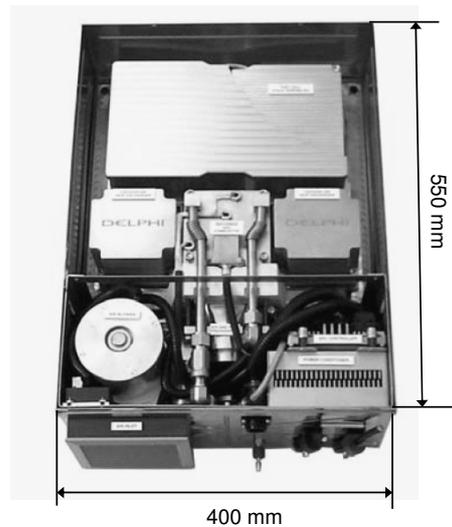


Abbildung 2.1 2.Generation des Delphi/ BMW-APU-Systems (Quelle: [33])

Die bis zum Jahre 2004 erreichten Betriebsdaten der SOFC-APU-Systeme (Startzeit =1 h [7], Leistungsdichte von 160 mW/cm^2 [15]), das Wissen über die Korrosionsbeständigkeit im Betrieb mit Diesel-Reformat (nachgewiesene Lebensdauer im Betrieb mit Diesel: 14 h) und die nachgewiesene Thermozyklenfestigkeit (14 Aufheizzyklen [7]) treffen noch nicht die angestrebten Ziele für die Serie. Diese sind im Einzelnen:

- Startzeit: 10 min [10]
- Volumetrische Stackleistungsdichte: 1 kW/l (bei 60 Zellen und einer Einzelzellhöhe von 5mm entspricht dies einer Einzelzelleistungsdichte von 500 mW/cm^2) [7]
- Lebensdauer: 10.000 h [7]
- Startzyklen: 5000 [7]

Um diese Ziele zu erreichen, ist somit noch weiterer Entwicklungsaufwand nötig. Daher wurde im Jahre 2005 das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit geförderte Projekt ENSA gestartet mit dem Ziel „der Bereitstellung von Systemkomponenten für SOFC Systeme für die Praxisanwendung im Zeitraum nach 2008. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Qualifizierung und Adaption geeigneter Bauteile für die ‚Nebenaggregate‘ (Reformer, Wärmeübertrager, Brenner zur Abgasnachbehandlung), bzw. den so genannten ‚Balance of Plant‘ Komponenten (Luftversorgung, Verbindungen, Isolierung, Sensoren, Leistungselektronik), die neben dem SOFC-Stack notwendig sind, um ein Gesamtsystem zur direkten elektro-

chemischen Umwandlung von Benzin/Diesel in elektrischen Strom zu realisieren. [...] Nebenaggregate für SOFC-Systeme sollen in diesem Projekt für den Einsatz als motorunabhängige Stromerzeugung in Fahrzeugen ($< 5 \text{ kW}_{\text{el}}$) qualifiziert und geeignet angepasst werden. Dabei soll eine Konzentration auf konventionelle Motorkraftstoffe mit Schwerpunkt Diesel erfolgen, um die Arbeiten geeignet fokussieren zu können. Zudem lassen sich damit auch erste Ergebnisse für stationäre Anwendung mit Heizöl oder zu Anwendungen für SOFC-Systeme höherer Leistung im Transportbereich (Schwerlastverkehr, Baumaschinen, Lokomotiven, Schiffe etc.) ableiten.“ [34]

Projektpartner sind neben der Firma BMW und dem Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe, das Engler-Bunte-Institut- Bereich Gas, Erdöl, Kohle der Universität Karlsruhe, das Oel-Wärme-Institut aus Aachen, das Forschungszentrum Jülich sowie die Firmen J. Eberspächer GmbH und Co KG und Behr. Teile der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen dieses Projektes durchgeführt. Nachfolgend werden die Ziele dieser Arbeit aufgeführt.

Ziel der Untersuchungen

Ziel der Arbeit ist es, Aussagen über den Umsatz von Kohlenwasserstoffen an der SOFC-Anode und über dabei entstehende Kohlenstoffablagerungen zu treffen. Es sollen stabile Betriebspunkte identifiziert werden, unter denen ein Langzeitbetrieb ohne verstärkte Degradation der elektrochemischen Leistungsfähigkeit durch Koksbildung möglich ist. Des Weiteren sollen Untersuchungen zur erzielbaren Leistungsdichte und zur Optimierung des elektrischen Stackwirkungsgrades durchgeführt werden. Hierzu werden Modelle zur Berechnung der elektrischen Leistungsfähigkeit des SOFC-Stacks erstellt, mit denen der Konzentrationsverlauf der Gase in der Anode wiedergegeben und die zu erwartende Stack-Leistung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und der Zellausführung berechnet werden kann. So können in Simulationsrechnungen die reaktionstechnisch relevanten Betriebsbedingungen ermittelt werden, unter denen ein möglichst effizienter Langzeitbetrieb der SOFC bei Einsatz von kohlenstoffhaltigen Brenngasen möglich ist. Die Parameter für die Modellierung werden aus Messungen an Einzelzellen im Labormaßstab gewonnen.

Im Folgenden sind die Fragestellungen, die untersucht werden sollen, aufgelistet:

- Ermittlung von stabilen Betriebsbedingungen des SOFC-Stacks bezüglich Aufkohlung im Temperaturbereich von $T = 650$ bis 850°C im Betrieb mit Reformat aus flüssigen Kraftstoffen
- Ermittlung der Leistungsdichte von SOFC-Einzelzellen in Abhängigkeit der Betriebsparameter O/C-Verhältnis und Temperatur (im Bereich von $T = 650$ bis 850°C) im Betrieb mit Reformat aus flüssigen Kraftstoffen
- Ermittlung der Starttemperatur, ab der 30% der Betriebsnennleistung erreicht werden
- Erzielbarer Kohlenwasserstoffumsatz für die Leitkomponente CH_4 , da dieser Kohlenwasserstoff in der höchsten Konzentration im Reformat vorliegt ([35])
- Modellgestützte Optimierung des Stack-Betriebs durch Simulation des Stack-Betriebs unter Variation der Betriebsparameter (Brennstoffleistung, O/C-Verhältnis) und der Zellparameter (Anodendicke, Anodenporosität, Anodenporendurchmesser, elektrischer Widerstand)

Der Fokus soll dabei auf dem Betrieb mit Diesel-Reformat liegen, da dieser Kraftstoff im Betrieb von LKW und von PKW dominiert.

Gliederung der Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in die folgenden Teile:

In Kapitel 3 werden die zum weiteren Verständnis der Arbeit nötigen Vorgänge, die im SOFC-Betrieb mit Wasserstoff und mit Reformaten ablaufen, erläutert. Ein großer Teil dieses Kapitels widmet sich den Mechanismen und der mathematischen Beschreibung von Kohlenstoffablagerungen an Ni.

Kapitel 4 enthält die experimentelle Vorgehensweise, die Beschreibung der Versuchsstände und der Analytik.

Kapitel 5 umfasst die Entwicklung der Modelle, die im Ergebnisteil zur Ermittlung einer Kinetik für die Methan-Umsetzung und zur Stackleistungsberechnung eingesetzt werden.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse zur Stabilität im Reformatbetrieb, zur Methanumsetzung und die Simulationsergebnisse dargestellt. Im letzten Teilkapitel werden diese diskutiert.

Am Schluss folgen die Zusammenfassung und ein Ausblick

3 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das weitere Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen erläutert. Dabei werden zunächst die Anforderungen an die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC behandelt. Der Schwerpunkt von Kap. 3.1.2 liegt auf dem Kohlenwasserstoff-Betrieb und den hierbei ablaufenden Vorgängen in der SOFC. Da die Koksbildung ein wichtiges Thema dieser Arbeit darstellt, enthält der letzte Teil dieses Kapitels eine Übersicht über die Koksbildungsmechanismen und mögliche Auswirkungen auf den SOFC-Betrieb.

3.1 Brennstoffzelle

3.1.1 Grundlagen zur Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, welchem der Brennstoff und das Oxidationsmittel kontinuierlich zugeführt werden. Die Oxidation des Brennstoffes und die Reduktion des Oxidationsmittels laufen dabei in verschiedenen Gasräumen ab, die durch einen Elektrolyten getrennt sind. Auf diese Weise wird eine direkte Verbrennung vermieden, in welcher der komplette Heizwert des Brennstoffes in thermische Energie umgewandelt würde. Dieser wird in der Brennstoffzelle elektrochemisch oxidiert, so dass ein Großteil der im Brennstoff gespeicherten chemischen Energie direkt in elektrische Arbeit und nur ein Teil in thermische Energie umgewandelt wird.

Thermodynamik der Brennstoffzelle

Im Idealfall entspricht die in der Brennstoffzelle maximal erzielbare elektrische Arbeit der freien Reaktionsenthalpie ΔG für die Oxidationsreaktion des Brennstoffes. Die elektrische Spannung berechnet sich dann nach Gleichung (hier dargestellt für H_2 als Brennstoff):

$$U_{Nernst} = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O} \sqrt{p^o}} \right) = U^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O} \sqrt{p^o}} \right) \quad (3.1)$$

ΔG^0 ist dabei für Standarddruck definiert. Die Temperaturabhängigkeit wird aus der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie nach Gleichung (3.2) berechnet.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.2)$$

ΔH^0 und ΔS^0 sind temperaturabhängig, werden oft aber als konstant angenommen [36]. Für den thermodynamischen Wirkungsgrad η_{th} einer Brennstoffzelle ergibt sich die Gleichung:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} = 1 - T \cdot \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (3.3)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist somit am höchsten für Brennstoffe, die ein niedriges Verhältnis der Reaktionsentropie zur Enthalpie aufweisen.

In Tabelle 3.1 sind die Standardreaktionsenthalpien und Wirkungsgrade unter Standardbedingungen einiger technisch relevanter Brennstoffe aufgeführt.

Hier zeigt sich, dass bei Standardbedingungen die thermodynamische Spannung für Kohlenstoffmonoxid am höchsten ist, der thermodynamische Wirkungsgrad aber für Methan den größten Wert aufweist.

Allerdings sagen diese Werte noch nichts über die Kinetik und Überspannungen, die im Betrieb mit diesen Stoffen auftreten können aus. Die in Tabelle 3.1 aufgeführten Werte stellen daher nur die obere Abschätzung für das Potential dieser Stoffe dar. In der Realität kann sich daher der ergebende Trend ändern. Diese Fragestellung wird weiter unten in diesem Kapitel behandelt.

Tabelle 3.1 thermodynamische Daten für verschiedene Brennstoffzellenreaktionen bei 298 K
[37]

| Brennstoff | Reaktion | ΔH_0 kJ mol ⁻¹ | ΔG_0 kJ mol ⁻¹ | n | U_0 V | η_{th} % |
|---------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|------------|---------------|
| Wasserstoff | $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ | -285,8 | -237,2 | 2 | 1,229 | 83,0 |
| Methan | $CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$ | -889,9 | -817,6 | 8 | 1,060 | 91,9 |
| Kohlenmonoxid | $CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ | -282,8 | -257,0 | 2 | 1,332 | 90,9 |

Funktionsweise der SOFC

In Abbildung 3.1 sind schematisch die in der SOFC ablaufenden Vorgänge dargestellt.

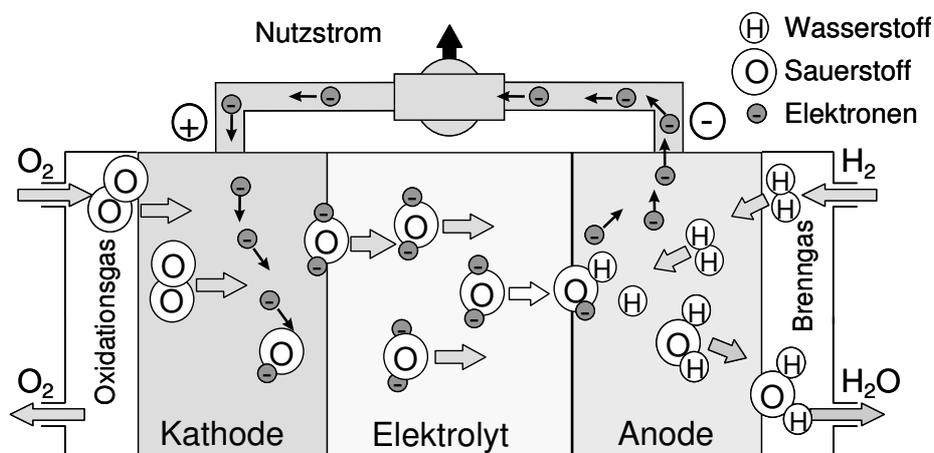


Abbildung 3.1 Funktionsprinzip der SOFC

Die Redox-Reaktion zwischen Brenngas und Oxidationsmittel läuft an den Elektroden durch einen Elektrolyten räumlich getrennt ab.

Das Oxidationsmittel O₂ wird an der Kathode zugeführt. Es diffundiert aus dem Kathodengasraum an die Grenzfläche Gasraum/Elektrolyt/ Kathode, wo es dissoziiert und dann ionisiert wird. Diese Vorgänge können in der Gleichung



zusammengefasst werden.

Die hierbei entstehenden O^{2-} -Ionen wandern aufgrund von Potentialunterschieden von der Kathode durch den Elektrolyten zur Anode. An der Grenzfläche Anodengasraum/Elektrolyt/Anode laufen dann die Dissoziation des Wasserstoffs und die nachfolgende elektrochemische Oxidation nach der Gleichung



ab. Die hierbei frei werdenden Elektronen werden von der Anode über einen äußeren Stromkreis, in dem sie elektrische Arbeit verrichten, zur Kathode geführt. Damit diese Reaktionen in der oben beschriebenen Weise ablaufen können, müssen die Elektroden und der Elektrolyt bestimmten Anforderungen genügen, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

Werkstoffe der SOFC

Elektrolyt

Der Elektrolyt hat zum einen die Funktion, die Gasräume der Anode und der Kathode voneinander zu trennen. Er muss somit gasdicht sein. Eine weitere Voraussetzung ist eine ausreichende Ionenleitfähigkeit für O^{2-} -Ionen. Die Elektronenleitfähigkeit sollte hingegen möglichst niedrig sein, um Kurzschlussströme zu vermeiden. Im Falle einer elektrolytgestützten Zelle, in der der Elektrolyt das tragende Element bildet, sollte der Elektrolyt auch eine ausreichende mechanische Festigkeit besitzen.

Das am häufigsten verwendete Elektrolytmaterial ist dotiertes Zirkonoxid [38]. Durch die Dotierung kann zum einen ein temperaturbedingter Phasenwechsel unterbunden, sowie die ionische Leitfähigkeit erhöht werden. So kommt meist mit 8 mol% Yttrium dotiertes Zirkonoxid (8YSZ) als Elektrolytmaterial zum Einsatz.

Elektroden

Die Elektrodenwerkstoffe sollten im Gegensatz zum Elektrolyten eine möglichst hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen, um einen ausreichenden Transport der Elektronen von bzw. zu der Elektrode zu gewährleisten. Des Weiteren muss die Elektrode neben einer katalytischen Aktivität für die chemischen Reaktionen auch eine ausreichende Porosität besitzen, damit die Gase an die Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode/Gasraum, an der die elektrochemischen Reaktionen stattfinden, transportiert bzw. die Reaktionsprodukte abtransportiert werden können. Um mechanische Spannungen durch unterschiedliches thermisches Ausdehnungsverhalten der Elektroden und des Elektrolyten zu vermeiden, sollten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der entsprechenden Werkstoffe nicht zu unterschiedlich sein. Außerdem darf keine Interdiffusion bzw. Sekundärphasenbildung auftreten.

Kathode

Für die Kathode wird bei Temperaturen von 800 °C und höher dotiertes Lanthanmanganat (LaMnO_3) eingesetzt. Durch Dotierung mit Strontium kann die Leitfähigkeit erhöht werden. So erreicht die elektronische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM) bei 800 °C Werte von $\sigma > 1,2 \cdot 10^4 \text{ S/m}$ [39]. Allerdings liegt die ionische Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen unter der elektronischen, so dass die Reaktion sehr stark auf die Dreiphasengrenze Gasraum/Kathode/Elektrolyt begrenzt bleibt. Dieses Problem kann durch die Verwendung einer Kompositkathode, die aus LSM und einem Ionenleiter besteht, verringert werden. Eine noch weitere Erhöhung der 3Phasengrenze kann durch Verwendung eines Mischleiters wie dotierten Lanthanferriten, die sowohl eine relativ hohe elektronische, als auch eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen, erhöht werden. Dieses Material hat den zusätzlichen Vorteil, dass es bereits bei niedrigeren Temperaturen eine höhere elektronische Leitfähigkeit als LSM besitzt und so die Betriebstemperatur um ca. 50 °C abgesenkt werden kann [40]. In dieser Arbeit kommen daher ausschließlich Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-Kathode zum Einsatz. Da das Sr aus dem LSCF mit dem Zirkonoxid aus dem YSZ zu einer unerwünschten Zweitphase aus SZrO_3 reagiert, wird zwischen die Kathode und den Elektrolyten eine $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) -Zwischenschicht aufgebracht, durch die eine Diffusion des Sr zum Elektrolyten verhindert wird.

Anode

In der Anode wird Nickel als Elektrodenmaterial verwendet, das eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit ($\sigma > 10^5$ S/m) besitzt und als Katalysator für die elektrochemische H₂- bzw. CO-Oxidation fungiert. Allerdings ist der thermische Ausdehnungskoeffizient mit $18 \cdot 10^{-6}$ 1/K um einiges größer als derjenige des Standardelektrolytmaterials YSZ ($10,5 \cdot 10^{-6} \dots 11 \cdot 10^{-6}$ 1/K). Außerdem ist die ionische Leitfähigkeit des Nickels vernachlässigbar gering, so dass der Reaktionsraum bei einer reinen Ni-Elektrode nur sehr begrenzt ist. Aus diesen Gründen wird dem Nickel YSZ zugemischt. Dadurch entsteht ein sogenanntes Cermet (Ceramic-Metal), das wie bei der Kompositkathode eine elektronen- und ionenleitende Phase bildet und dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient an den Ausdehnungskoeffizienten des Elektrolyten angepasst ist. Da ein entscheidender Verlustanteil durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten verursacht wird, ist man bestrebt, diesen möglichst dünn zu gestalten. Da dieser dann nicht mehr ausreichend Festigkeit besitzt, um die Zelle zu tragen, wurden am Forschungszentrum Jülich (FZJ) anodengestützte Zellen entwickelt, die ein 300 – 2.000 μm dickes Anodensubstrat, welches die Zelle trägt, und eine 7 μm dicke Anodenfunktionsschicht besitzen [41, 42]. Bei dieser Zelle beträgt die Elektrolytdicke nur 10 μm . Der ohmsche Widerstand des Elektrolyten kann so um eine Größenordnung gesenkt werden. Aus diesem Grunde werden in dieser Arbeit ausschließlich anodengestützte Zellen (ASC) des FZJ verwendet

Verlust-Anteile

Die oben formulierten Gleichungen für die thermodynamische Zellspannung und für den thermodynamischen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle beschreiben nur den Gleichgewichtszustand. Im realen Betrieb kann schon die Leerlaufspannung, also die Spannung im unbelasteten Fall, aufgrund von Undichtigkeiten oder internen Kurzschlüssen unter der theoretischen Zellspannung liegen. Wird nun eine elektrische Last angelegt, so entstehen weitere Spannungsverluste. Diese lassen sich in 3 Bereiche aufteilen:

- Aktivierungsverluste
- ohm'sche Verluste
- Diffusionsverluste

Der Spannungsabfall kann in einer Strom-/Spannungskennlinie (U/I -Kennlinie, s. Abbildung 3.2) dargestellt und den einzelnen Verlustmechanismen zugeordnet werden. Im Folgenden soll auf die einzelnen Mechanismen näher eingegangen werden.

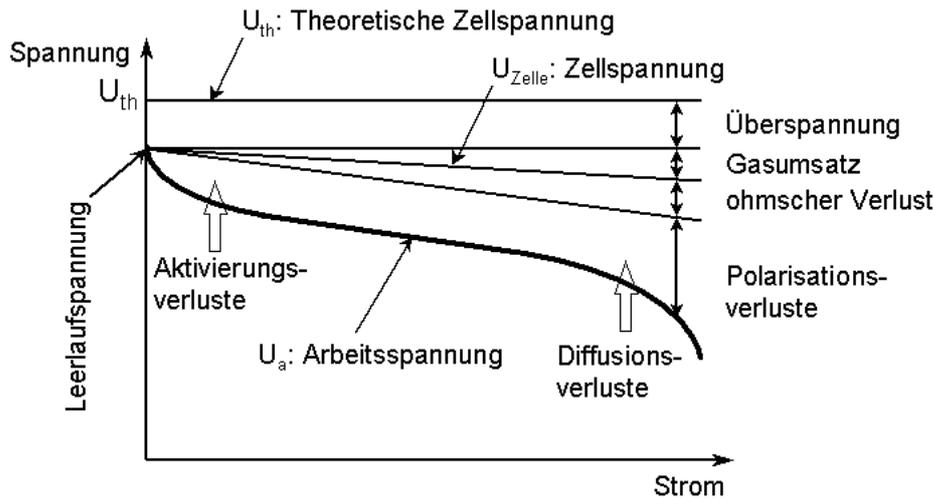


Abbildung 3.2 Strom-/Spannungskennlinie

Aktivierungsverluste

Der starke nichtlineare Abfall in der Strom-/Spannungskennlinie bei niedrigen Stromdichten ist auf Aktivierungsverluste der an den Elektroden ablaufenden Reaktionen zurückzuführen. Eine niedrige Reaktionsgeschwindigkeit produziert hierbei zu wenige Ladungsträger, um die Leerlauf-Spannung bei einem Stromfluss aufrecht erhalten zu können. Dieser Spannungsabfall ΔU_{Akt} wird implizit durch die Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben [43]:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{zF \Delta U_{Akt}}{RT}\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF \Delta U_{Akt}}{RT}\right) \right] \quad (3.6)$$

z ist die Zahl der pro Formelumsatz in der elektrochemischen Oxidation übertragenen Ladungsträger und $j_{0,An}$ die Austauschstromdichte für die Anode:

$$j_{0,An} = \left[k_{An,1} \exp\left(-\frac{E_{An,1}}{RT}\right) + k_{An,2} \exp\left(-\frac{E_{An,2}}{RT}\right) \right] (p_{H_2,e})^a (p_{H_2O,e})^b \quad (3.7)$$

und für die Kathode:

$$j_{0,Kat} = k_{Kat} (p_{O_2,e})^c \exp\left(-\frac{E_{Kat}}{RT}\right) \quad (3.8)$$

$j_{0,i}$ ist die Austauschstromdichte, die der Ladungsträgerzeugung in einer Reaktionsrichtung im Gleichgewicht entspricht. Sie beeinflusst den Spannungsabfall durch Aktivierungsverluste im belasteten Fall maßgeblich über die Abhängigkeit der Parameter k_i und E_i vom verwendeten Elektrodenmaterial und von der 3Phasengrenzfläche. Zusätzliche Einflussgrößen, von denen $j_{0,i}$ abhängt, sind nach Gl. (3.7) die Gaszusammensetzung und die Temperatur [43]. j_0 steigt mit der Temperatur, dies führt zu einer Verringerung des Aktivierungsverlustes mit zunehmender Temperatur.

Ohm'sche Verluste

Die ohm'schen Verluste beinhalten den elektrischen Widerstand der Elektroden, des Elektrolyten und einen Kontaktwiderstand für die Kontaktierung der Elektroden mit einem elektrodenleitenden Material. Sie verursachen den linearen Spannungsabfall in der U/I-Kennlinie nach der Gleichung:

$$\Delta U_{ohm} = R_{ohm} \cdot j \quad (3.9)$$

Dieser ist meistens für den Elektrolyten am größten, da dieser eine geringere elektrische Leitfähigkeit besitzt als die Elektroden.

Diffusionsverluste

Bei hohen Stromflüssen entsteht ein hoher Verbrauch des Oxidations- bzw. Reduktionsmittels. Hierdurch nimmt der Partialdruck des Stoffes direkt an der Elektrodenoberfläche ab. Verläuft der Stofftransport der Komponente zu der Elektrode nicht schnell genug, so kann der Konzentrationsabfall nicht ausgeglichen werden und es entsteht ein weiterer Spannungsver-

lust. Dieser ergibt sich aus der Nernst-Gl. (3.1) für die Anodenseite über die Differenz des elektrochemischen Potentials bei verschiedenen Partialdrücken:

$$\Delta U_{\text{Diff}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2,e} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{H_2O,e}} \right) \quad (3.10)$$

Der Index e steht für den Partialdruck an der Grenzfläche Anode / Elektrolyt

Die Linearisierung des Fick'schen Gesetzes führt bei Stofftransportlimitierung zu der Beziehung

$$\frac{D_{i,\text{eff}}}{d_A} \cdot (c_i - c_{i,e}) = -{}^n q_{i,\text{el}} \quad (3.11)$$

${}^n q_{i,\text{el}}$ wird durch das faradaysche Gesetz beschrieben:

$${}^n q_{i,\text{el}} = \pm \frac{j}{z \cdot F} \quad (3.12)$$

Das Vorzeichen ist positiv für Produkte und negativ für Edukte.

Durch Gleichsetzen von Gl. (3.11) und (3.12) und Auflösen nach $c_{i,e}$ werden mit dem idealen Gasgesetz die Partialdrücke $p_{i,e}$ erhalten:

$$p_{i,e} = p_i \pm \frac{j \cdot d_A \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot D_{i,\text{eff}}} \quad (3.13)$$

Gl. (3.13) für $i = H_2, H_2O$ mit $z = 2$ eingesetzt in Gl. (3.10) ergibt

$$\Delta U_{\text{Diff}} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{\left(p_{H_2} - \frac{j \cdot d_A \cdot R \cdot T}{2 \cdot F \cdot D_{H_2,\text{eff}}} \right) \cdot p_{H_2O}}{\left(p_{H_2O} + \frac{j \cdot d_A \cdot R \cdot T}{2 \cdot F \cdot D_{H_2O,\text{eff}}} \right) \cdot p_{H_2}} \right] \quad (3.14)$$

Gl. (3.14) kann umgeschrieben werden zu

$$\Delta U_{\text{Diff}} = -\frac{RT}{2 \cdot F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{max}}} \right) + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \left(1 + \frac{j \cdot p_{H_2}}{j_{\text{max}} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (3.15)$$

j_{\max} ist hier die Grenzstromdichte (s. [43]), die den effektiven Diffusionskoeffizienten und den Partialdruck p_{H_2} beinhaltet:

$$j_{\max} = \frac{D_{H_2,eff} \cdot 2 \cdot F \cdot p_{H_2}}{d_A \cdot R \cdot T} \quad (3.16)$$

Bei dieser Stromdichte würde der Brennstoffpartialdruck am Elektrolyten zu null werden. Somit kann kein höherer Strom als die Grenzstromdichte erzeugt werden. Nach Gl. (3.15) macht sich der Spannungsverlust durch Stofftransport mit seinem logarithmischen Anstieg insbesondere bei höheren Stromdichten bemerkbar.

Diese Spannungsverluste zusammen führen zu einer Verringerung des elektrischen Wirkungsgrades gegenüber dem thermodynamischen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle.

Brennstoffzellenstacks

Die Zellspannung einer einzelnen Zelle wird durch die Nernstspannung limitiert, die für Wasserstoff je nach Betriebsbedingungen im Bereich von 1...1,2 V liegt. Aufgrund der oben beschriebenen Überspannungen werden aber erst bei Spannungen um die 0,7 V ausreichende Stromdichten erzielt. Um Spannungen von 42 V oder höher zu erreichen, müssen daher mindestens 60 Einzelzellen zu einem Brennstoffzellenstack elektrisch in Reihe geschaltet werden. Dabei kann die Ausführung der einzelnen Zellen tubular (als Röhren) oder planar erfolgen. Letzteres Konzept hat für die mobile Anwendung Vorteile, da bei diesem Konzept der Weg für die Stromableitung kürzer ist als beim tubularen und somit höhere Leistungsdichten erzielt werden können [27]. In Abbildung 3.3 ist eine Wiederholungseinheit (Kassette) eines planaren SOFC-Stacks für APU-Anwendungen dargestellt, die vom Forschungszentrum Jülich entwickelt wurde [44]. Die Stromableitung erfolgt an der Anodenseite über ein Ni-Netz an das Interkonnektorblech. Dieses ist aus einem Spezialstahl gefertigt, dessen Ausdehnungskoeffizient an den der SOFC angepasst ist [45]. Neben der Stromableitung hat der Interkonnektor die Funktion, die Gaszu- und abfuhr an die Elektroden zu gewährleisten. Kathodenseitig erfolgt die elektrische Kontaktierung mit dem Interkonnektorblech über keramische Elektrodenleiter wie LSM oder $LaCoO_3$ [46]. Die Zelle wird mit Hilfe eines Glas- oder Metalllotes in das Fensterblech eingelötet. Dieses wird mit dem Interkonnektorblech zu einer Kassette verschweißt.

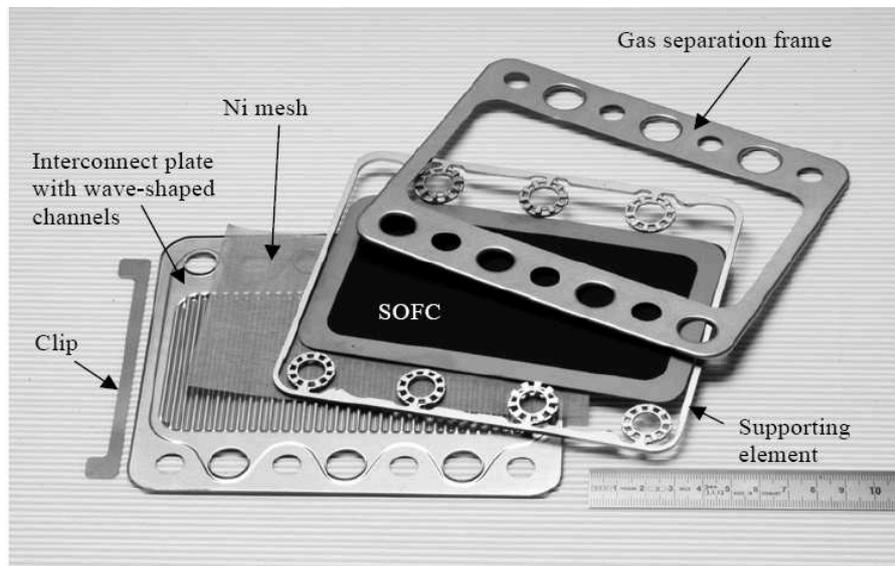


Abbildung 3.3 Elemente einer Kassette für die mobile Anwendung (aus [44])

Die Kassetten werden mit einem Lot miteinander zu einem Brennstoffzellenstack verlötet (Abbildung 3.4).

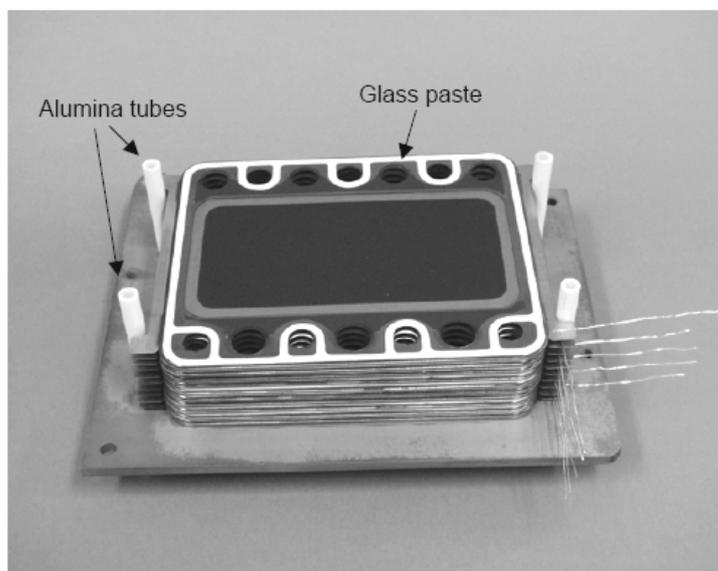


Abbildung 3.4 Aufbau eines Leichtbau-Stacks für die APU-Anwendung aus [44]

Die Betriebstemperatur des Stacks wird bei diesem Konzept durch die Temperaturbeständigkeit des Interkonnektorbleches begrenzt, welches bei Temperaturen von bis zu 900°C korrosionsbeständig unter Brennstoffzellenbedingungen ist [45].

Brennstoffzellensysteme

Zusätzlich zum Brennstoffzellenstack sind in einem Brennstoffzellensystem Nebenaggregate zur Medienversorgung nötig. Die Förderung der Gase erfolgt, je nach Systemdruck, über Gebläse oder Verdichter. Der Kraftstoff wird über eine Flüssigkeitspumpe zudosiert. Da das Brenngas in der Brennstoffzelle nicht zu 100% umgesetzt werden kann, wird es nach Austritt aus der Brennstoffzelle mit einem Restgasbrenner verbrannt. Zur Vorwärmung der Kathodenluft vor Eintritt in die Brennstoffzelle auf Betriebstemperatur wird ein Wärmeübertrager verwendet, der die Restwärme des Brennerabgases an die Luft überträgt.

In der SOFC sind H_2 und CO elektrochemisch umsetzbar. Da im Verkehrssektor Energieträger mit einer möglichst hohen Energiedichte vorteilhaft sind, soll in dem APU-System das Brenngas durch Wandlung des Kraftstoffes in einem katalytischen Oxidationsreaktor partiell zu einem H_2 - und CO-haltigen Gemisch erhalten werden. Nähere Einzelheiten zur katalytischen partiellen Oxidation werden im nächsten Kapitel behandelt. Abbildung 3.5 zeigt das Fließbild eines SOFC-APU-Systems.

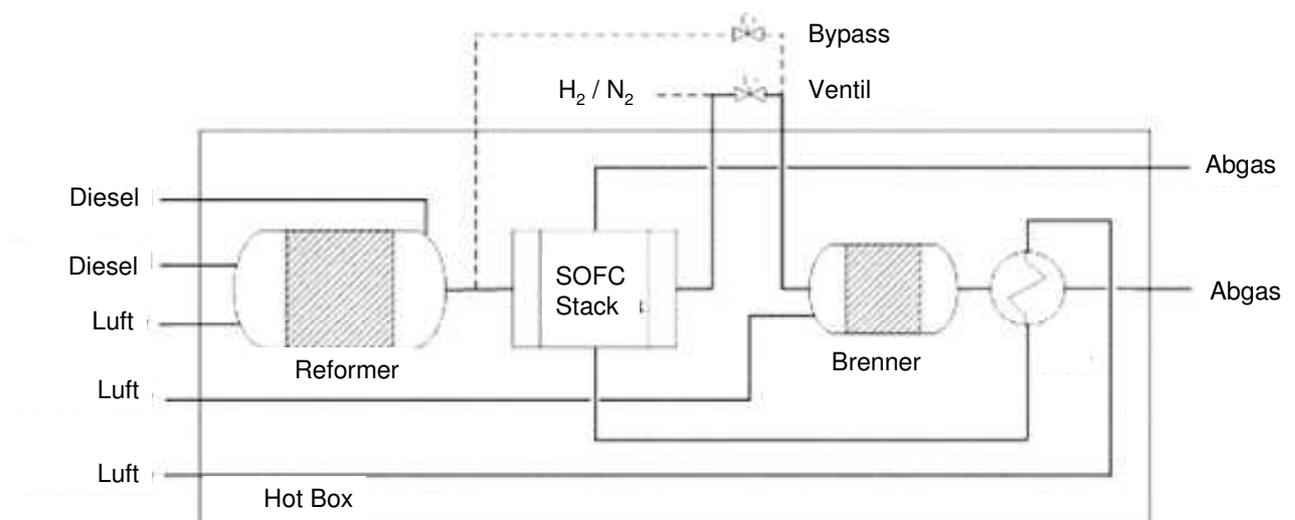


Abbildung 3.5 schematische Darstellung des im Jahre 2006 von der Firma Webasto vorgestellten APU-Systems (aus [13])

3.1.2 SOFC im Reformatbetrieb

Brenngaserzeugung

Der Brennstoffzellenbetrieb erfordert die Zufuhr eines elektrochemisch umsetzbaren Gases. Da in der SOFC die elektrochemische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen im Vergleich zur elektrochemischen Umsetzung von H_2 und CO sehr langsam abläuft, werden die Brennstoffe zunächst in ein Gemisch von H_2 und CO umgewandelt. Dies kann über die Reformierung geschehen, in der die Kohlenwasserstoffe, z.B. CH_4 , mit H_2O zu CO und H_2 umgesetzt werden:



Bei Anwesenheit von CO_2 im Gas kann auch die trockene Reformierungsreaktion nach Gl. (3.18) ablaufen:



Liegt ausreichend Wasserdampf im Gemisch vor, so kann das Kohlenstoffmonoxid in der Wassergas-Shift-Reaktion mit überschüssigem H_2O weiter zu CO_2 und H_2 reagieren:



Eine weitere Möglichkeit der H_2 -Erzeugung bietet die katalytische partielle Oxidation des Gases:



Da diese Reaktion exotherm ist, hat sie den Vorteil gegenüber der endothermen Reformierung, dass keine zusätzliche Wärmequelle benötigt wird. Außerdem ist für die Reaktion kein Wasserdampf erforderlich, so dass ein aufwendiges System zur Wasserbereitstellung mit zusätzlichem Wassertank, Pumpen und Verdampfern entfällt. Allerdings besitzt das entstehende

Produktgas aufgrund der exothermen Reaktion einen geringeren Heizwert als der Einsatzstoff. Dies führt zu einer Verringerung der Effizienz des Prozesses [47].

Da für die mobile Anwendung jedoch ein möglichst kompaktes System, das aus wenigen Komponenten besteht, benötigt wird, wird für diese Anwendung die katalytische partielle Oxidation bevorzugt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden daher größtenteils für ein Produktgas aus der katalytischen partiellen Oxidation von Dieselkraftstoff durchgeführt.

Interne Reformierung

Die oben beschriebenen Reformierungsreaktionen laufen in der Realität katalytisch im Temperaturbereich von 700 – 1.000°C ab. Ein möglicher Katalysator für diese Reaktionen wäre Ni. Diese Bedingungen liegen an der Anode der SOFC vor, so dass diese Reaktionen sowohl in einem externen Reformer, als auch intern direkt an der Anode ablaufen können (interne Reformierung). Durch die interne Reformierung können zum einen sowohl der konstruktive Aufwand, als auch die Kosten gesenkt werden, da kein Reformer mehr benötigt wird. Zum anderen steigt die Effizienz, da die bei der elektrochemischen Wasserstoffoxidation in der Zelle frei werdende Wärme direkt für die endotherme Reformierungsreaktion genutzt werden kann und somit Verluste bei der Wärmeübertragung reduziert werden können. So ergaben Berechnungen für die interne Reformierung einen thermodynamischen Wirkungsgrad von $\eta_{th} = 87,7 \%$ bei $T = 1000^\circ\text{C}$ und stöchiometrischer Mischung der Edukte gegenüber einem thermodynamischen Wirkungsgrad von $\eta_{th} = 71,1\%$ für die elektrochemische Oxidation von reinem Wasserstoff ohne Ausnutzung der Abwärme [48].

In der Literatur wurde die interne Reformierung in mehreren Beiträgen behandelt, detaillierte Übersichtsartikel zur Kohlenwasserstoffumsetzung in der SOFC finden sich in [19, 20, 49]. Die Gaszusammensetzung am Anodengasaustritt einer Einzelzelle wurde von mehreren Gruppen analysiert [21, 23, 24, 50]. Ratengleichungen für die Methanumsetzung wurden ermittelt [48, 50-53]. Der Effekt der Zugabe von Promotoren wie Erdalkalimetallen, Edelmetallen und Ceroxid zur Anode auf die Reformierungsreaktion wurde in mehreren Literaturstellen [23, 24, 54] beschrieben. Im Folgenden sollen die bei der internen Reformierung auftretenden Vorgänge genauer beschrieben werden.

Thermodynamik

Dieser Abschnitt enthält thermodynamische Simulationsrechnungen des Methanumsatzes. Die Rechnungen wurden mit der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus [55] durchgeführt.

Da die Reformierungsreaktion endotherm ist, ist zu erwarten, dass der Methanumsatz im thermodynamischen Gleichgewicht (zur Definition des Methanumsatzes s. Kap. 4.6) mit steigender Temperatur zunimmt. Dies ist in Abbildung 3.6 für 2 Methaneintrittsstoffmengenanteile zu erkennen. Bei niedrigeren Temperaturen wird der Methanumsatz negativ, was bedeutet, dass das Gleichgewicht nach Reaktion (3.17) sich in Richtung der Edukte verschiebt und so Methan gebildet wird. Dabei führt nach LeChatelier ein höherer Methaneintrittsgehalt zu einem höheren positiven Methanumsatz. Wird der Eintrittsstoffmengenanteil auf höhere Werte von $y_{\text{CH}_4}=10\%$ erhöht, so ergeben sich nur positive Umsätze (Abbildung 3.7). Bei höheren Temperaturen nimmt außerdem der Umsatz mit steigendem H_2O -Gehalt zu, da sich durch eine Erhöhung des Eduktes H_2O das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschiebt. Dieser Trend kehrt sich unterhalb von 650°C um, da bei diesen Temperaturen und niedrigen S/C („steam-to-carbon“-)-Verhältnissen Methan verstärkt zu Graphit umgesetzt wird. Bei der Berechnung des S/C-Verhältnisses wurde der Wasserdampfstoffmengenanteil auf den Kohlenstoff im Methan bezogen. Oberhalb von 850°C können unter den betrachteten Bedingungen Gleichgewichtsmethanumsätze von annähernd 100 % erreicht werden, während im Extremfall bei 600°C fast die 8fache Menge an Methan aus 0,1 % Methan am Reaktoreintritt gebildet werden kann.

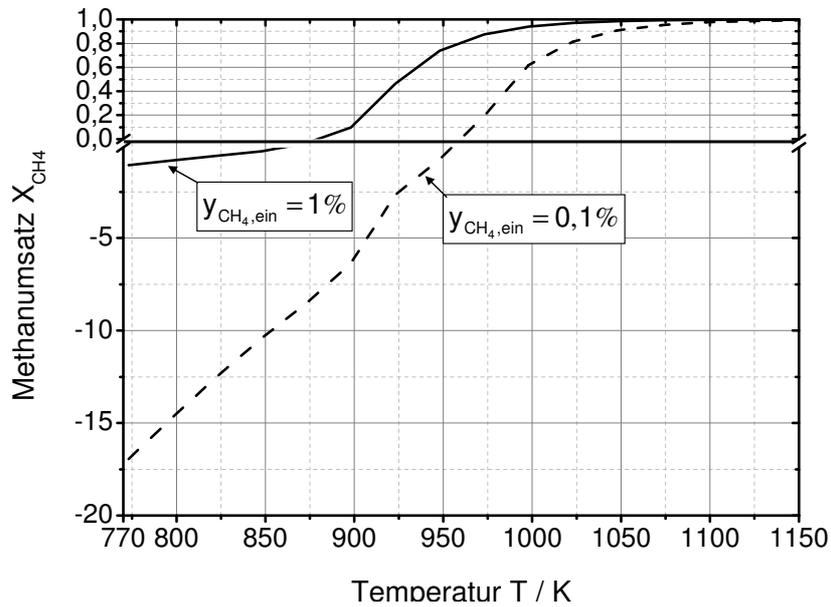


Abbildung 3.6 simulierter Methanumsatz bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts in Abhängigkeit der Temperatur mit $y_{H_2O,ein} = 0,06$, $y_{CO_2,ein} = 0,1$, $y_{CO,ein} = 0,15$, $y_{H_2,ein} = 0,17$, Rest: N_2

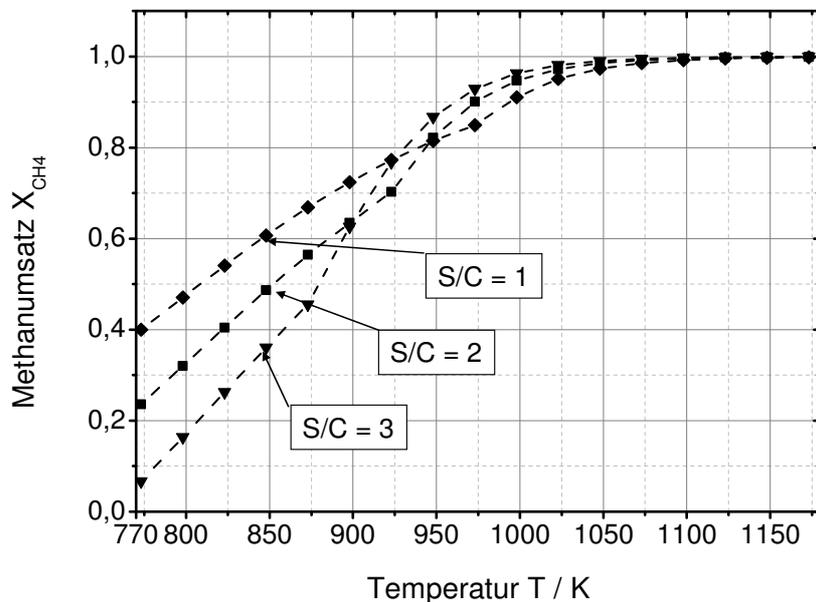


Abbildung 3.7 simulierter Methanumsatz bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts in Abhängigkeit der Temperatur mit $y_{CH_4,ein} = 0,1$, $y_{CO_2,ein} = 0,1$, $y_{CO,ein} = 0,15$, $y_{H_2,ein} = 0,17$, Rest: N_2

Kinetik der internen Reformierung

Für Ni/YSZ-Anoden wurde mehrfach die Kinetik der Reformierungsreaktion bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 aus der Literatur zusammengestellt. Beim Vergleich der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass sowohl Zusammensetzung und Mikrostruktur der Anoden variieren, als auch die Betriebsparameter (Temperatur und Gaszusammensetzung), für die die Reformierungsrate bestimmt wurde, sich unterscheiden. Achenbach, Lee und Ahmed beschreiben die Abhängigkeit der Reformierungsrate vom Methan/Dampf-Verhältnis durch einen Potenzansatz. Die Reaktionsordnung n für Methan liegt zwischen 0,85 und 1, wohingegen Achenbach für Dampf die Reaktionsordnung $n = 0$ ermittelt, aber Ahmed und Lee für diesen Parameter negative Werte bestimmen. Die beiden letzten Autoren hatten das S/C-Verhältnis überstöchiometrisch (>1) in Bezug auf die Reformierungsreaktion gehalten. Der überschüssige Dampf adsorbiert unter diesen Bedingungen an der Anode und blockiert die katalytisch aktive Oberfläche. Die Methanreformierung wird mit steigendem Dampf-Partialdruck behindert, was die negative Reaktionsordnung erklären kann. Dicks und Drescher berücksichtigen diesen Vorgang durch einen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz [56] mit dem Wasserdampfpartialdruck im Nenner. Die Parameterwerte der Aktivierungsenergie streuen deutlich, da sie sehr stark von Eigenschaften der Anode abhängen wie Zusammensetzung, Porosität, Dicke, und von der aktiven zugänglichen Ni-Oberfläche. Die Parameter sind nicht für jeden Cermet in der Literatur angegeben, so dass die Absolutwerte der Reaktionsraten nicht verglichen werden können. Im Allgemeinen wird die Reformierungsreaktion aber bei dickeren Anodensubstraten stärker durch die begrenzte Diffusionsfähigkeit der Gase innerhalb des Substrates limitiert als bei dünneren Substraten. Dann wird die gesamte Aktivierungsenergie der formalen Reaktionsrate kleiner als für den intrinsischen Fall [56], da die Temperaturabhängigkeit der Diffusion weniger stark ausgeprägt ist als die der intrinsischen Methanumsetzung.

Tabelle 3.2 Kinetik der Methanreformierungsreaktion auf Ni/YSZ Cermet-Anoden (Literaturüberblick)

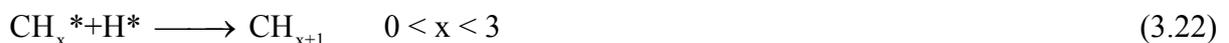
| Autor | Reaktionskinetischer Ansatz | n | m | T / °C | S/C / mol/mol | E _A / kJ/mol | Prä-exponentieller Faktor k ₀ | K _i | K _j | Anodendicke / μm | Porosität / % | Anoden-Zusammensetzung / Ma% |
|----------------|--|------|-------|------------|---------------|-------------------------|---|----------------|----------------|-----------------------|---------------|--------------------------------|
| Achenbach [48] | ${}^n q_{CH_4} = -k p_{CH_4}^n$ | 1 | 0 | 800 - 1000 | 2,6 - 8 | 82 | 4274 mol/(s m ² bar) | - | - | 1,4 · 10 ³ | 40 | 22 % Ni / 78% ZrO ₂ |
| Lee [53] | ${}^n q_{CH_4} = -k p_{CH_4}^n p_{H_2O}^m$ | 1 | -1,25 | 800 - 1000 | 2 - 8 | 98,5 | 4775 mol/(h g Mpa ^{-0,25}) | - | - | Pulver - Schüttung | 38 | 60% Ni / 40% YSZ |
| | | | | | | 74,6 | 490 mol/(h g Mpa ^{-0,25}) | - | - | | 55 | 70 % Ni / 30% YSZ |
| Ahmed [52] | ${}^n q_{CH_4} = -k p_{CH_4}^n p_{H_2O}^m$ | 0,85 | -0,35 | 854 - 907 | 1,4 - 3,0 | 95 | 8542 mol/(s m ² bar ^{0,5}) | - | - | 50 | ? | ? |

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|---|--|--|-----------------------|-------------------|------------|---|--|---|-------------------------------|----------------|-------------------------------|
| Dicks [50] | ${}^n q_{CH_4} = - \frac{k p_{CH_4}}{(1 + K_H p_{H_2}^{1/2} + K_S p_{H_2O} / p_{H_2})^2}$ | | | 700 - 1000 | 1 - 14 | 135 | 21 mol / (s cm² (Nickeloberflä- che) bar) | K_H nicht angegeben | K_S nicht angegeben | Pulver - Schüttung | 40 - 45 | 55 % Ni / 45 % YSZ |
| Drescher [51] | ${}^n q_{CH_4} = - \frac{k \cdot K_{CH_4} p_{CH_4} \cdot K_{H_2O} p_{H_2O}}{(1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O})^2}$ | | | 610- 690 | 0- 4,2 | 50 | 4514 mol / (g_{Kat} s bar) | K_{CH4} = 0,16 kPa⁻¹ | K_{H2O} = 1,3 · 10⁻³ (kPa⁻¹) · e^{($\frac{39(kJ/mol)}{RT}$)}} | Pulver - Schüttung | - | 50 % Ni / 50 % YSZ |

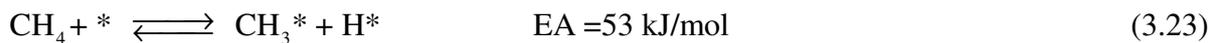
Unter den Bedingungen, bei denen Methan in der Rückreaktion von Gl. (3.17) (Methanisierung) entlang der Zelle gebildet werden kann, wurden noch keine Untersuchungen an SOFC-Anoden durchgeführt. Gute Übersichten über die Methanisierung finden sich in [57-60]. Die Methanisierung läuft am besten an den Elementen Ru, Fe, Ni, Co, Rh, Pt, ab. Die durchgeführten Untersuchungen beschränken sich dabei vor allem auf den Temperaturbereich bis 500 °C, nur in [60] und [61] wurde auch die Umsetzung an Ni-Katalysatoren bei bis zu 700 °C betrachtet. Die gefundenen Reaktionsordnungen an Ni liegen dabei für CO im Bereich von $n_{CO} = -1,8 \dots -1$ und für H₂ bei $n_{H_2} = -1 \dots -3$. Die negativen Exponenten werden dabei vor allem bei hohen Konzentrationen der jeweiligen Komponenten und bei niedrigeren Temperaturen gefunden. In diesen Fällen belegen diese Komponenten die Katalysatoroberflächen und blockieren so die für die Reaktion aktiven Zentren, so dass die Methanisierungsreaktion behindert wird. Die gefundenen Aktivierungsenergien für die Methanisierung an Ni-Katalysatoren liegen im Bereich von -69 bis 160 kJ/mol, je nachdem, ob die Porendiffusion im Katalysator die Reaktionsrate limitiert, oder ob eine Oberflächenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die negative Aktivierungsenergie wurde von Takahashi für den Temperaturbereich von 600 bis 700 °C ermittelt [60]. Er begründet diesen Wert mit einem Mechanismus, in dem CHO-Spezies gebildet werden, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Hydrierung von adsorbiertem CHO ist:



Nach der in der Literatur vorherrschenden Meinung läuft die Methanisierung jedoch über den so genannten Oberflächencarbidmechanismus ab, bei dem CO am Nickel adsorbiert, zu C* und O* dissoziiert und der Kohlenstoff schrittweise hydriert wird ([57, 61]):



Nach neuesten Erkenntnissen von Rostrup-Nielsen et al. [61] verläuft die Methanisierung an Ni im Temperaturbereich von 600 bis 700 °C über den (reversiblen) Oberflächencarbidmechanismus ab, welcher in umgekehrter Reihenfolge auch von Bengaard et al. für die Dampfreformierung von Methan vorgeschlagen wurde [62]. Nach diesen Ergebnissen kann die Methanisierungsreaktion unter den von Rostrup-Nielsen et al. betrachteten Bedingungen so über das gleiche (reversible) Gleichungssystem beschrieben werden, wie die Dampfreformierung von Methan. Dabei ist der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt die reversible Chemisorption von Methan:



Ist zusätzlich zu H_2 und CO auch CO_2 im Gas anwesend, so kann dieses entweder direkt mit H_2 nach der Gl.

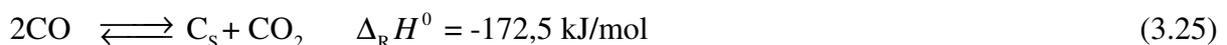


zu CH_4 reagieren, oder aber mit H_2 in der Shift-Reaktion nach Gl. (3.19) umgesetzt werden. Laut Kaltenmeier läuft dabei die letztgenannte Reaktion bevorzugt ab [59].

3.2 Koksbildung

Die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen in der SOFC aus Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenwasserstoffen kann erfolgen, wenn die reale Kohlenstoffaktivität an der Anodenoberfläche größer ist als eins. Die Masse der gebildeten Ablagerungen hängt dabei von der Thermodynamik und der Kinetik der beteiligten Reaktionen ab. Unterschiedliche Koksarten können, je nach Betriebsbedingungen und Anodenmaterial, über verschiedene Mechanismen entstehen. Diese verschiedenen Koksarten beeinflussen den SOFC-Betrieb in unterschiedlicher Weise. Auf diese Fragen soll in diesem Kapitel näher eingegangen werden.

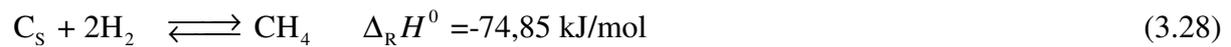
Aus Kohlenstoffmonoxid kann Koks (in den Reaktionsgleichungen als Graphit dargestellt) über die Boudouard-Reaktion nach Gl. (3.25) oder über die Reaktion mit H_2 (3.26) gebildet werden:



Kohlenwasserstoffe können zu Graphit oder zu Graphitvorläufern wie Graphen gecrackt werden:



Eine Verminderung der abgelagerten Koksmenge kann durch Vergasung mit H_2O in Rückreaktion nach Gl (3.26), mit CO_2 in der Rückreaktion von Reaktion (3.25) oder durch Vergasung mit H_2 zu CH_4 nach Gl.(3.28) erfolgen:



Thermodynamik

In Abbildung 3.8 ist die mit der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus berechnete thermodynamische Rußbildungsgrenze für das molare O/C-Verhältnis in Abhängigkeit des molaren H/C-Verhältnisses dargestellt. Kohlenstoff wurde in den Rechnungen als Graphit angenommen. Bei niedrigen Temperaturen wird generell mehr Sauerstoff benötigt, um Graphitbildung zu vermeiden. Es zeigt sich, dass insbesondere bei niedrigen Temperaturen ein Maximum für das zur Vermeidung von Graphitbildung benötigte O/C-Verhältnis in Abhängigkeit des H/C-Verhältnisses durchlaufen wird. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass bei niedrigeren Temperaturen und niedrigen H/C-Verhältnissen zusätzlicher Sauerstoff aus dem oben beschriebenen Grund zunächst mit H_2 zu H_2O reagiert, bis schließlich bei höherem H/C-Verhältnis zusätzlicher Wasserstoff übrig bleibt, um CH_4 aus C zu bilden. Für Diesel (mit einem angenommenen H/C-Verhältnis von $\text{H/C} = 1,84$) kann bei der unteren Betriebstemperatur des SOFC-APU-Systems von $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ so Graphitbildung für $\text{O/C} \geq 1,68$ vermieden werden.

Die Kohlenstoffausbeute in Abbildung 3.9 nimmt bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ zunächst für höhere H/C-Verhältnisse in Abhängigkeit des O/C-Verhältnisses langsamer ab als die Kohlenstoffausbeute bei niedrigeren H/C-Verhältnissen, da unter ersteren Bedingungen eine höhere Methanmenge gebildet wird, die zunächst teilweise mit dem Sauerstoff reagiert, bevor verstärkt Graphit umgesetzt wird. Dies kann dazu führen, dass bei höherem O/C-Verhältnis und niedrigerem H/C-Verhältnis annähernd die gleiche Kohlenstoffmenge gebildet wird wie bei höherem O/C- und höherem H/C-Verhältnis.

Generell lässt sich deshalb sagen, dass bei niedrigeren Temperaturen ($T < 750 \text{ }^\circ\text{C}$) und Einsatz von Brennstoffen mit hohem H/C-Verhältnis ($\text{H/C} > 3$), wie Methan und Methanol und Brennstoffen mit $\text{H/C} < 1,5$, wie kohlestämmigen Gasen, weniger Sauerstoff eingesetzt werden muss, um Rußbildung zu vermeiden, als bei Einsatz von Brennstoffen mit $1,5 < \text{H/C} < 3$, wie Diesel, Benzin und Ethanol. Bei Temperaturen oberhalb von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ist dieser Trend deutlich schwächer ausgeprägt.

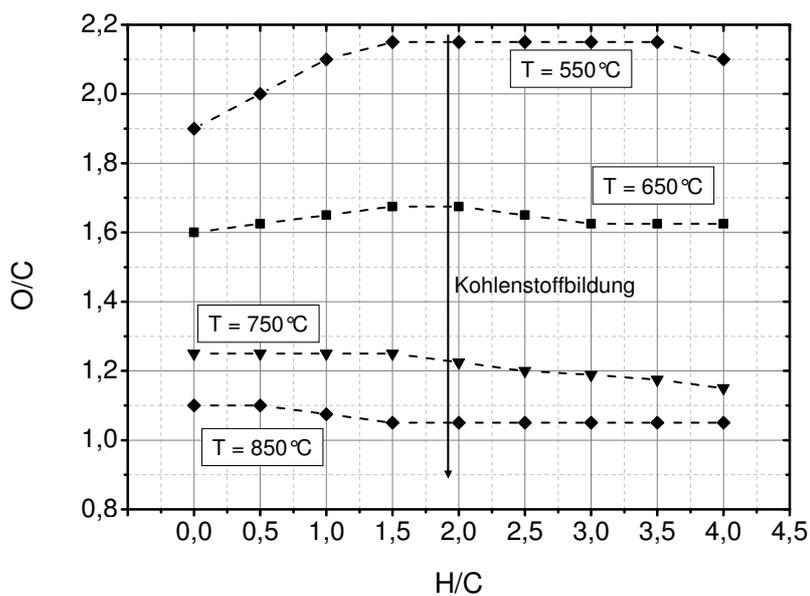


Abbildung 3.8 thermodynamische Graphitbildungsgrenze für das molare O/C-Verhältnis in Abhängigkeit des molaren H/C-Verhältnisses

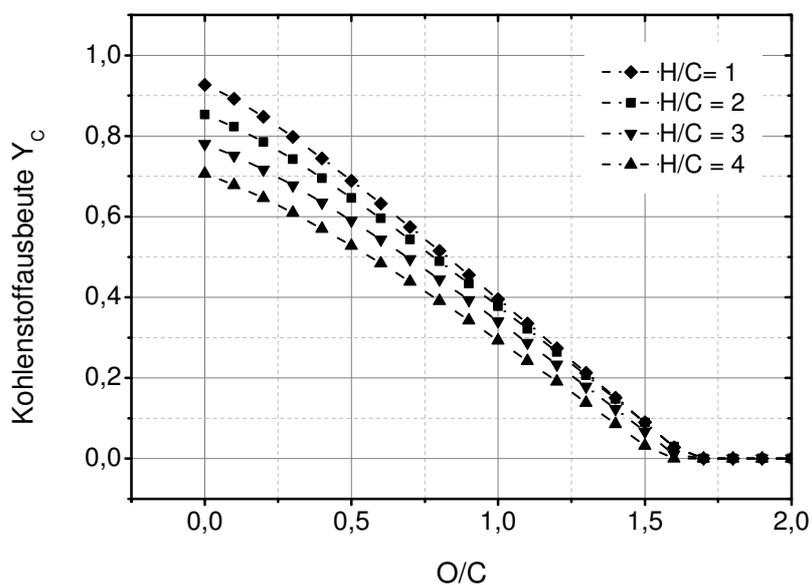


Abbildung 3.9 thermodynamische Kohlenstoffausbeute (als Graphit modelliert) in Abhängigkeit des molaren O/C-Verhältnisses bei T = 650 °C

3.2.1 Mechanismen der Kohlenstoffablagerung

Im Folgenden werden die Bedingungen für Kohlenstoffablagerung und deren Einfluss auf die Bildungsmechanismen aufgezeigt. Die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen kann initiiert werden durch homogene Reaktionen in der Gasphase [63, 64] oder durch katalysierte Reaktionen auf Katalysatoroberflächen [65]. Letzteres ist insbesondere bei Ni-haltigen Anoden von Bedeutung, wobei drei Mechanismen zur Kohlenstoffbildung und –Ablagerung führen können [65]:

(1) Kohlenwasserstoffe adsorbieren beim ersten Mechanismus an Ni, formen einen **nicht-reaktiven, das Ni-Partikel umschließenden Film aus Polymeren** und deaktivieren dadurch den Katalysator bei $T < 500\text{ °C}$

(2) bei $T > 600\text{ °C}$ pyrolysieren die adsorbierten Kohlenwasserstoffe an der Katalysatoroberfläche zu **Pyrokohlenstoff**, der das Ni-Partikel umschließt

(3) bei $T > 450\text{ °C}$ löst sich an der Ni-Oberfläche adsorbierter Kohlenstoff im Ni. Dieser diffundiert in den Katalysator und bildet bei Übersättigung des Nickels mit Kohlenstoff an der Rückseite der Ni-Partikel wieder einen Kohlenstoffkeim. Diese Keime wachsen zu Fäden (**Whiskern**) und heben dabei Ni-Teilchen von dem Katalysatorträger ab (Abbildung 3.10). Dieser Vorgang ist irreversibel und führt zu einer Abtragung von Ni aus dem Katalysator. Daher muss die Bildung der Kohlenstoffwhisker an der SOFC-Anode vermieden werden.

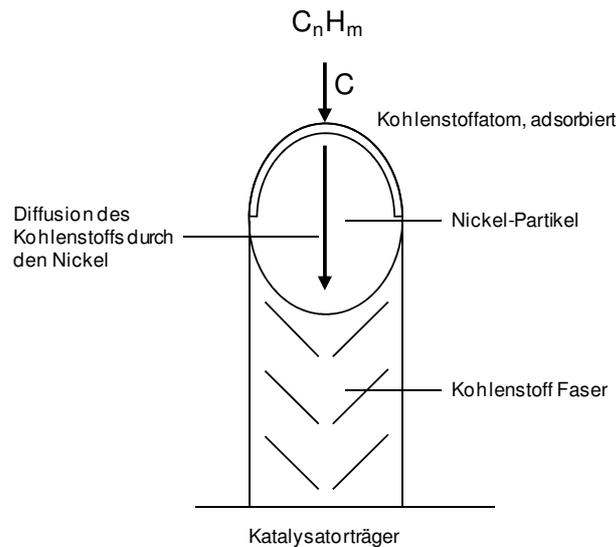


Abbildung 3.10 Bildung von Kohlenstoffwhiskern nach Snoeck et al. [66]

Mathematische Beschreibung der Koksbildung auf Nickel

Zur Kinetik der Koksbildung an Ni aus unterschiedlichen Einsatzstoffen wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt [66-77]:

Ob Kohlenstoff gebildet wird, hängt davon ab, ob die Kohlenstoffaktivität an der Ni-Oberfläche einen Wert von 1 erreicht. Laut Rostrup-Nielsen kann diese über die folgende Gleichung berechnet werden [68]:

$$a_c^s \sim \theta_c = \frac{k_c k_A}{k_d k_g} \left(\frac{p_{C_n H_m} p_{H_2}}{K_W^2 p_{H_2 O}^2} \right) \quad (3.29)$$

k_c ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Dissoziation der KW und k_A die Adsorptionskonstante. Besitzen diese Größen hohe Werte, so steigt die Kohlenstoffaktivität und somit das Koksbildungsrisiko. Hohe Werte der Reaktionskonstanten für die KW-Oxidation k_d und für die C-Vergasung k_g setzen die Kohlenstoffaktivität herab. K_W bezeichnet die Chemisorptionskonstante von Wasser. Sie ist am bedeutendsten, da die Koksvergasung in der Regel durch die langsame Adsorption des Wasserdampfes limitiert wird. Ein hoher Wert von K_W , also eine möglichst gute H_2O -Adsorption, führt somit auch zu einer Verringerung der

Koksbildungsneigung. K_W kann z.B. durch Zugabe von Alkali - und Erdalkalimetalloxiden erhöht werden [28, 65].

In Kinetikuntersuchungen zeigt sich für viele untersuchte höhere Kohlenwasserstoffe und für Kohlenstoffmonoxid, dass die Koksbildungsrate an Ni mit der Zeit zunächst ansteigt und dann ein Bereich durchlaufen wird, in dem eine konstante Koksbildungsrate vorliegt [65, 67, 70, 72]. Einige Autoren beobachten nach der Phase konstanter Koksbildungsrate eine Abnahme der Koksbildungsrate mit der Zeit [70, 72]. Die Zunahme im ersten Bereich wird auf eine Induktionsperiode zurückgeführt, in der das Ni mit eindiffundierendem Kohlenstoff gesättigt und so aufgekohlt wird. Diese Annahme wird untermauert durch die Aktivierungsenergie, die laut Rostrup-Nielsen für die gravimetrisch gemessene Reaktionsrate bei 120-140 kJ/mol liegt und damit ungefähr der Summe aus der Aktivierungsenergie für die Diffusion von C durch Ni (≈ 84 kJ/mol) und der Lösungsenthalpie von C in Ni (≈ 42 kJ/mol) entspricht [65]. In dem Bereich konstanter Koksbildungsrate wachsen nach Übersättigung des Nickels mit Kohlenstoff die Whisker, bevor eine Bedeckung der Ni-Partikel mit umhüllendem Kohlenstoff dazu führt, dass weniger Kohlenwasserstoffe auf der Ni-Oberfläche dissoziieren und Koks bilden können, wodurch die Koksbildungsrate schließlich mit zunehmender Zeit wieder abnimmt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch für die Koksbildung aus CO vorgeschlagen [69]. Während jedoch laut Rostrup-Nielsen bei den instabilen Kohlenwasserstoffen die Dissoziation auf dem Nickel so schnell verläuft, dass die Koksbildung durch die Eindiffusion des Kohlenstoffs in die Ni-Struktur limitiert wird, ist bei CO die Dissoziation des CO der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [68, 78]. Für CO wurde von Alstrup eine Kinetik vorgeschlagen, die 2. Ordnung bezüglich CO ist, während Snoeck et al. eine Reaktionsordnung von 1 für die Boudouard-Reaktion finden [72].

Durch den Bildungsmechanismus der Whisker, der über die Diffusion von C durch das Ni und die Keimbildung an der Rückseite der Ni-Partikel führt, besitzen die Whisker eine ungeordnetere Struktur und somit eine höhere Entropie als Graphit. Da gleichzeitig die Standardbildungsenthalpie laut Rostrup-Nielsen der Whisker größer ist, als die von Graphit, ist auch die freie Energie der Whisker höher als die von Graphit und der Wert der Gleichgewichtskonstanten wird kleiner, so dass die Bildung der Whisker thermodynamisch weniger stark begünstigt wird als die von Graphit [69]. Rostrup-Nielsen leitet für die Abweichung der freien Enthalpie der Whisker von der freien Enthalpie des Graphits ΔG_C folgende Gleichung her:

$$\Delta G_C = \Delta G_{akt. Reaktion} - \Delta G_{Graphiterzeugung} = k \cdot (1/r) + \mu^* \quad (3.30)$$

$\Delta G_{akt. Reaktion}$ steht für die freie Reaktionsenthalpie der Whisker-Bildung. μ^* bezeichnet den Einfluss von Strukturdefekten der Whisker im Vergleich zu Graphit, k ist eine empirisch ermittelte temperaturabhängige Variable und r der Radius der Ni-Körner. Somit ist ΔG_C größer für kleinere Ni-Körner und das Whisker-Wachstum wird daher an kleineren Ni-Körnern stärker gehemmt als an größeren. Ist die freie Enthalpie für die Koksbildungsreaktionen allerdings erst einmal kleiner als null, so beginnt das Whisker-Wachstum bei kleinen Partikeln früher als bei größeren, da diese schneller mit Kohlenstoff gesättigt sind, als größere Partikel [65].

Die Vergasung von gebildetem Kohlenstoff kann mit O_2 , H_2 , H_2O und CO_2 erfolgen. Die Reaktionsordnung der Vergasung bezüglich H_2O und CO_2 liegt laut Snoeck et al. an Ni bei 1, während die Vergasungsrate bezüglich H_2 ein Maximum durchläuft und bei höheren Bedeckungsraten der Ni-Oberfläche mit H_2 wieder abnimmt [72].

SOFC im Kohlenwasserstoffbetrieb

Unter SOFC-relevanten Betriebsbedingungen gibt es bereits zusätzlich zu den in Kap. 3.1.2 aufgeführten Untersuchungen mit Methan zahlreiche Studien mit weiteren Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffverbindungen: mit Methanol [29, 79], Ethanol [80, 81], Ethan [82-84], Ethylen [82], Propan [83, 85-90], Butan [83, 91-94], iso-Oktan [29, 30, 95], n-Dekan [88, 96], Toluol [88, 96], Dodekan [97], DME [98], Ameisensäure [98], Glycerin [98], Dimethoxymethan [98] und n-Methyl-Methanamid [98].

Generell zeigt sich in den Untersuchungen an Ni/YSZ-Anoden, dass für Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffverbindungen mit C-C-Bindungen wie Ethan, Ethen [28], Ethanol [29] und i-Oktan [29, 30, 94], Koksbildung und daraus resultierend, eine Störung des Betriebes auch unter Bedingungen auftrat, unter denen thermodynamisch kein Graphit gebildet werden darf. Außer mit Methan (s. Kap. 2) konnte nur mit Methanol ein degradationsfreier Betrieb über 4h erreicht werden [29].

Die Bildung von Kohlenstoffablagerungen beim Betrieb mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen (n-Butan, Naphta, Toluol und n-Dekan) wurde in [96] beobachtet. Nach Ansicht der

Autoren entstanden diese Ablagerungen durch Gasphasenreaktionen, da die untersuchten Anoden aus Cu/CeO₂/YSZ die Kohlenstoffbildung nicht katalysieren. Bei $T > 700$ °C führte die Blockierung der Anodenporen innerhalb weniger Stunden zu einer starken Leistungsabnahme, dies wurde durch U-I Kennlinien vorher/nachher belegt [96]. Der Kohlenstoff konnte durch Zugabe von Wasserdampf bei $T > 800$ °C bzw. bei $T = 627$ °C durch Sauerstoff als CO₂ entfernt und die ursprüngliche Leistungsfähigkeit wiederhergestellt werden. Bei ähnlichen Versuchsbedingungen würden bei Ni –Anoden Kohlenstoff-Whisker wachsen. Kikuchi et al. berichten über starke Degradation einer Ni/YSZ -Anode im Betrieb mit Ethan und Ethylen bei $S/C = 3,5$ nach wenigen Betriebsstunden [28]. Die Autoren untersuchten aber nicht die Ursache für diese Degradation. Yamaji *et al.* dagegen zeigten für den SOFC-Betrieb mit befeuchtetem Ethan auf einer Ni/ScSZ -Anode dass die Zelldegradation bei einer Temperatur von $T = 550$ °C und einer Brenngasausnutzung von 55 % im Vergleich zum Betrieb bei $T = 650$ °C deutlich reduziert werden konnte [84].

Saunders *et al.* fanden heraus, dass mit *i*-Oktan bei $S/C = 3$ die gebildete Kohlenstoffmenge nur 1 % der Menge ausmacht, die mit trockenem *i*-Oktan gebildet wird [80].

Die an einer Ni-Anode entstehenden Koksarten wurden von Finnerty et al untersucht [99]. Dabei wurden drei Kohlenstoffspezies ermittelt, die durch temperaturprogrammierte Oxidation bestimmt wurden. Typ 1 kann von der Anode in einer 8% O₂/He Mischung bei $T = 870$ K entfernt werden. Bei $T > 900$ K kann Typ 2 entfernt werden und Typ 3 bei $T > 1000$ K. Die Erhöhung der Aufkohlungszeit führt nach Finnerty et al. zu einer Umwandlung von Kohlenstoff von Typ 3 zu Kohlenstoff vom Typ 1 und 2. Kohlenstoffablagerungen, die bei hohen Temperaturen gebildet werden, sind auch stärker gebunden. Weitere Ergebnisse von Finnerty et al. sind, dass entweder die unterschiedlichen Kohlenstofftypen auf unterschiedlichen Plätzen auf der Anode gebildet werden oder ein Typ in den anderen bei höheren Temperaturen oder längeren Verweilzeiten konvertiert wird.

Die Literaturergebnisse zeigen, dass die Koksbildung in der SOFC stark vom Anodenmaterial, von der Anodenmikrostruktur, von der Temperatur und vom Einsatzstoff abhängt. Es ist davon auszugehen, dass die Stabilität der elektrochemischen Leistung dabei stark durch die Art des gebildeten Kohlenstoffs (Gasphasenkoks, umhüllender Kohlenstoff, Kohlenstoffwhisker) beeinflusst wird. Daher ist eine für die jeweilige Anwendung möglichst betriebsnahe Charakterisierung des SOFC-Betriebs nötig.

4 Experimentelles

In diesem Kapitel wird auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Methoden eingegangen. Zunächst werden die Versuchsstände für die in-situ-Messungen an SOFC-Einzelnzellen beschrieben. Des Weiteren werden die elektrochemischen und gastech-nischen Analyseverfahren erläutert. Einige der betriebenen Zellen wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) nach dem Betrieb analysiert. Daher wird das verwendete REM kurz beschrieben. Ein großer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung von eventuell abgelagerten Koksmengen auf der Anode. Im 4. Teil dieses Kapitels wird das zu diesem Zweck eingesetzte Messverfahren erläutert. Das Kapitel schließt mit einer Übersicht über die Versuchsbedingungen und über die Vorgehensweise, unter denen die Untersuchungen durchgeführt worden sind.

4.1 SOFC-Versuchsstand

4.1.1 Aufbau des Versuchsstandes

Die in-situ Messungen an Einzelzellen wurden an 2 unterschiedlichen Messständen durchgeführt. In beiden Messständen befindet die Zelle sich in jeweils einem keramischen Testgehäuse (Housing) aus Aluminiumoxid, welches gasdicht, hochtemperaturbeständig und chemisch stabil sowohl in reduzierenden als auch in oxidierenden Atmosphären ist. Die Gase und Dämpfe werden durch Aluminiumoxid-Rohre dem Housing zugeführt. An Messstand A erfolgt kathodenseitig eine gasdichte Fügung an den Kontaktflächen zum Housing über Goldrahmen, die bei einer Fügetemperatur von ca. 1000 °C ausreichend weich werden und den Übergang Zelle/Housing abdichten. Da die in einer Einzelzelle entstehende Verlustwärme nicht ausreicht um die Messanordnung auf Betriebstemperatur zu halten, ist der gesamte Messaufbau in einem elektrisch beheizten Ofen untergebracht. Über die Ofentemperatur kann die Betriebstemperatur der Einzelzelle vorgegeben werden, sie ist somit in einem weiten Bereich (500 bis 1000 °C) variabel und unabhängig vom Betriebszustand der Zelle.

Die Temperatur der Zelle wird an Messstand A über ein Thermoelement aufgenommen. Die Zelle wird an den Elektroden mit dem jeweiligen Gasgemisch, d. h. dem Oxidationsmittel an der Kathode und dem Brenngas an der Anode über in das Housing eingearbeitete Gaskanäle versorgt. Die Gasmischung erfolgt über digitale Mass-Flow-Controller. Die Einzelzelle wird im Messplatz mit einer elektronischen Last, einer geregelten Konstantstromsenke, die einen elektrischen Verbraucher simuliert, belastet. Die Kontaktierung erfolgt über feinmaschige Platin- bzw. Nickelnetze an Kathoden- und Anodenseite. Die Messungen erfolgten an beiden Messständen skriptgesteuert und automatisiert [25]. Gemessen werden können über eine 4Punkt-Messung die Zellspannung, die Gasströme und die Gaszusammensetzung. Letztere wird mit einem Micro-Gaschromatographen und einem Infrarot-Absorptionsspektrometer ermittelt. An Messstand A wurden Einzelzellen mit einer Kathodendenfläche von 1 cm^2 untersucht. Weitere Details zu Messstand A (SOFC1) wurden von Müller beschrieben [100].

Messstand B (SOFC5) (s. Abbildung 4.1) wurde basierend auf dem von Fouquet beschriebenen Stand [25] umgebaut, so dass anodenseitig 5 Gase gemischt und an 5 Stellen entlang der Anode Gasproben im Betrieb entnommen werden können. Die Temperatur der Zelle wird an Messstand B mit 3 Thermoelementen gemessen, die in den Anodengasverteiler eingebracht sind (Abbildung 4.2 b).

Der Gasstrom wird durch digitale Massendurchflussregler mit einem Regelbereich von 5 bis 3.000 sml/min geregelt. Kathodenseitig steht ein Massendurchflussregler für die Zufuhr von Luft, Sauerstoff, oder Stickstoff zu Verfügung. Über zwei Mikroverdampfer können Flüssigkeiten wie Wasser und höhere KW verdampft werden [25]. Der Volumenstrom der Flüssigkeiten kann über Flüssigkeitsmassendurchflussregler mit Regelbereichen von 2-80, 4-191 oder von 12-600 $\mu\text{l}/\text{min}$ geregelt werden. Abbildung 4.3 zeigt ein Bild des keramischen Housings, in das die Zellen eingebaut wurden. Durch ein Kontaktgewicht von 1115 g wird die Kontaktierung beider Elektroden mit dem jeweiligen Netzverbund gewährleistet. Gedichtet wurden die Zellen an Messstand B anodenseitig über Al_2O_3 -Rahmen.

An Messstand Typ B wurden an Zellen mit 16 cm^2 Kathodenfläche UI-Kennlinien aufgenommen und sowohl die Messungen zur Stabilität im Reformatbetrieb, als auch die Messungen zur Ermittlung des Methanumsatzes durchgeführt.

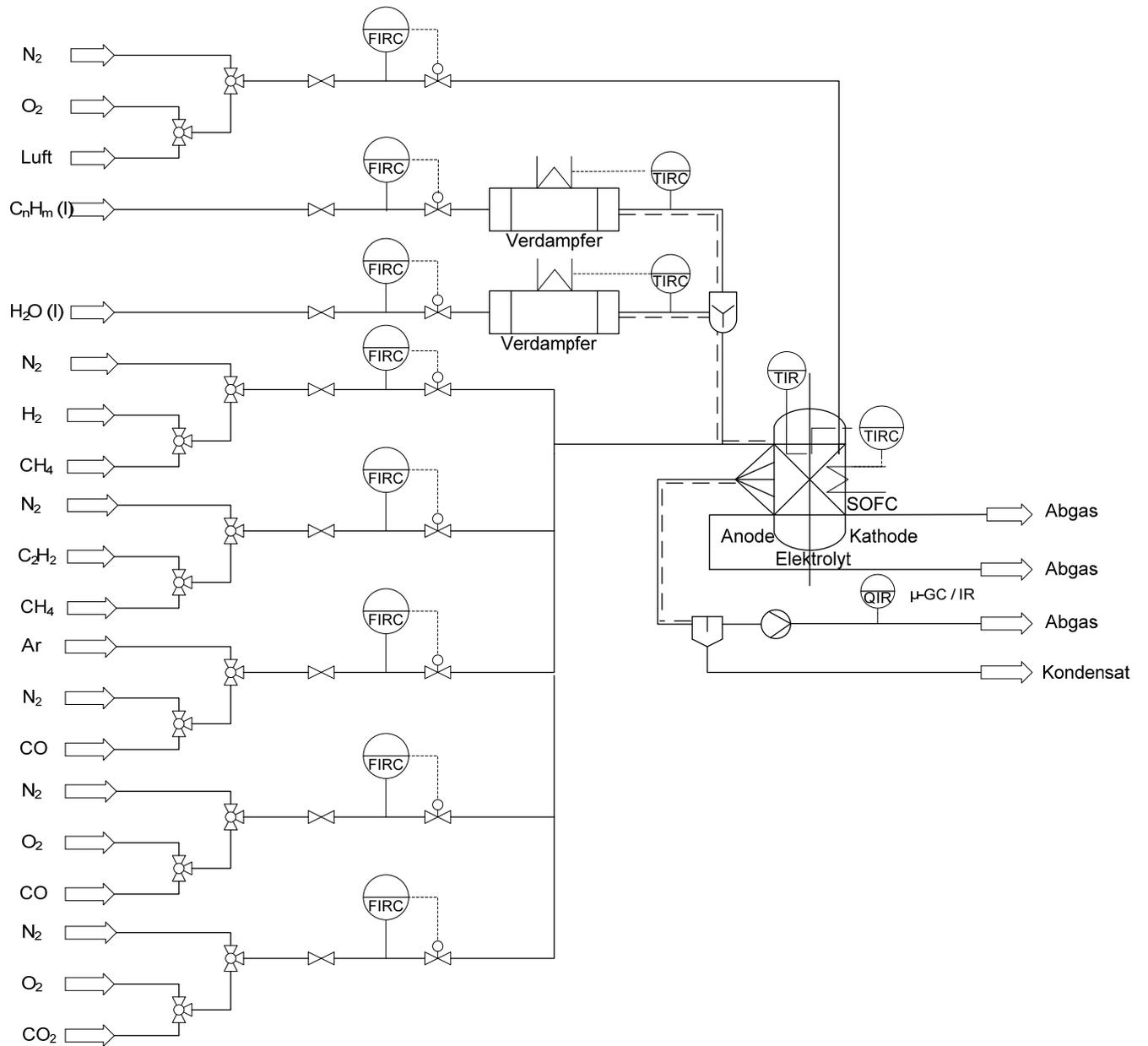


Abbildung 4.1 Fließbild des SOFC-Messstandes Typ B

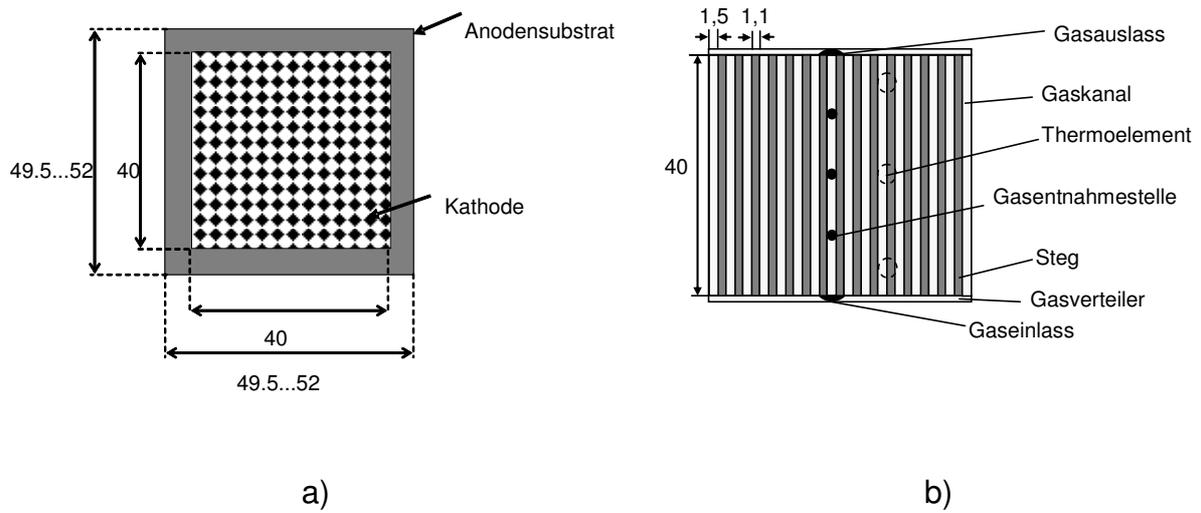


Abbildung 4.2 Aufsicht auf die Einzelzelle (a) und auf den anodenseitigen Gasverteilerblock, die in Messstand Typ B eingesetzt werden

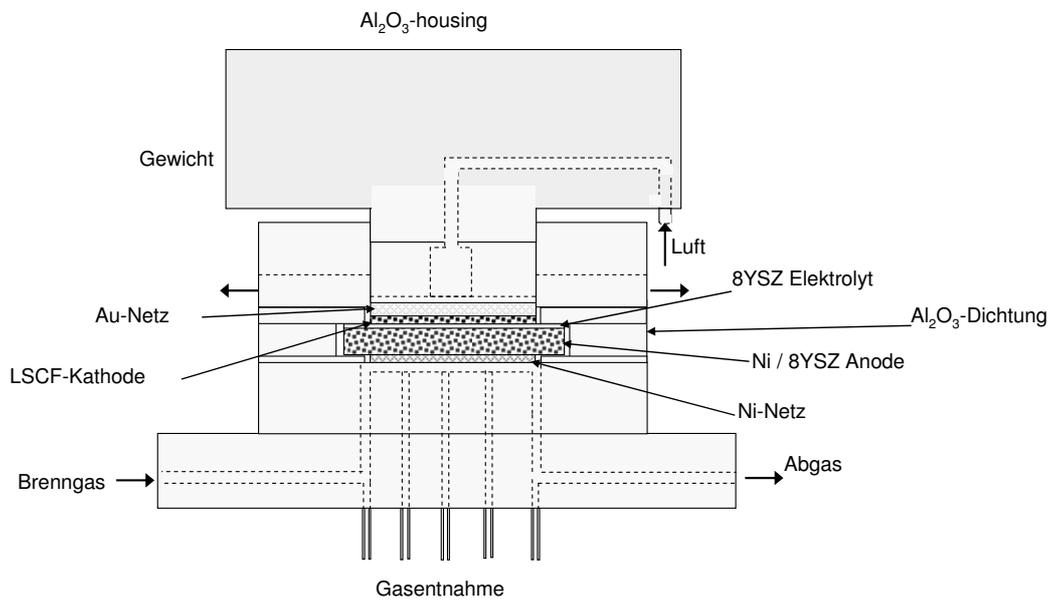


Abbildung 4.3 Seitenansicht des keramischen Housings (Messstand Typ B)

4.1.2 Aufbau der verwendeten Zellen

Die in dieser Arbeit verwendeten SOFC-Einzelzellen wurden vom Forschungszentrum Jülich hergestellt und basieren auf einem $50 \times 50 \text{ mm}^2$ Anodensubstrat aus Ni/8YSZ mit Dicken von 1 und 1,5 mm. Auf diese Substrate werden eine Anodenfunktionsschicht (Ni/8YSZ, Dicke ca. $10 \mu\text{m}$) und der Elektrolyt (8YSZ, Dicke ca. $10 \mu\text{m}$) abgeschieden. Diese werden bei $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ cogesintert. Eine Zwischenschicht, bestehend aus $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) (Dicke ca. $7 \mu\text{m}$) wird auf den Elektrolyten im Siebdruckverfahren gedruckt und aufgesintert. Auf diese Zwischenschicht wird eine $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-Kathode im Siebdruckverfahren aufgebracht, die nach dem Sintern eine Dicke von ca. $45 \mu\text{m}$ besitzt. Nähere Einzelheiten zu den Herstellverfahren werden in der Literatur [41, 101] beschrieben. In Abbildung 4.4 ist die Mikrostruktur der verwendeten Zellen dargestellt.

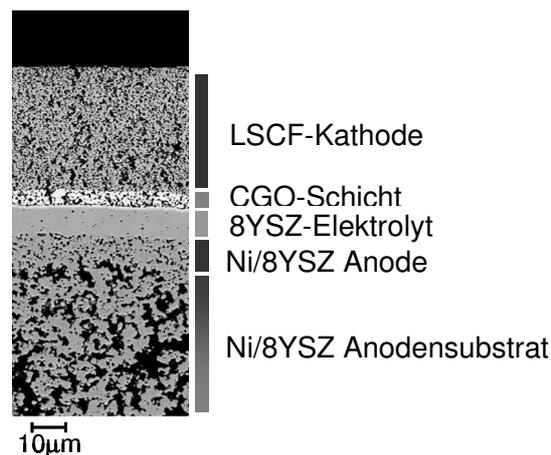


Abbildung 4.4 Im Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Bruchfläche einer SOFC-Einzelzelle

4.1.3 Aufnahme von Strom-/Spannungs-Kennlinien

Strom-/Spannungs(U/I)-Kennlinien werden aufgenommen, um den Innenwiderstand einer Zelle zu ermitteln. Dieser setzt sich zusammen aus dem ohmschen Widerstand, dem Aktivierungswiderstand und dem Diffusionswiderstand (s. Kap. 3.1.1). Zur Messung wird über eine elektronische Strom-Spannungsquelle schrittweise ein Strom vorgegeben und über eine vorgegebene Haltedauer von 20 s die Spannung gemessen. Es ergibt sich so eine Kennlinie für

die Abhängigkeit der Zellspannung von der Stromdichte, anhand derer der Widerstand der Zelle in Abhängigkeit des Stromes berechnet und so Aussagen über die Verlustanteile getroffen werden können. Ist z.B. der Spannungsabfall bei niedrigeren Strömen bereits sehr stark, so sind hier Aktivierungsverluste vorherrschend. Knickt die Kennlinie dagegen bei höheren Stromdichten ab, so sind hierfür in der Regel Diffusionsverluste verantwortlich.

In dieser Arbeit wurde für die Einstellung des elektrischen Stroms eine HP 6652A Strom-/Spannungsquelle verwendet, mit der in den Kennlinien-Messungen die Stromdichte von 0 bis $1,56 \text{ A/cm}^2$ in Schritten von 20 mA/cm^2 erhöht wurde. Die Spannung wurde mit Hilfe einer Agilent Datenerfassungseinheit 34970A gemessen.

4.1.4 Impedanzmessungen

In U/I-Kennlinien kann der gesamte Innenwiderstand einer Brennstoffzelle ermittelt werden. Dabei können die einzelnen Verlustanteile wie Aktivierungsüberspannungen, ohmsche Verluste und Stofftransportverluste nicht voneinander getrennt werden. In Impedanzmessungen werden Wechselströme unterschiedlicher Frequenzen aufgeprägt und der Wechselstromwiderstand (Impedanz) gemessen. Für sehr kleine Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) ergibt sich der im Gleichstromfall vorliegende Gesamtwiderstand der Zelle. Für sehr hohe Frequenzen ($\omega \rightarrow \infty$) geht der Wert der Polarisationsverluste gegen Null und es wird der ohmsche Anteil des Widerstandes erhalten. So ist es möglich, den Polarisationsanteil, vornehmlich der Elektroden, und den ohmschen Anteil des Gesamtwiderstandes zu ermitteln. Näheres zu den Grundlagen der Impedanzspektroskopie kann in [102] und zu der am IWE eingesetzten Messtechnik in [103] nachgelesen werden.

4.1.5 Gasanalyse

Micro-GC

Die Gasanalyse wurde mit einem Micro-Gaschromatographen CP 4900 der Firma Varian durchgeführt.

Prinzipiell besteht ein GC aus vier relevanten Teilen: Injektor, Detektor, Trennsäule und Trägergas [104]. Die Probe wird über den Injektor in einer definierten Menge in den Trägergas-

strom eingebracht. Dies kann manuell über eine Spritze oder online über ein Ventilsystem, welches eine automatisierte Messung ermöglicht, erfolgen.

Der Trägergasstrom transportiert das Gasgemisch weiter in die Trennsäule. Diese besteht aus dem Trägermaterial mit einer Länge von 8 bis 200 m und einem Durchmesser von 0,1-0,5 mm, das mit einer aktiven Komponente, der sogenannten stationären Phase, beschichtet ist. Die einzelnen Gaskomponenten adsorbieren beim Durchströmen der Kapillare, entsprechend ihrer Affinität zu der stationären Phase, an dieser unterschiedlich stark. Dadurch verweilt jede Komponente über einen für sie charakteristischen Zeitraum, die Retentionszeit, in der Trennsäule. Dies führt zu einer Auftrennung des Gasgemisches, so dass die Gase nacheinander an den Detektor gelangen. Die Retentionszeit der jeweiligen Komponente hängt dabei vor allem von dem Material der stationären Phase und von der Temperatur der Trennsäule ab. So können die Komponenten in Multikomponenten-Gasgemischen getrennt und deren Konzentration eindeutig bestimmt werden.

Als Detektor wird häufig ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet, der die Wärmeleitfähigkeit des Probengasstromes relativ zu der Wärmeleitfähigkeit des reinen Trägergasstromes misst. Der Trägergasstrom hat so einen wichtigen Einfluss auf die Meßgenauigkeit. Seine Wärmeleitfähigkeit sollte nicht zu nah an einer Wärmeleitfähigkeit der Probengaskomponenten liegen. In den meisten Fällen wird Helium verwendet, wobei sich jedoch für Messgase mit Wasserstoffkonzentrationen unterhalb von 6% ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit und der Wasserstoffkonzentration ergibt. Um diese Problem zu umgehen, wurde in dieser Arbeit ein He/H₂-Gemisch mit 20 vol% Wasserstoff verwendet, so dass die Wasserstoffkonzentration im Gemisch immer oberhalb dieser Grenze von 6% lag.

Der in dieser Arbeit verwendete Gaschromatograph besitzt drei Trennsäulen. Eine CB-Säule für die Detektion von Kohlenwasserstoffen, eine Molsieb-Säule für H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO sowie eine Poraplot-U-Säule, um Kohlenwasserstoffverbindungen und CO₂ zu detektieren. Tabelle 4.1 zeigt, welche Komponenten mit welcher Säule detektiert wurden.

Tabelle 4.1: Betriebsbedingungen für die Gaschromatographische Analyse mit dem Varian Micro-GC CP4900

| | | | |
|--------------------------------|---|---|---|
| Trägergas | He/H ₂ (20 vol%) | | |
| Säulentemperatur | 40 °C | | |
| Injektionsdauer | 150 msec | | |
| Verwendete Säule | 5CB-Säule | Molsieb-Säule | Poraplot-U-Säule |
| Säulenlänge | 8 m | 10 m | 10 m |
| Analysierte Komponenten | C ₃ -C ₆ Verbindungen | H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO | CH ₄ , C ₂ Verbindungen und CO ₂ |

Nichtdispersive Infrarot-Absorptionsspektroskopie (NDIR)

Ein Nachteil der Gaschromatographie ist, dass die Messdauer durch die Retentionszeiten der verwendeten Gaskomponenten bestimmt wird. Eine Messung kann so bis zu 400 s dauern. Daher sind mit dieser Methode keine kontinuierlichen Messungen möglich. Für die Quantifizierung der gebildeten Kohlenstoffablagerungen ist ein Analysengerät mit kontinuierlicher Messung notwendig (s. Kap. 4.4). Deshalb wurde bei den Kohlenstoffvergasungsversuchen ein URAS der Firma ABB verwendet. Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid werden bei diesem Gerät nach dem Prinzip der Nichtdispersiven Infrarot-Absorption (NDIR) detektiert. Dabei werden Gasmoleküle aufgrund ihres Dipolmoments von Strahlung im mittleren Infrarotbereich angeregt. Bei den charakteristischen Absorptionsbanden der Moleküle kommt es zur Resonanzabsorption. Durch einen optisch-pneumatischen Detektor erfolgt dann die Analyse des Gasgemisches. Dem URAS vorgeschaltet ist ein Kondensator, der Wasser aus dem zu messenden Gasgemisch entfernt.

Der URAS besitzt für CO und CO₂ jeweils 2 Messbereiche, der 1. Messbereich erstreckt sich über 0,2-20vol%, und der 2. Messbereich über 50...5000 ppm. Es wurde eine 2-Punkt-Kalibrierung des Gerätes durchgeführt, wobei der Nullpunkt durch Stickstoff mit einer Reinheit von 99,999% und der Endpunkt durch ein Gemisch aus 15 % CO und 10% CO₂ eingestellt wurden.

4.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Einige der Zellen, insbesondere die Zellen, bei denen Koksbildung auf der Anode vermutet wurde, wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert.

Die Rasterelektronenmikroskopie erlaubt die Abbildung der Topographie von Oberflächen mit einer höheren Auflösung (bis in den Nanometerbereich) und Tiefenschärfe als ein Lichtmikroskop. Diese höhere Auflösung ist bedingt durch die kleinere Wellenlänge der Elektronen (3-12 pm) gegenüber der Wellenlänge des Lichtes (390-770 nm).

Im REM wird in einer evakuierten Säule ein Elektronenstrahl (Primärelektronen PE) erzeugt und durch eine elektrische Spannung von bis zu 20 kV beschleunigt. Dieser Strahl wird durch magnetische Linsen gebündelt und über die Oberfläche der Probe geführt. Die Elektronen können dabei in die Struktur der Probe eindringen und an den Atomen elastisch gestreut werden. Durch Mehrfachstreuung können diese Elektronen die Probe entgegen der Eintrittsrichtung verlassen, sie werden dann als rückgestreute Elektronen bezeichnet (RE). Unelastische Streuung durch Wechselwirkung mit Elektronen der Atomhülle führt zu einem Energieverlust der Primärelektronen, wodurch niederenergetische Sekundärelektronen (SE) entstehen [105].

Die SE-Elektronen können in dem am IWE verwendeten Rasterelektronenmikroskop Leo 1530 über 2 Detektoren erfasst werden: Der SE2-Detektor befindet sich seitlich der Probe und kann auch rückgestreute Elektronen empfangen, wodurch eine größere Tiefenschärfe erhalten wird. Der InLens-Detektor liegt dagegen innerhalb des Strahlenganges der Primärelektronen, so dass er nur Sekundärelektronen detektieren kann, die Informationen über die Oberfläche liefern.

Vor der Analyse wurden die Proben zunächst gebrochen, so dass neben der Oberfläche des Anodensubstrates auch die Bruchfläche der gesamten Zelle analysiert werden konnte. Zur

Fixierung wurden sie mittels eines Kohlenstoffpads und zusätzlichem Silberleitlack auf den Probenträger geklebt.

4.3 Auswahl eines Modellkohlenwasserstoffes für die Untersuchung der Stabilität des SOFC-Betriebs mit Diesel-Reformat

In dieser Arbeit soll die Stabilität einer anodengestützten Zelle im Betrieb mit synthetischem Diesel-Reformat, bestehend aus einer Mischung aus CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂ und Restkohlenwasserstoffen, untersucht werden. Da eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen (>500) im Reformat enthalten sein kann [106], kann die genaue Gaszusammensetzung, die auch stark von den Betriebsbedingungen im Reaktor abhängt, nicht simuliert werden. Daher soll ein besonders stark zur Aufkohlung neigender Modellkohlenwasserstoff als „worst-case“ Komponente verwendet werden. Wenn bei Ersatz der Restkohlenwasserstoffe durch diesen Modellkohlenwasserstoff die Stabilität des Betriebes gewährleistet werden kann, so kann davon ausgegangen werden, dass mit einer realen Mischung die Stabilität erst recht gewährleistet ist. Wie aus [67] und [107] ersichtlich ist, steigt die Koksbildungsneigung mit dem ungesättigten Charakter des KW an, so dass Olefine und Ethin die höchste Aufkohlungsneigung aufweisen. Rostrup-Nielsen [67] hat zeigt, dass im Betrieb mit Ethen (C₂H₄) bei S/C=2 und T = 550 °C nach weniger als 2 Minuten an Ni-Katalysatoren mit Whisker-Wachstum zu rechnen ist. Baker beobachtete im in-situ-Elektronenmikroskop die Bildung von Kohlenstoffwhiskern an Ni aus trockenem C₂H₂ bereits nach weniger als 1s Beaufschlagungszeit bei T = 597°C [76]. Die besonders hohe Aufkohlungsneigung von der hoch ungesättigten Komponente Ethin im Vergleich zu anderen KW wie Ethen wurde auch von Graf [108] und Marek [75] an Stahl festgestellt. Da Sawady zeigte, dass der größte Teil der Restkohlenwasserstoffe im Diesel-Reformat aus den Komponenten Ethan und den laut Literatur am stärksten zur Aufkohlung neigenden Stoffen Ethen und Ethin besteht [106], **werden die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Koksbildung mit dem Modellkohlenwasserstoff Ethin durchgeführt.**

4.4 Ermittlung der Koksmenge

Bilden sich kohlenstoffhaltige Ablagerungen an Ni-Oberflächen wie der SOFC-Elektrode, so können diese durch Zugabe eines Oxidationsmittels wie H_2O , CO_2 oder O_2 zu CO , H_2 und CO_2 vergast werden [71, 72]. Da jedoch Ni ebenfalls oxidiert werden kann, dürfen keine oxidierenden Bedingungen an der Anode vorliegen, da durch die Oxidation mechanische Spannungen entstehen und so das Anodensubstrat geschädigt werden kann [109]. Daher sollte bei der Vergasung immer eine kleine H_2 -Menge im Anodengas vorliegen, durch die eine reduzierende Atmosphäre erhalten bleibt.

Der Koks, der in dieser Arbeit im Reformatbetrieb auf der Anode (in Messplatz Typ B) gebildet wurde, wurde mit einem Gemisch aus 30 vol% H_2O , 57 vol% N_2 und 13 vol% H_2 ($^V\Phi_{\text{Vergasung}}$: 986 sml/min) innerhalb von 30 Minuten vergast. Dabei wird der Kohlenstoff in Rückreaktion von Reaktion (3.26) zu CO und H_2 umgesetzt, über die Wassergas-Shift-Reaktion kann auch CO_2 gebildet werden. Außerdem kann mit H_2 aus Graphit auch Methan nach Reaktion (3.28) gebildet werden. Werden gleichzeitig die Volumenanteile von CO , CH_4 und CO_2 kontinuierlich gemessen, so kann die abgelagerte Kohlenstoffmenge n_C nach der Gleichung

$$n_C = \int_0^{30\text{min}} n\Phi_{tr} \cdot (y_{\text{CO}}(t) + y_{\text{CO}_2}(t) + y_{\text{CH}_4}(t)) dt \quad (4.1)$$

berechnet werden.

Dabei ist $n\Phi_{tr}$ der trockene Stoffmengenstrom des Gasgemisches während der Vergasung am Zellaustritt. Dieser kann über den Eintrittsstrom berechnet werden (s. Anhang A.1).

Die Vorgehensweise der Koksmengenermittlung ist wie folgt:

- Nach dem Reformatbetrieb wird die Anodenseite bei Betriebstemperatur für 2 min. mit 1,6 ml/min N_2 gespült, um die CO -, CO_2 -, und CH_4 -Konzentrationen auf Werte nahe null zu reduzieren
- Anschließend wird das Vergasungsgemisch über 30 min. zugegeben. Während der ganzen Zeit werden die CO -, CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen mit dem NDIR gemessen. Liegen Kohlenstoffablagerungen auf der Anode vor, so ergeben sich Peaks

in diesen Konzentrationen (s. Abbildung 4.5) und die Kohlenstoffstoffmenge n_C kann über Gl. (4.1) berechnet werden.

Da in den Vergasungsphasen keine Erhöhung der CH_4 -Konzentration bemerkt wurde, wurde die Koksmenge aus den peaks für CO - und CO_2 berechnet. Der in Abbildung 4.5 dargestellte Fall entspricht der Vergasungsphase nach 30 h Betriebsdauer für unterschiedliche Betriebsbedingungen bei $T = 650^\circ\text{C}$. Um zu überprüfen, ob nach den 30 Minuten Vergasung sich noch Koks auf der Zelle befand, der bei 650°C nicht oder nur sehr langsam vergast werden kann, wurde anschließend die Ofentemperatur mit 2 K/min auf 950°C erhöht, während die Anodenseite mit dem Vergasungsgemisch beaufschlagt wurde (Abbildung 4.6). In dieser Phase wurden keine weiteren peaks in den CO - und CO_2 -Volumenanteilen beobachtet, aber der Volumenanteil von CO_2 nimmt sehr langsam ab. Dies liegt zum einen an dem Totvolumen, das im Messaufbau und im URAS durchlaufen werden muss. Zum anderen können Koksreste sich auf der Anode befunden haben, die erst bei höheren Temperaturen vergast werden. Allerdings ist die zusätzlich bei der Temperaturerhöhung entstandenen Fläche unter der Kurve für den CO_2 -Volumenanteil im Vergleich zu der in der 30minütigen Vergasungsphase bei $T = 650^\circ\text{C}$ entstandenen Flächen vernachlässigbar ($0,4\%$ der Gesamtfläche), so dass mehr als $99,5\%$ des bei 650°C gebildeten Kokes auch bei der gleichen Temperatur vergast werden konnten. Nach diesem Versuch und Abkühlen der Zelle in N_2 wurden keine Koksablagerungen auf der Anode gefunden. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass eine Temperatur von $T = 650^\circ\text{C}$ ausreichend ist, um den bei der gleichen Temperatur entstandenen Koks zu vergasen. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Beobachtungen von Rostrup-Nielsen, der ebenfalls zu dem Ergebnis kam, dass der auf dem Nickel gebildete Koks bei $T \geq 650^\circ\text{C}$ vergast werden kann [65]. Die gleiche Untersuchung wurde in der vorliegenden Arbeit auch für $T = 750^\circ\text{C}$ durchgeführt, auch hier wurde der Koks bei der Betriebstemperatur von 750°C in der 30minütigen Vergasungsphase vollständig vergast.

Alle Versuche zur Quantifizierung der Koksmenge wurden an einer Zelle durchgeführt, solange die Zelle weder elektrochemisch degradierte, noch die Koksmenge sich an einem Betriebspunkt mit der Zeit änderte. Dies wurde nach jedem Messpunkt durch Quantifizierung der Kohlenstoffmenge über 30 min. Betrieb mit idealem Reformat (zur Definition dieser Zusammensetzung s. nächstes Kapitel) überprüft. Um sicherzustellen, dass die Ergebnisse, die an unterschiedlichen Zellen gewonnen wurden, vergleichbar sind, wurde ebenfalls vor jeder Messreihe die Anode bei 650°C mit idealem Reformat über 30 min beaufschlagt und anschließend die dabei entstehende Koksmenge über das beschriebene Vergasungsverfahren

quantifiziert. Die mittlere Abweichung für die insgesamt 5 untersuchten Zellen liegt dabei bei 15%. Gründe für diese Abweichung können in Variationen in der Dichtigkeit, in der Mikrostruktur der Anode, in der Wasserverdampfung und im Fehler der Gasanalyse während der Vergasung liegen (s. Kap. 6.6.1).

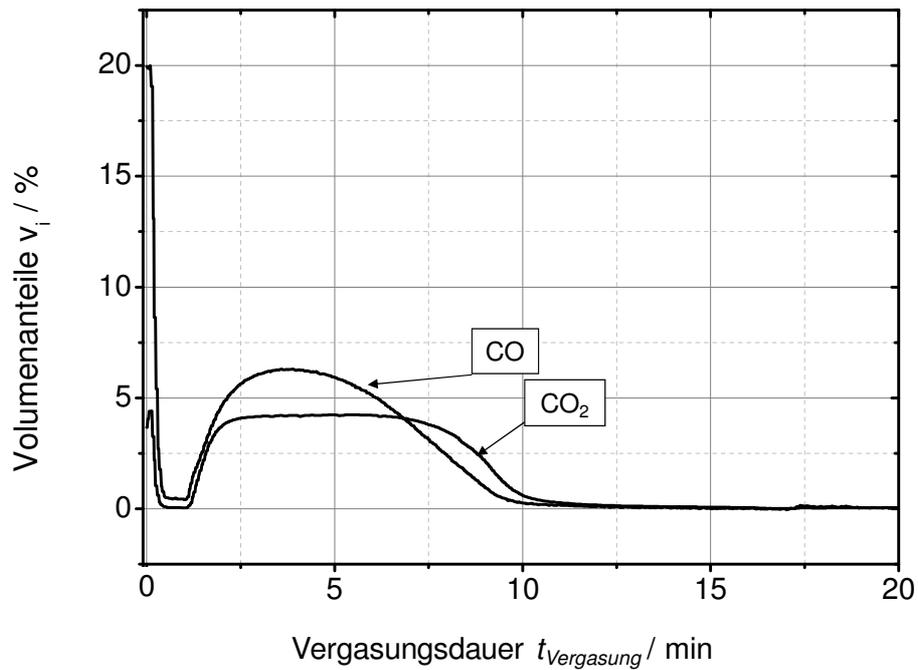


Abbildung 4.5 Volumenanteile von CO und CO₂ in der Vergasungsphase mit $y_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}} = 30\%$, $y_{\text{N}_2,\text{ein}} = 57\%$ und $y_{\text{H}_2,\text{ein}} = 13\%$, ${}^V\Phi_{\text{vergasung}} = 986 \text{ ml/min}$, $T = 650^\circ\text{C}$ nach 30h Betrieb

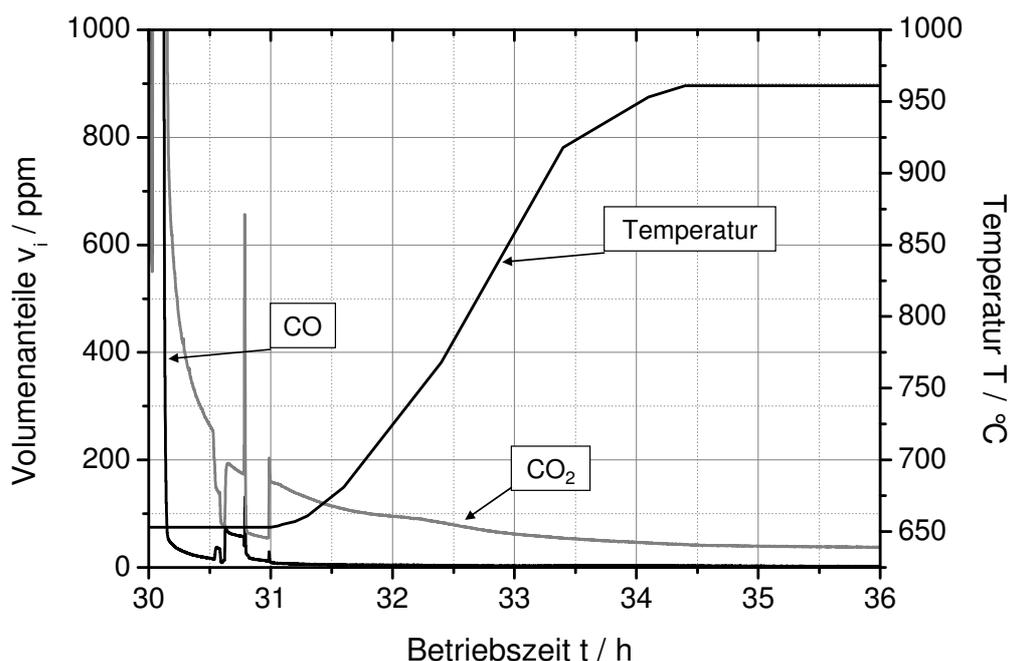


Abbildung 4.6 Test auf verbliebenen Kohlenstoff nach 30 min Vergasung durch Temperaturerhöhung (Bedingungen s. Abbildung 4.5)

4.5 Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen

4.5.1 Durchführung der Messungen

Die Vorbereitung der Messungen besteht aus den Schritten Zelleinbau, Aufheizen und Reduktion. In der Aufheizphase, in welcher der Ofen mit 2 K/min auf eine Temperatur von 800°C gebracht wird, wird die Anode mit Stickstoff und die Kathode mit synthetischer Luft gespült, bevor in der Reduktionsphase an der Anode schrittweise Wasserstoff zugegeben wird. Die Reduktion ist nötig, da an der Anode NiO vorhanden ist, das erst bei höherer Temperatur ($T \geq 800^\circ\text{C}$) mit Wasserstoff zu Ni reduziert wird.

Zur Überprüfung der Dichtigkeit des gesamten Messaufbaus wird der Anodengasraum im Leerlauf mit Wasserstoff gespült. Dabei ergab sich für alle verwendeten Zellen mit einem

Wasserstoffvolumenstrom von 0,5 l/min bei jeweils 16cm² Elektrodenfläche eine Leerlaufspannung von 1,15 - 1,17 V. Gleichung (3.1) für 750°C umgeformt, führt so zu einem Was-

serdampfpartialdruck von ca. 10 mbar an der Zelle. Unter der Annahme, dass dieser Wasserdampf durch Oxidation von Wasserstoff mit Luftsauerstoff entstanden ist, ergibt sich ein Sauerstoffvolumenanteil von 0,5 % bei 500 ml/min und 0,33% bei 750 ml/min, welcher durch Undichtigkeiten an die Anode gelangt. Um in den Messungen zur Koksermittlung und zur Kinetikermittlung zu vermeiden, dass der Sauerstoff durch Undichtigkeiten in den Anodengasraum eindringen kann, wurde die Kathodenseite in diesen Messungen mit Stickstoff statt mit Luft gespült.

Zur weiteren Überprüfung der Messgasleitungen wurden der Sauerstoff- und der Stickstoffgehalt in GC-Messungen an den 5 Messstellen für unterschiedliche H₂-Volumenströme ermittelt. Undichtigkeiten traten hauptsächlich an den Stellen, an denen die Kapillaren mit dem Housing verbunden sind, auf. Zum Anderen zeigte sich, dass der Einfluss der Undichtigkeit mit steigendem Volumenstrom abnimmt. Daher sind größere Volumenströme bezüglich des Messfehlers durch Undichtigkeiten begünstigt.

4.5.2 Temperaturbereich der Messungen

Der für die mobile Anwendung interessante Temperaturbereich liegt unterhalb von $T = 850^{\circ}\text{C}$, da zum einen der Stahl der Rohrleitungen und des Interkonnektors (s. Kap. 3.1.1) nur bis zu dieser Temperatur beständig ist. Zum anderen soll die Betriebstemperatur niedrig gehalten werden, um so die Startzeit möglichst kurz zu halten. Die Maximaltemperatur im Stack entspricht bei Gleichstromführung der Stackaustrittstemperatur. Zum Eintritt hin nimmt diese ab, da zum einen die einströmenden Gase zunächst aufgeheizt werden müssen. Zum anderen ist zusätzlich die Leistung bei der niedrigeren Eintrittstemperatur geringer, so dass weniger Verlustwärme entsteht. Aus diesem Grunde sollte die Eintrittstemperatur nicht zu niedrig sein. Zusätzlich zu diesem Problem kann bei einer zu niedrigen Eintrittstemperatur Kohlenstoff-Bildung auftreten (s. Kap. 3.2). Daher wird für ein APU-System mit einer Temperatur von $T = 650^{\circ}\text{C}$ am Eintritt gerechnet. Der Großteil der Messungen wird aus diesen Gründen im Temperaturbereich von $T = 650\text{-}850^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

4.5.3 Definition der Modellgaszusammensetzung zur Ermittlung der Koksstoffmenge

Für den Einsatz einer SOFC als APU in einem Automobil wird das Brenngas durch POX von Diesel (s. Kap. 3.1.2) erzeugt. Für die **Aufkohlungsversuche** in dieser Arbeit wurde eine Modellgaszusammensetzung definiert, die auf einer thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung unter Berücksichtigung der Komponenten CO, H₂, CO₂, H₂O und N₂ beruht. Dabei wurde von einem molaren H/C-Verhältnis von $H/C = 1,84$ für Diesel und einem molaren O/C-Verhältnis von $O/C = 1,24$ ausgegangen. Unter diesen Bedingungen wäre Kohlenstoffbildung bei $T \leq 705^\circ\text{C}$ möglich. Es ergab sich eine adiabate Reaktortemperatur von 781°C . Im weiteren Verlauf soll dieses Gasgemisch **ideales Reformat** genannt werden, da dieses den Idealfall der vollständigen Umsetzung aller Kohlenwasserstoffe im Reformer bis zum GG-Zustand darstellt (s. Tabelle 4.2). Das 2. Modellreformat, im folgenden 1. **synthetisches Modellreformat** genannt, soll ein typisches, aus Diesel erzeugtes Reformat repräsentieren. Die in einem solchen Reformat nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe werden durch die „worst-case“-Komponente Ethin für die Aufkohlung ersetzt (s. Kap. 4.3). Von Sawady wurde gezeigt, dass der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt im Bereich von 10...2000 vppm liegen kann [106]. Es wurde daher für dieses Modellreformat in den Messungen der Standardwert des Ethin-Stoffmengenanteils zu 1000 ppm gesetzt (s. Tabelle 4.2). In den Stabilitätsmessungen wurde der Ethinstoffmengenanteil von 0 bis 5000 ppm variiert. In den Messungen zur Stabilität im Reformatbetrieb an Messplatz Typ B wurde standardmäßig ein Reformatvolumenstrom von 750 sml/min (s. Berechnung des Reformatvolumenstromes in Anhang A.6) eingestellt.

4.5.4 Vorgehensweise bei der Ermittlung des Methanumsatzes

Methan ist der stabilste Kohlenwasserstoff im Diesel-Reformat und somit auch der Kohlenwasserstoff, der am langsamsten umgesetzt wird. Daher wird Methan als Leitkomponente für den Kohlenwasserstoffumsatz verwendet. Im 3. Modellreformat (im folgenden „**2. synthetisches Modellreformat**“ genannt) wird daher 0,1 vol% Methan zu einer Mischung aus CO, CO₂, N₂, H₂ und H₂O zugegeben. Allerdings ist für den relevanten Temperaturbereich von $T \geq 650^\circ\text{C}$ bei $O/C = 1,24$ Rußbildung für $T \leq 705^\circ\text{C}$ thermodynamisch möglich. Da abgelagerter Koks auf der Anode die Messungen beeinflussen kann, sollten in dieser Arbeit für die **Messung der Methanumsetzung** Betriebspunkte eingestellt werden, an denen thermodyna-

misch keine Koksbildung auftritt. Aus diesem Grunde wurde für die Berechnung des 2. synthetischen Modellreformats das O/C-Verhältnis auf $O/C = 1,68$ gesetzt, bei dem für $T \geq 650^\circ\text{C}$ die Bildung von Graphit thermodynamisch nicht möglich ist. Die sich hieraus ergebende Gaszusammensetzung ist in Tabelle 4.2 aufgeführt. In diesen Messungen hat die Verweilzeit einen entscheidenden Einfluss auf das Messergebnis. In den Parametervariationen sollte deshalb die Verweilzeit konstant gehalten werden. Daher wurde, sofern nicht anders bezeichnet, der Reformatvolumenstrom so eingestellt, dass sich unter allen Betriebsbedingungen an Messplatz Typ B eine Strömungsgeschwindigkeit von $v = 1,08 \text{ m/s}$, entsprechend einer Verweilzeit von $\tau = 0,037 \text{ s}$ bis zum Zellaustritt, ergibt. Die Strömungsgeschwindigkeit von $v = 1,08 \text{ m/s}$ entspricht dabei der Strömungsgeschwindigkeit an der Zelle, die sich bei einem Volumenstrom von 750 sml/min bei 650°C an der Zelle ergibt. Stickstoff wurde als interner Standard zur Berechnung des Methanumsatzes verwendet.

Bei den Messungen des Methanumsatzes wurde die Zelle über 46 Minuten mit dem 2. synthetischen Modellreformat beaufschlagt, so dass pro Messpunkt 4 Gasanalysen mit dem Micro-GC-Varian CP 4900 durchgeführt werden konnten.

Bei allen Messungen erfolgte nach jedem Messpunkt eine Spülphase mit N_2 und anschließend für 30 Minuten eine Vergasungsphase, um Kohlenstoff, der sich eventuell abgelagert hat, zu detektieren und zu entfernen (s. Kap. 4.4).

Tabelle 4.2: Gaszusammensetzung der verwendeten Modellgemische

| | Stoffmengenanteil der Komponente in % | | | | | | |
|--|---------------------------------------|------|---------------|----------------------|--------------|------------------------|---------------|
| | H_2 | CO | CO_2 | H_2O | N_2 | C_2H_2 | CH_4 |
| „Ideales“ Diesel-Reformat | 20 | 22 | 3 | 3 | 52 | - | - |
| 1. Synthetisches Modellreformat | 20 | 22 | 3 | 3 | 51 | 0,1 | - |
| 2. synthetisches Modellreformat | 16,9 | 14,6 | 10,4 | 6,1 | 51,9 | - | 0,1 |

4.5.5 Parametervariation

Um die Auswirkung der Änderung der Betriebsparameter Temperatur, Betriebsdauer, Verweilzeit und der Gaszusammensetzung auf Verkokung und Umsätze zu untersuchen, fanden Messungen statt, in denen diese Größen im Leerlauf (ohne elektrische Last) variiert wurden. Außerdem wurde für die Verkokung der Einfluss des O/C-Verhältnisses auf die Koksmenge untersucht. Dabei wurde am Zelleintritt ein Gasgemisch zugegeben, dessen Zusammensetzung der Gleichgewichtszusammensetzung für die jeweilige Temperatur bei vorgegebenem O/C-Verhältnis unter Berücksichtigung von CO, CO₂, N₂, H₂ und H₂O entspricht. Bei der Variation der Partialdrücke wurde, um den Gesamtvolumenstrom konstant zu halten, die Differenz zwischen dem Volumenstrom der variierten Komponente zum Standardvolumenstrom mit N₂ ausgeglichen. Eine Übersicht über die eingestellten Betriebsbedingungen aller Messungen gibt Tabelle D.7 im Anhang.

4.5.6 Langzeitmessungen

Es wurde in Langzeitmessungen untersucht, wie sich die Verkokung bei längerer Beaufschlagung mit synthetischem Modellreformat unter elektrischer Last auf die elektrische Leistungsfähigkeit der Zelle auswirkt. Die Gaszusammensetzung und elektrische Last wurde je nach Untersuchung für 8, 24, 50, 100 oder 150 Stunden eingestellt. Nach jedem Messpunkt erfolgte eine Spül- und Vergasungsphase. Dabei wurden die ersten Messungen mit Gaszusammensetzungen, basierend auf dem 1. Modellreformat, durchgeführt. Langzeitmessungen über 150h wurden auch mit Modellreformat bei höheren O/C-Verhältnissen durchgeführt (s. Tabelle 4.3)

Tabelle 4.3 Übersicht über die Bedingungen, unter denen die Stabilität der elektrischen Leistung ermittelt wurde

| Temperatur | Stoffmengenanteil $y_{\text{C}_2\text{H}_2}$ | Betriebsdauer t_{Betrieb} | O/C- Verhältnis des Modellreformats |
|------------|---|---------------------------------------|---|
| 850°C | 0,05% | 8h | 1,24 |
| | 0,10% | 8h | |
| | 0,25% | 8h | |

| | | | |
|-------|-------|------|------|
| 750°C | 0,05% | 8h | |
| | 0,10% | 8h | |
| | 0,25% | 8h | |
| 650°C | 0,05% | 8h | 1,24 |
| | 0,10% | 8h | |
| | 0% | 50h | |
| | 0,05% | 24h | 1,74 |
| | 0,01% | 150h | |
| | 0,01% | 150h | |

4.6 Definition der verwendeten Größen

Um die Prozesse, die in der Brennstoffzelle ablaufen, zu beschreiben, wurden einige Größen verwendet, die jetzt definiert werden.

Wichtig für die Aussage über den Fortschritt einer Reaktion ist der Umsatz. Er wird im stationären Fall als der umgesetzte Stoffmengenstrom einer Komponente i , bezogen auf deren Anfangsstoffmengenstrom, definiert:

$$X_i = \frac{{}^n\Phi_{i, \text{ein}} - {}^n\Phi_{i, \text{aus}}}{{}^n\Phi_{i, \text{ein}}} \quad (4.2)$$

Eine weitere wichtige Größe ist die Ausbeute. Diese Größe ist vor allem in dieser Arbeit wichtig, da sie sich aus dem gebildeten Kohlenstoff ($i = C$), bezogen auf den im Feed enthaltenen Kohlenstoff, zusammensetzt. Sie ist definiert als:

$$Y_i = \frac{n_{i, \text{aus}}}{\sum_j n_{i \text{ in Edukt } j}} \quad (4.3)$$

Ein Maß für die elektrochemische Umsetzung des Brenngases in einer Zelle ist die Brenngasausnutzung. Sie wird definiert als das Verhältnis aus dem Stromäquivalent des in der Zelle verbrauchten Brennstoffs zu dem Stromäquivalent des zugeführten Brennstoffs. In dieser Arbeit sind mögliche Brennstoffe im Feed die Gase H_2 , CO und CH_4 . Die Brenngasausnutzung U_f berechnet sich demnach zu:

$$U_f = \frac{(2^n \Phi_{H_2,ein} + {}^n \Phi_{CO,ein} + 8^n \Phi_{CH_4,ein}) - (2^n \Phi_{H_2,aus} + 2^n \Phi_{CO,aus} + 8^n \Phi_{CH_4,aus})}{(2^n \Phi_{H_2,ein} + 2^n \Phi_{CO,ein} + 8^n \Phi_{CH_4,ein})} \quad (4.4)$$

5 Modellentwicklung

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Entwicklung des Modells für eine isotherm und stationär betriebene Einzelzelle aus den allgemeinen Bilanzgleichungen und die Entwicklung eines elektrochemischen Modells für den Betrieb mit einem POX-Reformat beschrieben. Die Weiterentwicklung dieses Modells zu einem Stack-Modell ist Gegenstand des letzten Teils dieses Kapitels.

5.1 Stationäres isothermes Einzelzellmodell

Im Folgenden wird das isotherme Modell entwickelt, mit dem die Vorgänge in einer Einzelzelle, die in den in Kap 4.1 beschriebenen Messplätzen (Typ A+B) betrieben wird, berechnet werden können. Dieses Modell wird in der vorliegenden Arbeit verwendet, um eine Kinetik für die Methanreformierungsreaktion zu ermitteln (Kap 6.3.3 und U/I-Kennlinien zu simulieren (s. Kap. 6.4).

Berücksichtigt in dem Modell werden anodenseitig die Gase H_2 , H_2O , CO_2 , CO , CH_4 und N_2 , kathodenseitig wird Luft zugegeben. Dabei werden die folgenden Reaktionen berücksichtigt:

katalytische Reaktionen an der Anode



elektrochemische Reaktionen



Da sowohl die Shift-Reaktion [19, 110] als auch die reversible Reformierungsreaktion [48] an der Anode im betrachteten Temperaturbereich von $T \geq 650^\circ C$ sehr schnell ablaufen, kann

davon ausgegangen werden, dass die elektrochemische CO-Oxidation vernachlässigbar ist und somit das CO nur in den oben genannten Reaktionen umgesetzt wird.

Zur Vereinfachung des numerischen Lösungsaufwandes für die Bilanzgleichungen werden folgende Vereinfachungen getroffen:

1. Die Strömung ist homogen über die Zellbreite verteilt (gleiche Strömungsgeschwindigkeit in allen Gaskanälen, da in CFD-Rechnungen gezeigt wurde, dass die maximale Differenz der Strömungsgeschwindigkeit v über alle Kanäle 10% beträgt [111]. Somit wird jeweils ein repräsentativer Anoden- bzw. Kathodengaskanal simuliert
2. Stationärer Zustand und ideales Gasverhalten aller vorkommenden Gase
3. Die Wassergas-Shift-Reaktion befindet sich an der Anodenoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht
4. Diffusion über die Breite (1,5mm) der Gaskanäle ist vernachlässigbar
5. Der Einfluss axialer Dispersion wird vernachlässigt (Abschätzung s. Anhang A.2)
6. In Zelle und Housing ist die Temperatur konstant
7. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien ($50 \cdot 10^3 - 200 \cdot 10^3 \text{ S/m}$) ist das elektrische Potential in den Elektroden konstant [112]
8. Der Druck in den Gaskanälen ist konstant (s. Anhang A.3)
9. An den untersuchten Betriebspunkten bilden sich keine Kohlenstoff-Ablagerungen
10. Stofftransport über die Höhe des Gaskanals kann durch das Filmmodell beschrieben werden, in welchem davon ausgegangen wird, dass die Diffusion aus dem Kernvolumen des Gaskanals durch einen Film zu der Phasengrenze erfolgt (s. [113])

Durch diese Annahmen wird die Zahl der zu berücksichtigenden abhängigen Variablen von 30 auf 23 und die Zahl der unabhängigen Variablen von 4 (Die 3 Raumrichtungen, und die Zeit) auf 1 reduziert. Die abhängigen Variablen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1 abhängige Variablen des isothermen Modells

| Variablen | Symbol | Bedingungen |
|-------------------------------------|----------|-------------|
| Brenngasströmungsgeschwindigkeit in | v_{AK} | |

| | | |
|--|------------|---|
| x-Richtung | | |
| Kathodengasströmungsgeschwindigkeit in x-Richtung | v_K | |
| Partialdrücke im Kathodengaskanal | $p_{i,K}$ | $i = O_2, N_2$ |
| Partialdrücke im Anodengaskanal | $p_{i,AK}$ | $i = H_2, H_2O, CO_2, CO, CH_4, N_2$ |
| Partialdrücke an der Grenzfläche Gaskanal /Elektrode | $p_{i,s}$ | $i = H_2, H_2O, CO_2, CO, CH_4, N_2, O_2$ |
| Partialdrücke an der Grenzfl. Elektrode /Elektrolyt | $p_{i,e}$ | $i = H_2, H_2O, CO_2, CO, O_2$ |
| Elektrische Stromdichte | j | |

Alle diese Variablen sind eine Funktion der x-Koordinate in Strömungsrichtung. Abbildung 5.1 zeigt den Bilanzraum und die Zuordnung der Variablen zu den einzelnen Domänen des Bilanzraumes.

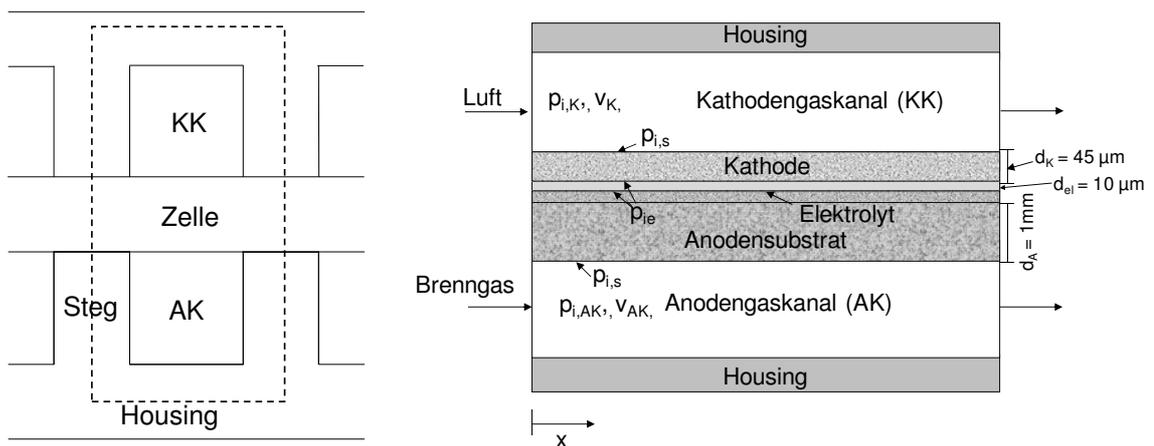


Abbildung 5.1 Skizze des Bilanzraumes und Gültigkeitsbereiche der Variablen (die Kontaktetze sind der Einfachheit halber nicht dargestellt)

Mit den oben getroffenen Annahmen können die Stoffmengenbilanzen in den Gaskanälen für jede Spezies wie folgt geschrieben werden:

$$0 = -\frac{d(p_{i,j}v_j)}{RT dx} - \frac{\beta_{ij}}{h_k RT} (p_{ij} - p_{ij,s}) \quad (5.1)$$

mit $i = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$ und $j = \text{AK}$ bzw. KK . Der Stofftransportkoeffizient β_{ij} für den Stofftransport vom Gaskanal an die jeweilige Elektrodenoberfläche wird durch die folgende Gleichung erhalten [113]:

$$\beta_{ij} = \frac{Sh_{\text{eff}} \cdot D_{iM}}{d_h} \quad (5.2)$$

d_h steht für den hydraulischen Durchmesser des Gaskanals. Dabei ist D_{iM} der Diffusionskoeffizient der Komponente i im Gasgemisch, der an jeder Stelle x durch den Ansatz von Wilke [114] beschrieben wird:

$$D_{iM} = \frac{p - p_{i,j}}{\sum_{k \neq i} (p_{k,j} / D_{ik})} \quad (5.3)$$

Die binären Diffusionskoeffizienten D_{ik} werden nach der Methode von Fuller [115] ermittelt. Die effektive Sherwoodzahl beschreibt in dem vorliegenden Fall den Stoffübergang aus dem jeweiligen Gaskanal an die Elektrodenoberfläche. Sie wurde unter Annahme ausgebildeter Strömung und kleiner Graetzzahlen zu $Sh_{\text{eff}} = 3,8$ gesetzt.

Außerdem muss in jedem Gaskanal das Dalton'sche Gesetz erfüllt sein:

$$\sum_i p_{i,j} = p \quad (5.4)$$

Die Partialdrücke $p_{i,s}$ der Komponenten an den Elektrodenoberflächen werden durch Stoffmengenbilanzen um die Elektrodenoberfläche an jeder Stelle x ermittelt:

$$\frac{\beta_i b_K}{R \cdot T} \cdot (p_{i,j} - p_{i,s}) + (b_K + b_{st}) \cdot (\nu_{i,r} {}^n q_r + \nu_{i,s} {}^n q_s + \nu_{i,el} {}^n q_{el}) = 0 \quad (5.5)$$

$\nu_{i,r}$, $\nu_{i,s}$ und $\nu_{i,el}$ sind die jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten für Komponente i in der Reformierungsreaktion, in der Wassergas-Shift-Reaktion und in der elektrochemischen Wasserstoffoxidation. Da die Reaktionsraten ${}^n q_i$ auf die gesamte Elektrodenoberfläche bezogen sind, werden sie in Gl. (5.5) mit der Summe aus Kanal- und Stegbreite multipliziert.

${}^n q_s$ ist die auf die Anodensubstratoberfläche bezogene Reaktionsrate für die Wassergas-Shift-Reaktion, die über das chemische Gleichgewicht (s. [25, 116] für Details) berechnet wird.

$$K_s = \frac{P_{CO_2,s} \cdot P_{H_2,s}}{P_{CO,s} \cdot P_{H_2O,s}} \quad (5.6)$$

Für die Reformierungsreaktion wird ein formalkinetischer Ansatz nach Gl. (5.7) verwendet, dessen Parameterwerte in Kap. 6.3.3 ermittelt werden.

$$-{}^n q_r = {}^n q_{CH_4} = -k P_{CH_4,s}^n P_{H_2O,s}^m \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2,s}^3 \cdot P_{CO,s}}{K_{ref} \cdot P_{H_2O,s} \cdot P_{CH_4,s}} \right) \quad (5.7)$$

Die Berechnung der Reaktionsrate für die elektrochemische Reaktion ${}^n q_{el,i}$ wird im folgenden behandelt.

Elektrochemisches Modell

Die elektrochemischen Reaktionsraten ergeben sich für die einzelnen Komponenten aus dem Faraday'schen Gesetz:

$${}^n q_{el,H_2} = -\frac{j(x)}{2F} \quad (5.8)$$

$${}^n q_{el,H_2O} = \frac{j(x)}{2F} \quad (5.9)$$

$${}^n q_{el,O_2} = -\frac{j(x)}{4F} \quad (5.10)$$

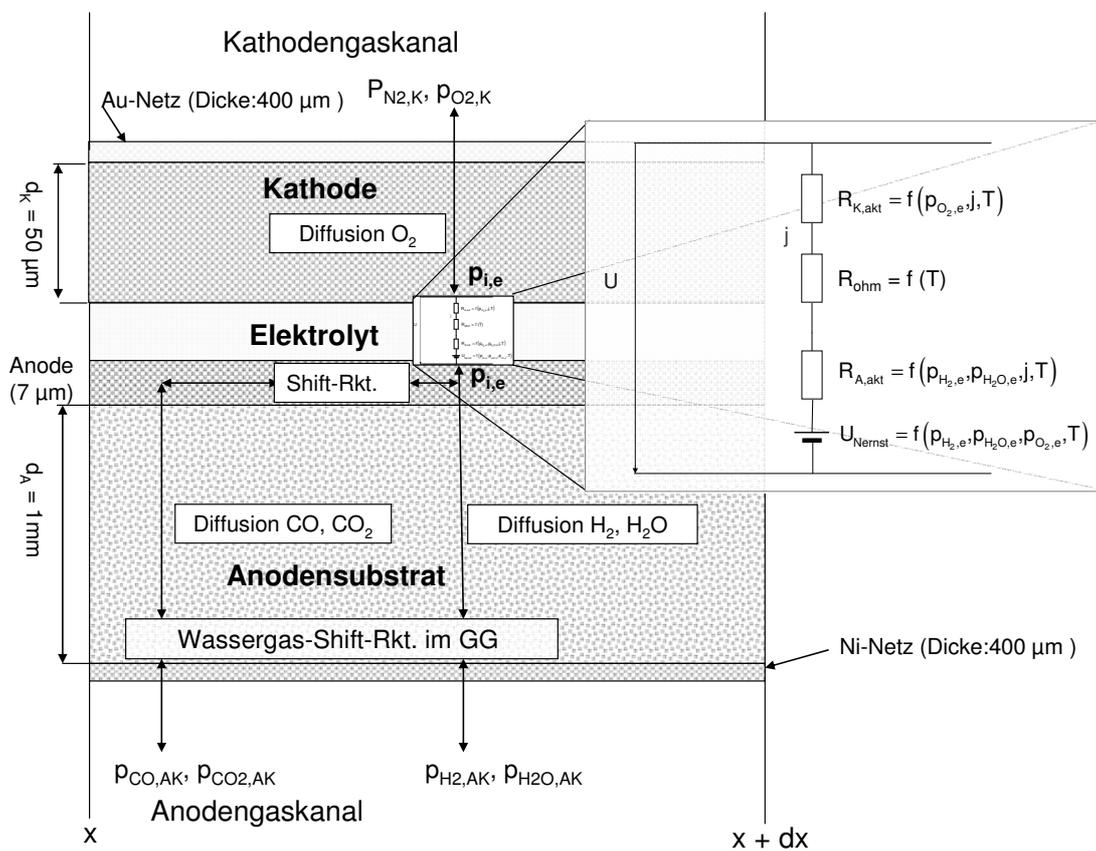


Abbildung 5.2 Aufbau des elektrochemischen Modells. Die CGO-Schicht ist der Einfachheit halber nicht dargestellt

Es muss somit für die lokale Berechnung dieser Reaktionsraten die lokale Stromdichte bekannt sein. Diese ergibt sich aus einem elektrochemischen Modell, dessen Aufbau in Abbil-

dung 5.2 schematisch dargestellt ist. Die Beziehung zwischen der lokalen Stromdichte j und der vorgegebenen, überall konstanten Zellspannung U ergibt sich über folgende Gleichung:

$$U = U_{Nernst,el} - (R_{ohm} j + R_{A,akt} j + R_{c,akt} j) \quad (5.11)$$

Dabei hängt die Nernstspannung von der Temperatur und von den Partialdrücken $p_{i,e}$ an den Grenzflächen der Elektroden zum Elektrolyten ab:

$$U_{Nernst,el} = U^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2,e} \sqrt{p_{O_2,e}}}{p_{H_2O,e} \sqrt{p^0}} \right) \quad (5.12)$$

Diese Partialdrücke werden aus Stoffmengenbilanzen für die einzelnen Komponenten um die Elektroden erhalten. U^0 ergibt sich aus Gl. (3.2).

Die Bilanz für O_2 ergibt sich aus einem linearisierten Fickschen Gesetz für die Diffusion von O_2 durch die Kathode und mit der Dicke d_k bis zur Grenzfläche Kathode/Elektrolyt und der elektrochemischen Reaktionsrate ${}^n q_{el,O_2}$:

$$\frac{D_{O_2,eff}}{RTd_K} \cdot (p_{O_2,s} - p_{O_2,e}) + {}^n q_{el,O_2} = 0 \quad (5.13)$$

$D_{O_2,eff}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient für die Diffusion des Sauerstoffs durch die Kathode.

Dieser wird allgemein für jede Komponente i in der jeweiligen Elektrode j berechnet über [117]:

$$D_{i,eff} = \left(\frac{1}{\Psi_j \cdot D_{i,M}} + \frac{1}{\Psi_j \cdot D_{i,Kn}} \right)^{-1} \quad (5.14)$$

Ψ_j ist das Verhältnis aus Porosität zu Tortuosität der Elektrode und $D_{i,Kn}$ der Knudsendiffusionskoeffizient der Komponente i , der von der Temperatur, dem Porenradius r und der Molmasse M_i der Komponente abhängt :

$$D_{i,Kn} = \frac{8}{3} \cdot r \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (5.15)$$

Analog zu Gl. (5.13) für die Kathode werden auch die Bilanzen für die Komponenten H₂ (Gl. (5.16) und H₂O (Gl. (5.17)) um die Anode erstellt. Dabei wird die Ausdehnung der dünnen Anode (Dicke: 7µm) vernachlässigt:

$$\frac{D_{H_2,eff}}{d_A} \cdot (c_{H_2,s} - c_{H_2,e}) + {}^n q_{el,H_2} + {}^n q_{s,H_2,e} = 0 \quad (5.16)$$

$$\frac{D_{H_2O,eff}}{d_A} \cdot (c_{H_2O,s} - c_{H_2O,e}) + {}^n q_{el,H_2O} + {}^n q_{s,H_2O,e} = 0 \quad (5.17)$$

In diesen Gleichungen ist ${}^n q_{s,i,e}$ die Reaktionsrate der Komponente i in der Wassergas-Shift-Reaktion an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt. Diese unterscheidet sich von der Reaktionsrate ${}^n q_s$, welche an der Substratoberfläche abläuft, da durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Gaskomponenten im Anodensubstrat an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt eine andere Gaszusammensetzung vorliegt als an der Substratoberfläche (s. Abbildung 5.2 für Modellvorstellung). Durch die shift-Reaktion verschiebt die sich in der Anode durch den Stromfluss und die Diffusion der Komponenten H₂, H₂O, CO und CO₂ geänderte Gaszusammensetzung zu einem neuen Gleichgewichtszustand. Die Reaktionsrate ${}^n q_{s,i,e}$ ergibt sich aus einer der Stoffmengenbilanzen für CO und CO₂ um die Anode:

$$\left| {}^n q_{s,CO_2,e} = \frac{D_{CO_2,eff}}{d_A} \cdot (c_{CO_2,s} - c_{CO_2,e}), {}^n q_{s,CO,e} = \frac{D_{CO,eff}}{d_A} \cdot (c_{CO,s} - c_{CO,e}) \right|_{\min} \quad (5.18)$$

Die kleinere Diffusionsrate dieser Komponenten durch das Anodensubstrat zur Anode bestimmt so die Reaktionsrate der shift-Reaktion an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt. Dabei ergeben sich die Differenzen ($c_{i,s} - c_{i,e}$) in Gl. (5.18) aus dem chemischen Gleichgewicht für die Wassergas-Shift-Reaktion.

Die Widerstände für die Aktivierung der Elektroden werden aus der Aktivierungsüberspannung erhalten:

$$R_{j,akt} = \frac{\Delta U_{j,akt}}{j} \quad (5.19)$$

$\Delta U_{j,akt}$ wird implizit aus der Butler-Vollmer-Gleichung (s. auch Kap. 3.1.1) für die Elektrode j ermittelt:

$$j = j_{0,j} \left[\exp\left(\alpha \frac{n_e \cdot F \cdot \eta \cdot \Delta U_{Akt,j}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-(1-\alpha) \frac{n_e \cdot F \cdot \Delta U_{Akt,j}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (5.20)$$

Mit der Austauschstromdichte j_0 für die Anode:

$$j_{0,An} = \left[k_{An,1} \exp\left(-\frac{E_{An,1}}{RT}\right) + k_{An,2} \exp\left(-\frac{E_{An,2}}{RT}\right) \right] (p_{H_2,e})^a (p_{H_2O,e})^b \quad (5.21)$$

und für die Kathode:

$$j_{0,Kat} = k_{Kat} (p_{O_2,e})^c \exp\left(-\frac{E_{Kat}}{RT}\right) \quad (5.22)$$

Die Aktivierungsenergien dieser Gleichungen wurden aus den von A. Leonide gemessenen Werten für den Aktivierungswiderstand [118] bestimmt. Für die Parameter a , b und c wurden die Werte aus [119] eingesetzt (Tabelle 5.2). Da für den Ladungstransferkoeffizienten α noch kein Wert vorlag, wurde dieser zu dem in der Literatur allgemein verwendeten Wert von $\alpha = 0,5$ gesetzt [120]. $E_{an,2}$ und $k_{an,2}$ besitzen im Temperaturbereich von $T = 600$ bis 750 °C andere Werte, als für Temperaturen oberhalb von $T = 750$ °C, so dass für diese Größen unterschiedliche Werte für die 2 Temperaturbereiche eingesetzt werden

R_{ohm} beinhaltet die ohmschen Verluste im Elektrolyten, in den Elektroden und den Kontaktwiderstand zwischen dem Netz und der jeweiligen Elektrode. Der ohmsche Widerstand wurde an einer Einzelzelle im Messstand Typ A in Impedanzmessungen ermittelt und kann über die Gleichung

$$R_{ohm} = 2 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(10729 K/T) \text{ Ohm m}^2 \quad (5.23)$$

beschrieben werden. In Tabelle 5.2 sind die Parameterwerte des elektrochemischen Modells aufgeführt. Die numerische Umsetzung der Modellgleichungen wird in Anhang B behandelt.

Die Validierung des Modells erfolgt in Kap. 6.4. Dabei wurden die Anodenparameter Ψ und r an Kennlinienmessungen angepasst.

Tabelle 5.2 Parameter des elektrochemischen Modells

| Symbol | Parameter | Wert | Quelle | Gültigkeit | Einheit |
|------------|--|----------------------|-----------|------------|---|
| α | Ladungsdurchtrittskoeffizient | 0,5 | geschätzt | 600-850°C | - |
| $k_{an,1}$ | Präex. Faktor | $1,16 \cdot 10^{12}$ | [118] | 600-850°C | A/(m ² bar ^{0,21}) |
| $E_{an,1}$ | Anodenseitige Aktivierungsenergie d. Ladungsdurchtritts | 126 | [118] | 600-850°C | kJ/mol |
| $k_{an,2}$ | Präex. Faktor | $1,16 \cdot 10^{16}$ | [118] | 600-750°C | A/(m ² bar ^{0,21}) |
| $E_{an,2}$ | Anodenseitige Aktivierungsenergie d. Ladungsdurchtritts | 198 | [118] | 600-750°C | kJ/mol |
| $k_{an,2}$ | Präex. Faktor | $5,8 \cdot 10^7$ | [118] | 750-850°C | A/(m ² bar ^{0,21}) |
| $E_{an,2}$ | Anodens. Aktivierungsenergie d. Ladungsdurchtritt | 37,2 | [118] | 750-850°C | kJ/mol |
| k_{kat} | Präex. Faktor | $2,8 \cdot 10^{12}$ | [118] | 600-850°C | A/(m ² bar ^{0,22}) |
| E_{kat} | kathodenseitige Aktivierungsenergie des Ladungsdurchtritts | 135 | [118] | 600-850 | kJ/mol |
| a | Reaktionsordnung von H ₂ | -0,11 | [119] | 600-850 | - |
| b | Reaktionsordnung von H ₂ O | 0,32 | [119] | 600-850 | - |

| | | | | | |
|--------|--------------------------------|---------------------|-----------|---------|---|
| c | Reaktionsordng. O ₂ | 0,22 | [119] | 600-850 | - |
| d_A | Anodendicke | 0,0015 | FZJ-Zelle | | m |
| d_K | Kathodendicke | $50 \cdot 10^{-6}$ | FZJ-Zelle | | m |
| r | Mittl. Porenradius | $0,6 \cdot 10^{-6}$ | angepasst | | m |
| Ψ | Eff. Diffusionsfaktor | 0,21 | angepasst | | - |

Die Randbedingungen des isothermen Modells (Werte s. Tabelle 5.3) lauten:

$x=0$:

$$v_{AK} = v_{AK, \text{ein}} \quad (5.24)$$

$$v_K = v_{K, \text{ein}} \quad (5.25)$$

$$p_{i,j} = p_{i,j, \text{ein}} \quad (5.26)$$

$v_{j, \text{ein}}$ ergibt sich aus dem vorgegebenen Volumenstrom über:

$$v_{j, \text{ein}} = \frac{v \Phi(T_{\text{ein}})}{A_{ZK}} \quad (5.27)$$

A_{ZK} ist die durchströmte Fläche über alle Gaskanäle:

$$A_{ZK} = n_K \cdot b_K \cdot h_K \quad (5.28)$$

Mit der Zahl der Gaskanäle n_k und der Breite der Gaskanäle b_k .

Die Parameter des isothermen Modells sind in Tabelle 5.3 aufgeführt

Tabelle 5.3 Parameter des isothermen Modells

| Symbol | Parameter | Wert | Einheit |
|-----------------|---------------------------------------|------------------------------|---------|
| b_K | Kanalbreite | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | m |
| b_{st} | stegbreite | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | m |
| h_K | Kanalhöhe | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | m |
| l | Zelllänge | 0,01 (Typ A) 0,04 (Typ B) | m |
| n_K | Zahl der Kanäle | 5 (Typ A) 16 (TypB) | - |
| $p_{H_2O, ein}$ | Eingangspartialdruck H ₂ O | 2...30 | kPa |
| $p_{H_2, ein}$ | Eingangspartialdruck H ₂ | 4...20 | kPa |
| $p_{CO, ein}$ | Eingangspartialdruck CO | 4...22 | kPa |
| $p_{CO_2, ein}$ | Eingangspartialdruck CO ₂ | 3...30 | kPa |
| $p_{N_2, ein}$ | Eingangspartialdruck N ₂ | 52 | kPa |
| p | Gesamtdruck | 100 | kPa |
| $v_{AK, ein}$ | | 0,39...1,56 | m/s |
| $v_{KK, ein}$ | | 1,7 | m/s |

5.2 Adiabates Stack-Modell

Das in diesem Kapitel entwickelte Stack-Modell soll zur Berechnung der Leistungsfähigkeit eines Stacks für die mobile Anwendung dienen. Es soll in Parametervariationen die Abhängigkeit der elektrischen Stackleistung von den Betriebsbedingungen, von den geometrischen Zellparametern Anodensubstratdicke, Porosität, Porendurchmesser und vom ohmschen Widerstand ermittelt werden.

Da im Stack-Betrieb im Vergleich zum Betrieb einer isothermen Einzelzelle zusätzliche Prozesse ablaufen, muss zu dessen Modellierung das isotherme Einzelzellmodell erweitert wer-

den. Zum einen kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Temperatur konstant ist. Daher müssen zusätzliche Energiebilanzen gelöst werden. Des Weiteren befinden sich die Zellen in einem Stack des APU-Systems nicht in einem keramischen Housing, sondern zwischen 300 μm dicken Interkonnektorblechen aus Stahl (s. Kap. 3.1.1). Die elektrische Kontaktierung der Kathode erfolgt aus Kostengründen hier nicht durch ein Gold-Netz, sondern durch eine poröse keramische Schicht, die elektronenleitend ist. Des Weiteren ist nicht unbedingt in jedem Fall eine gleichmäßige Anströmung aller Zellen und aller Gaskanäle in einer Zelle gewährleistet. Dies hängt stark von der Auslegung der Manifolds ab. Von Gubner et al wurde allerdings gezeigt, dass eine Auslegung möglich ist, die eine homogene Anströmung aller Gaskanäle über der Zellbreite ermöglicht [44]. Daher ist für eine Potentialabschätzung, die mit diesem Modell zur Berechnung der maximal möglichen Leistungsfähigkeit durchgeführt werden soll, ausreichend, weiterhin einen einzigen repräsentativen Gaskanal zu modellieren. Im Folgenden sind die Annahmen, die bei der Entwicklung dieses Modells getroffen wurden, aufgelistet:

- Es wird 1 repräsentativer adiabater Anoden- bzw. Kathodengaskanal modelliert
- Stationärer Zustand und ideales Gasverhalten der betrachteten Komponenten H_2 , CO , H_2O , N_2 , CO_2 , CH_4 und O_2
- Die Wassergas-Shift-Reaktion befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht
- Diffusion über der Höhe des Gaskanals wird über das Filmmmodell beschrieben
- Keine Diffusion über die Breite (1,5mm) des Anodengaskanals
- Der Einfluß axialer Dispersion wird vernachlässigt (s.o.)
- Interkonnektor und Zelle befinden sich auf der gleichen Temperatur T_s , da die Materialien sehr dünn sind (1mm) \rightarrow kein Strahlungsaustausch zwischen den Feststoffkomponenten
- Die Wärmeleitfähigkeit der Gase ist kleiner als 0,1 W/(mK) [115] und ist vernachlässigbar gegenüber der Feststoffwärmeleitfähigkeit [>1 W/mK]
- Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien ($50 \cdot 10^3 - 200 \cdot 10^3$ S/m) ist die Spannung entlang der Zelle konstant

- Der Druck ist konstant in den Gaskanälen (s. Anhang A.3)
- An den untersuchten Betriebspunkten tritt keine Bildung von Kohlenstoff-Ablagerungen auf

Zusätzlich zu den Gleichungen, die im isothermen Zellmodell gelöst werden müssen, kommen beim adiabaten stack-Modell somit 3 Energiebilanzen, jeweils für den Anoden- für den Kathodengaskanal und für den Feststoff hinzu. Außerdem muss ein zusätzlicher Kontaktwiderstand für die Kontaktierung der Kathode berücksichtigt werden (s.o.)

Damit ergeben sich die in Abbildung 5.3 und Tabelle 5.4 aufgeführten Variablen für dieses Modell

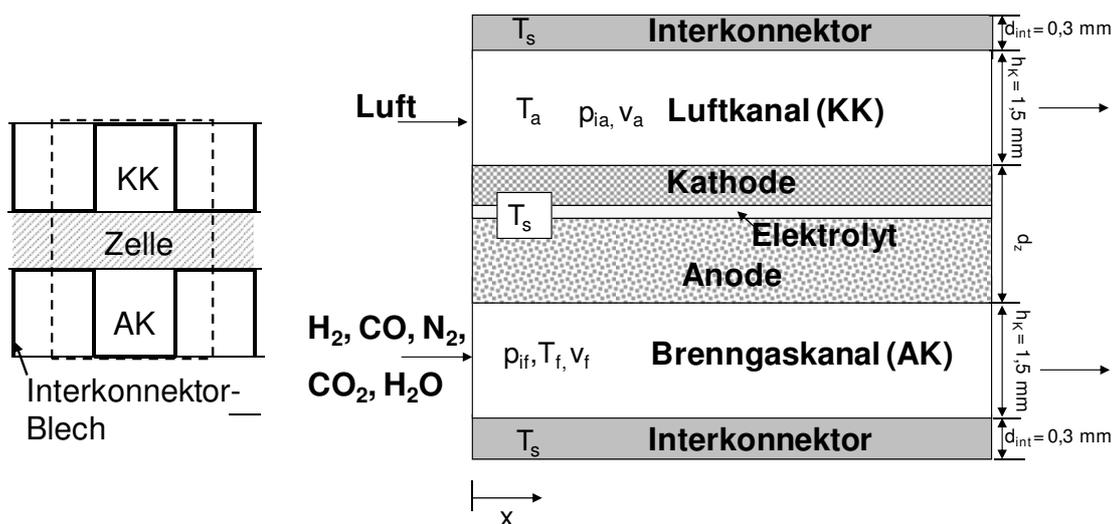


Abbildung 5.3 Bilanzraum und Gültigkeiten der Variablen des adiabaten Stack-Modells

Tabelle 5.4 Variablen des adiabaten Stack-Modells

| Variablen | Symbol |
|--|--------|
| Brenngasströmungsgeschwindigkeit in x-Richtung | v |

| | |
|--|------------|
| Kathodengasströmungsgeschwindigkeit in x-Richtung | v_K |
| Partialdrücke im Kathodengaskanal | $p_{i,K}$ |
| Partialdrücke im Anodengaskanal | $p_{i,AK}$ |
| Partialdrücke an der Grenzfläche Anodengaskanal /Anode | $p_{i,s}$ |
| Partialdrücke an der Grenzfl. Elektrode/Elektrolyt | $p_{i,e}$ |
| Temperatur des Brenngases | T_f |
| Temperatur der Kathodenluft | T_a |
| Temperatur des Feststoffes | T_s |
| Elektrische Stromdichte | j |

Die Stoffmengenbilanzen für die Gaskomponenten ergeben sich zu

$$0 = -\frac{d\left(\frac{p_{i,j}}{RT} v_j\right)}{dx} - \frac{\beta_{ij}}{h_K RT} (p_{ij} - p_{ij,s}) \quad (5.29)$$

Weiterhin muss auch das Daltonsche Gesetz nach Gl (5.4) erfüllt sein. Zur Berechnung der Temperaturen in den Gaskanälen und im Feststoff werden Energiebilanzen für den Brenngaskanal (Gl. (5.30)), für den Luftkanal (Gl.(5.31)) und für den Feststoff (Gl. (5.32)) gelöst:

$$0 = -\frac{\partial(c_f \cdot c_{p_f} T_f \cdot v_f)}{\partial x} + \frac{n q_{prod} (b_K + b_{ST})}{h_{AK} b_K} \cdot c_{p,prod} (T_s - T_f) + \frac{n q_{ed} (b_K + b_{ST})}{h_{AK} b_K} \cdot c_{p,ed} (T_s - T_f) - 4 \cdot \frac{\alpha_{AK}}{h_{AK}} (T_f - T_s) \quad (5.30)$$

$$0 = -\frac{\partial(c_a \cdot c_{p,a} \cdot T_a \cdot v_a)}{\partial x} + a_K \cdot \frac{{}^n q_{O_2,el}(b_K + b_{ST})}{h_K b_K} \cdot c_{p,a} \cdot (T_s - T_a) - 4 \cdot \frac{\alpha_K}{h_K} (T_a - T_s) \quad (5.31)$$

$$0 = \lambda_s \frac{\partial^2(T_s)}{\partial x^2} - \frac{{}^n q_{prod}(b_{AK} + b_{ST})}{h_{AK} b_{AK}} \cdot c_{p,prod}(T_s - T_f) - \frac{{}^n q_{ed}(b_{AK} + b_{ST})}{h_{AK} b_{AK}} \cdot c_{p,ed}(T_s - T_f) - \frac{{}^n q_{O_2,el}(b_K + b_{ST})}{h_K b_K} \cdot c_{p,a} \cdot (T_s - T_a) + 4 \cdot \frac{\alpha_{AK}}{h_{AK}} \cdot (T_f - T_s) + 4 \cdot \frac{\alpha_K}{h_K} \cdot (T_a - T_s) + {}^E q \quad (5.32)$$

Dabei steht der zweite Term in Gl. (5.30) für die Enthalpieänderung der Produkte beim Abkühlen von der Feststofftemperatur auf die Brenngastemperatur:

$${}^n q_{prod} = \sum_{i,j} v_{i,j} {}^n q_j \quad \text{für alle } v_{i,j} > 0 \quad (5.33)$$

Umgekehrt wird im 3. Term das Aufheizen der Edukte auf die Feststofftemperatur berücksichtigt.

$${}^n q_{ed} = \sum_{i,j} v_{i,j} {}^n q_j \quad \text{für alle } v_{i,j} < 0 \quad (5.34)$$

Da auf der Kathodenseite nur O₂ vom Kanal an die Kathode transportiert wird, ist hier nur der Transportstrom für diese Komponente in Gl. (5.31) enthalten. c_i ist die Konzentration der Gasgemische an Anoden (f)- bzw. Kathodenseite (a), die jeweils über das ideale Gasgesetz berechnet wird. Der Wärmeübertragungskoeffizient α_j wird über die Nusselt-Zahl berechnet:

$$\alpha_j = \frac{Nu \cdot \lambda_j}{d_h} \quad (5.35)$$

Dabei wird die Nusselt-Zahl aufgrund der Analogie von Wärme- und Stoffübertragung wie die Sherwoodzahl (s.o.) zu $Nu = 3,8$ gesetzt.

Die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Gase werden mit der Methode von Eucken und die des Gasgemisches nach Wassiljewa berechnet [115].

Die Wärmekapazitäten der Gasgemische c_{pf} und c_{pa} ergeben sich aus den Wärmekapazitäten der einzelnen Gase über:

$$c_{pj} = \sum_i y_i c_{pi} \quad (5.36)$$

Für c_{pi} gilt nach [115]:

$$c_{pi} = A_i + B_i T_G + C_i T_G^2 + D_i T_G^3 \quad (5.37)$$

Werte für die stoffabhängigen Konstanten A_i , B_i , C_i und D_i sind im Anhang E aufgelistet.

λ_s bezeichnet die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs (Berechnung s. Anhang A.4). ${}^E q$ in Gl. (5.32) ist der volumetrische Wärmeproduktionsterm, der die Enthalpieänderungen ΔH_i durch die Shift- und die Reformierungsreaktionen und im letzten Term durch elektrische bzw. elektrochemische Verlustprozesse enthält:

$${}^E q = \left({}^n q_s \cdot \Delta H_s + {}^n q_r \cdot \Delta H_r + {}^n q_{H_2,el} \cdot \Delta H_{H_2,el} - U \cdot j \right) / d_s \quad (5.38)$$

Die Reaktionsraten sind in dieser Gleichung mit negativem Vorzeichen einzusetzen, die Reaktionsenthalpien werden nach Gleichung (5.40) berechnet.

d_s bezeichnet die Dicke des Feststoffverbundes, bestehend aus der Zelle mit der Dicke d_Z und 2 Interkonnektorblechen mit jeweils der Dicke d_{int} und den 2 eingepprägten Brenngas- bzw. Luftkanälen mit der jeweiligen Höhe h_k . d_s wird berechnet über:

$$d_s = d_{int} + d_Z + 2h_k \quad (5.39)$$

Die Reaktionsenthalpien ΔH_i werden temperaturabhängig berechnet über die Gleichung:

$$\Delta_R H_j = \Delta_R H_j^0 + \sum_i \int_{T^0}^{T_G} v_{ij} c_{pi} dT \quad (5.40)$$

Die Reaktionsraten für die Reaktionen und die Stromdichte j werden wie im isothermen Einzelzellmodell für jede Stelle x ermittelt (s. Kap 5.1).

Bei der Berechnung des ohmschen Widerstandes kommt aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit der Kontaktierungsschicht für die Kathode im Vergleich zum Goldnetz ein zusätzlicher Widerstandsanteil für die Kontaktschicht hinzu. Dieser wird zu $0,05 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm m}^2$ gesetzt und liegt somit im Bereich von $0,2 \cdot 10^{-7} \dots 200 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm m}^2$, der von Kornely in Messungen ermittelt wurde .

Es ergeben sich die folgenden Randbedingungen für das adiabate Stack-Modell (Werte s. Tabelle 5.5):

$x=0$:

$$v_f = v_{f, \text{ein}} \quad (5.41)$$

$$v_a = v_{a, \text{ein}} \quad (5.42)$$

$$P_{i,j} = P_{i,j, \text{ein}} \quad (5.43)$$

Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass Wärmeleitung in die Manifolds hinein vernachlässigbar ist (Diskussion s. Kap. 6.6.1):

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} = 0 \quad (5.44)$$

$$T_a = T_{a,x0} \quad (5.45)$$

$$T_f = T_{f,x0} \quad (5.46)$$

$x=l$:

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} = 0 \quad (5.47)$$

Für die Eintrittstemperaturen in den elektrochemisch aktiven Bereich $T_{f,x0}$ und $T_{a,x0}$ wird davon ausgegangen, dass die Gastemperaturen des Brenngases und der Luft sich in den Eingangsmanifolds angleichen. Der Einfachheit halber wird daher angenommen, dass beide sich auf der adiabaten Mischtemperatur befinden:

$$T_{f,x0} = T_{a,x0} = (c_{p,f} \cdot n \Phi_{f, \text{ein}} T_{f, \text{ein}} + c_{p,a} \cdot n \Phi_{a, \text{ein}} T_{a, \text{ein}}) / (c_{p,f} \cdot n \Phi_{f, \text{ein}} + c_{p,a} \cdot n \Phi_{a, \text{ein}}) \quad (5.48)$$

$v_{j, \text{ein}}$ wird berechnet über:

$$v_{j, \text{ein}} = \frac{V \Phi(T_{\text{ein}})}{A_Z} \quad (5.49)$$

Die Volumenströme $V \phi_{\text{ein}}$ werden in Anhang A.6 berechnet.

A_Z ist die durchströmte Fläche über alle Gaskanäle und Zellen:

$$A_Z = n_z n_K \cdot b_K \cdot h_K \quad (5.50)$$

Tabelle 5.5 Parameterwerte des adiabaten Stack-Modells

| Symbol | Parameter | Wert | Quelle | Einheit |
|------------------------|--|---------------------|------------|---------|
| b_K | Kanalbreite | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | Annahme | m |
| b_{st} | Stegbreite | 1,1e-3 | Annahme | m |
| d_Z | Zelldicke | variabel | | |
| d_{int} | Interkonnektorblechdicke | $300 \cdot 10^{-6}$ | Annahme | m |
| h_K | Kanalhöhe | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | Annahme | m |
| l | Zelllänge | 0,1 | Annahme | m |
| λ_s | Eff. Wärmeleitfähigkeit d. Festkörpers | 4 | Anhang A.4 | W/(m K) |
| n_K | Zahl der Kanäle pro Elektrodenseite | 28 | Annahme | - |
| n_z | Zahl der Zellen | 60 | Annahme | |
| $p_{H_2O, \text{ein}}$ | Eingangspartialdruck H_2O | 2...30 | GG-Ber. | kPa |

5 Modellentwicklung

| | | | | |
|------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------|-----|
| $p_{H_2, \text{ein}}$ | Eingangspartialdruck H_2 | 4...20 | GG-Ber. | kPa |
| $p_{CO, \text{ein}}$ | Eingangspartialdruck CO | 4...22 | GG-Ber. | kPa |
| $p_{CO_2, \text{ein}}$ | Eingangspartialdruck CO_2 | 3...30 | GG-Ber. | kPa |
| p | Gesamtdruck | 100 | | kPa |
| U | Zellspannung einer Zelle | 0,7 | Vorgabe | V |
| ds | Höhe d. Bilanzraumes | $4,3 \cdot 10^{-3}$ | Gl (5.39) | m |
| $T_{f, \text{ein}}$ | Brenngaseintrittstemperatur | 780 | Vorgabe | °C |
| $T_{a, \text{ein}}$ | Kathodenlufteintrittstemperatur | 620 | Vorgabe | °C |
| $p_{N_2, \text{ein}}$ | Eingangspartialdruck N_2 | 52 | GG-Ber. | kPa |

6 Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel Ergebnisse enthält eine umfangreiche Charakterisierung des SOFC-Betriebs mit Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen. Dabei liegt der Fokus auf den Bedingungen, die für mobile Anwendungen relevant sind. Das Kapitel gliedert sich in 4 Teile.

Im ersten Teil erfolgt anhand von Strom-/Spannungskennlinien eine Charakterisierung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit unter Variation der Parameter Temperatur und Gaszusammensetzung.

In den Prinzipuntersuchungen zur Koksbildung auf der Zelle werden die Abhängigkeiten der Koksmenge von den Betriebsparametern und der Einfluss der Koksmenge bzw. der Koksstruktur auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Einzelzelle untersucht.

Die reaktionstechnischen Untersuchungen im 3. Teil beinhalten die Umsetzung von Methan unter den Bedingungen des Betriebs mit Diesel-Reformat. In den Untersuchungen zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen die Rückreaktion der Reformierung mit betrachtet werden muss. Daher wird in diesem Teil eine Kinetik ermittelt, die auch die Rückreaktion der Reformierung (Methanisierung) berücksichtigt.

In Kap. 6.5 wird mit Hilfe des in Kap. 5.2 entwickelten Stack-Modells der SOFC-Betrieb mit Reformat simuliert. Dabei werden die Leistungsfähigkeit, der Temperaturverlauf und die Gaszusammensetzung unter Berücksichtigung der in den vorhergehenden Untersuchungen ermittelten Parameter berechnet.

Auf der Basis dieser Untersuchungen werden im Diskussionsteil die bezüglich Wirkungsgrad und Degradation optimierten Betriebsbedingungen abgeleitet.

6.1 Elektrische Charakterisierung einer SOFC-Einzelzelle im Reformatbetrieb

6.1.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf den U/I-Kennlinienverlauf

H₂-Betrieb

Die Messungen im H₂-Betrieb wurden am Messstand Typ A unter Verwendung von Zellen mit 1cm² Kathodenfläche durchgeführt, wo der Gesamtvolumenstrom an der Anode konstant zu $\dot{V}\Phi_{\text{Anode}} = 250 \text{ sml/min}$ und an der Kathode zu $\dot{V}\Phi_{\text{Kathode}} = 600 \text{ ml/min}$ gesetzt wurde. Dies entspricht jeweils einem Stromäquivalent von 36 A. Bei 2A einstellbarer Maximalstromstärke werden Brenngas und Kathodenluft so zu maximal 5,5% ausgenutzt (bezogen auf den jeweiligen Gesamtvolumenstrom), so dass von annähernd homogenen Bedingungen entlang der Zelle ausgegangen werden kann.

Im H₂-Betrieb kann die Nernst-Spannung über Gl. (3.1) beschrieben werden. Diese bestimmt die Leerlaufspannung. Daher nimmt die Leerlaufspannung, wie die Nernst-Spannung, mit steigendem H₂O-Gehalt ab. Dies ist in Abbildung 6.1 ersichtlich für eine Zelle, die bei $T = 850^\circ\text{C}$ im Betrieb mit H₂O/H₂-Gemischen bei H₂O-Gehalten von $y_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ bis 82% im Messstand Typ A betrieben wurde. Dabei ist die Oxidation des Wasserstoffs durch Luftsauerstoff, der über Undichtigkeiten an die Anode gelangt, bereits berücksichtigt. Für sehr kleine H₂O-Gehalte zeigt die Zelle bei niedrigen Stromdichten nichtlineares Verhalten, welches auf Aktivierungs- und Diffusionspolarisation zurückführbar ist. Über einen weiten Bereich ist die Kennlinie linear, erst bei hohen H₂O-Gehalten ($y_{\text{H}_2\text{O}}=82\%$) knickt diese mit höheren Stromdichten ab, da unter diesen Bedingungen die Diffusion des Wasserstoffs, die logarithmisch in die Überspannung eingeht, sich stärker bemerkbar macht (vgl. Kap. 3.1.1). Es zeigt sich für diese Temperatur, dass auch bei niedrigeren H₂-Gehalten ($y_{\text{H}_2}<20\%$) noch Stromdichten von $j > 1,3 \text{ A/cm}^2$ bei $U = 0,7 \text{ V}$ erreicht werden.

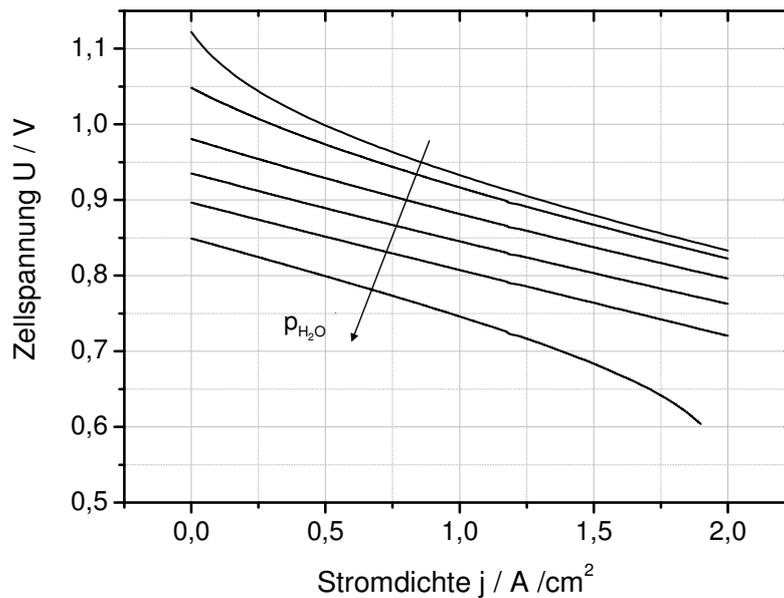


Abbildung 6.1 U/I-Kennlinien im H_2/H_2O -Betrieb bei $T=850^\circ\text{C}$ für $y_{H_2O} = 2, 7, 22, 42, 62, 82\%$, $A_Z = 1\text{cm}^2$, $\dot{V}\Phi_{Anode}^0 = 250\text{ ml/min}$, $\dot{V}\Phi_{Kathode}^0 = 600\text{ ml/min}$,

Da die Widerstände bis auf den Diffusionswiderstand in der Regel umgekehrtes Arrhenius-Verhalten ($R_i \sim e^{\left(\frac{E_A}{RT}\right)}$) erwarten lassen, ist für $T = 750^\circ\text{C}$ mit einer deutlich niedrigeren

Leistung zu rechnen als bei $T = 850^\circ\text{C}$. Dies zeigt sich durchgängig für alle H_2/H_2O -Verhältnisse beim Vergleich von Abbildung 6.1 mit Abbildung 6.2. Hier ist bei $y_{H_2O} = 82\%$ noch kein Abknicken der Kennlinie zu erkennen, da zum einen nicht so hohe Stromdichten wie bei 850°C erreicht werden und zum anderen die Diffusionsüberspannung nach Gl. (3.15) mit sinkender Temperatur leicht abnimmt [118]. Für einen mittleren H_2O -Gehalt von $y_{H_2O}=42\%$ kann bei dieser Temperatur eine Stromdichte von $j=1,52\text{ A/cm}^2$ bei einer Spannung von $U=0,7\text{V}$ erzielt werden

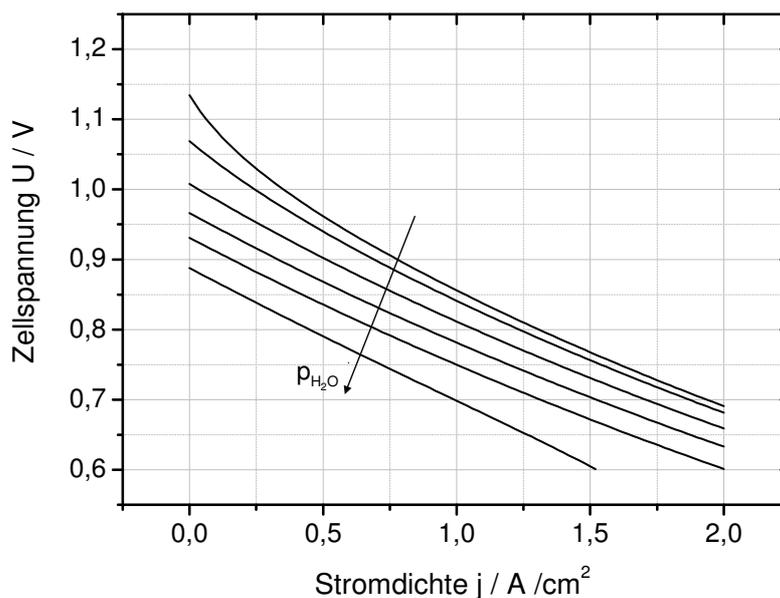


Abbildung 6.2 U/I_Kennlinien im $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - Betrieb bei $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ für $y_{\text{H}_2\text{O}} = 2, 7, 22, 42, 62, 82\%$, $A_Z = 1\text{ cm}^2$, ${}^V\Phi_{\text{Anode}}^0 = 250\text{ ml/min}$ ${}^V\Phi_{\text{Kathode}}^0 = 600\text{ ml/min}$,

Reformat-Betrieb

Im Reformatbetrieb wurde anodenseitig ein konstanter Volumenstrom von ${}^V\Phi_{\text{Anode}}^0 = 188\text{ ml/min}$ eingestellt. Die sich bei diesem Volumenstrom einstellende Strömungsgeschwindigkeit entspricht der Strömungsgeschwindigkeit, die sich in einem 60 Zell-Stack mit 100 cm^2 Zellfläche bei einer Brennstoffleistung von ${}^H\Phi_{\text{Ref}} = 9\text{ kW}$ ergeben würde (genaue Berechnung s. Anhang A.6). Kathodenseitig wurden 600 ml/min Luft zugegeben. Die Gaszusammensetzung wurde ausgehend vom idealen Reformat (s. Kap 4.5), das für ein molares O/C-Verhältnis von 1,24 definiert ist, variiert. Dabei wurden O/C-Verhältnisse von 1,24 ... 2,25 eingestellt. Aus dem Vergleich mit Abbildung 6.3 ist erkennbar, dass unter diesen Bedingungen niedrigere Leerlaufspannungen als im Wasserstoffbetrieb erreicht werden. Auch ist bei jeder Kennlinie ein Abknicken bei höheren Stromdichten zu beobachten, das auf die Diffusionsüberspannung zurückführbar ist, da der Brenngasgehalt an H_2 und CO bei diesen Messungen deutlich niedriger ist als im Wasserstoffbetrieb.

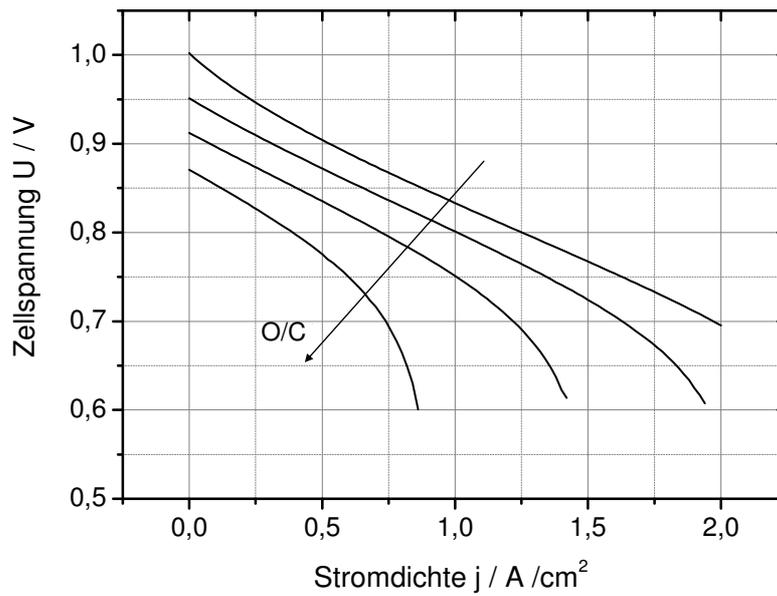


Abbildung 6.3 U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb bei $T=850^{\circ}\text{C}$ für $O/C = 1,24; 1,58; 1,91; 2,25$, $A_Z = 1\text{cm}^2$, $^V\Phi_{Anode}^0 = 188\text{ ml/min}$, $y_{N_2,\text{ein}} = 52\%$. $y_{H_2,\text{ein}}$, $y_{CO,\text{ein}}$, $y_{CO_2,\text{ein}}$, $y_{H_2O,\text{ein}}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung

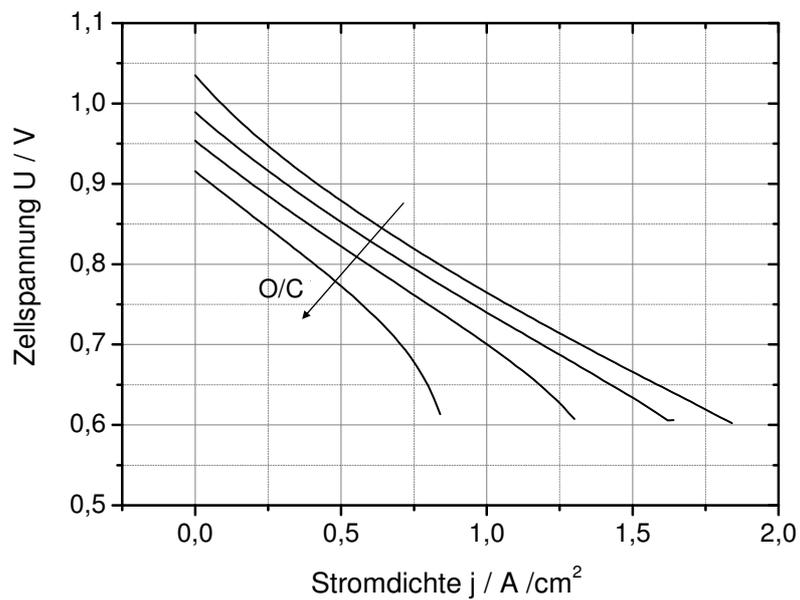


Abbildung 6.4 U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb bei $T=750^{\circ}\text{C}$ für $O/C = 1,24; 1,58; 1,91; 2,25$, $A_Z = 1\text{cm}^2$, $^V\Phi_{Anode}^0 = 188\text{ ml/min}$ ml/min, $y_{N_2,\text{ein}} = 52\%$. $y_{H_2,\text{ein}}$, $y_{CO,\text{ein}}$, $y_{CO_2,\text{ein}}$, $y_{H_2O,\text{ein}}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung

Bei $T = 750 \text{ °C}$ knicken die Kennlinien, wie im Wasserstoffbetrieb, erst bei niedrigeren Spannungen ab als bei $T = 850 \text{ °C}$ (Abbildung 6.4)

Bei dieser Temperatur liefert die untersuchte Zelle bei einem mittleren O/C-Verhältnis von $O/C=1,91$ und einer Spannung von $U = 0,7 \text{ V}$ eine Stromdichte von $j=1000 \text{ mA/cm}^2$. Daraus ergibt sich eine Leistungsdichte von $p=700 \text{ mW/cm}^2$ bei $U=0,7\text{V}$. Damit wird das angestrebte Ziel von $p=500\text{mW/cm}^2$ (s. Kap. 2) bei der Nennbetriebstemperatur von $T= 750 \text{ °C}$ mehr als erreicht. Eine genauere Betrachtung der Stackleistung unter (nichtisothermen) Stack-Bedingungen wird in Kap 6.5 angestellt.

6.1.2 Einfluss der Temperatur auf den U/I-Kennlinienverlauf

H₂-Betrieb

Abbildung 6.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kennlinien für den H₂/H₂O-Betrieb, die bei einem Wasserdampfstoffmengenanteil von $y_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ aufgenommen wurden. Die Leerlaufspannung sinkt thermodynamisch bedingt mit steigender Temperatur. Aufgrund der niedrigeren Verluste bei höheren Temperaturen schneiden sich die Kennlinien. Bei einem Wasserdampfstoffmengenanteil von $y_{\text{H}_2\text{O}}=82\%$ ist die Temperaturabhängigkeit nicht mehr ganz so ausgeprägt wie bei niedrigeren Wasserdampfgehalten, da bei hohen H₂O-Gehalten die Diffusionspolarisation dominiert, die nur eine schwache Temperaturabhängigkeit aufweist (Abbildung 6.6).

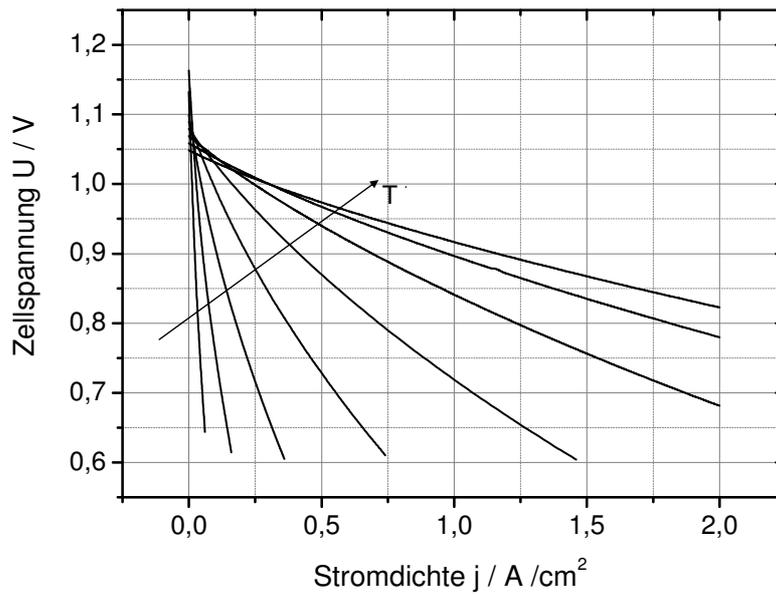


Abbildung 6.5 U/I-Kennlinien im H_2/H_2O - Betrieb bei $y_{H_2O}=7\%$ für $T = 500, 550, \dots, 850^\circ C$
 $A_Z = 1\text{cm}^2$, $\dot{V}_{Anode} = 188\text{ ml/min}$,

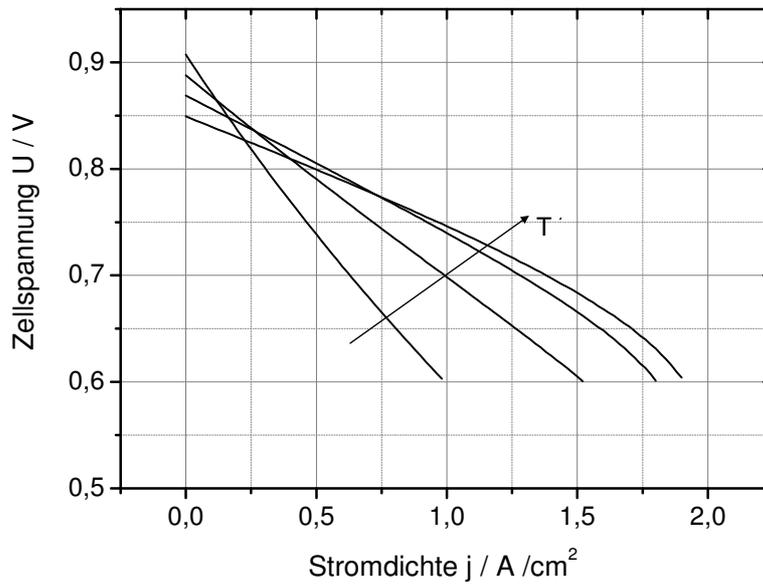


Abbildung 6.6 U/I-Kennlinien im H_2/H_2O - Betrieb bei $y_{H_2O}=82\%$ für $T = 700, 750, \dots, 850^\circ C$
 $A_Z = 1\text{cm}^2$, $\dot{V}_{Anode} = 188\text{ ml/min}$,

Reformatbetrieb

Im Reformatbetrieb ist bei einem O/C-Verhältnis von $O/C=1,24$ die Temperaturabhängigkeit der Kennlinien weniger stark ausgeprägt als im H_2/H_2O -Betrieb, da hier die nur schwach temperaturabhängige Diffusionspolarisation dominiert (Abbildung 6.7). Bei $T = 650\text{ °C}$ wird eine Stromdichte von $j = 0,5\text{ A/cm}^2$ bei $U = 0,7\text{ V}$ erzielt. Diese beträgt damit 40% der Stromdichte bei 750 °C und der gleichen Spannung. Bei einem O/C-Verhältnis von $O/C=2,25$ dominiert die Diffusionspolarisation und daher ist, wie im Wasserstoffbetrieb bei hohen Wasserdampfanteilen, eine geringere Abhängigkeit des Kennlinienverlaufes von der Temperatur zu beobachten, als bei einem O/C-Verhältnis von $O/C = 1,24$ (Abbildung 6.8)

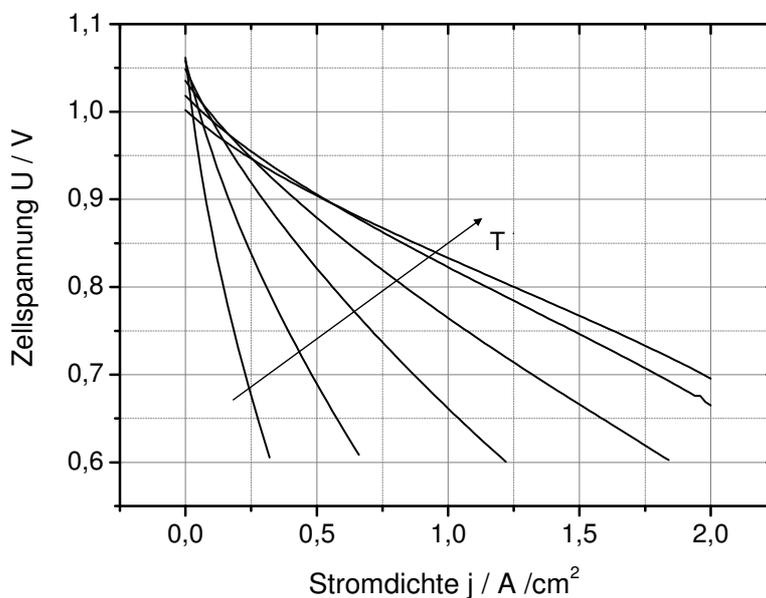


Abbildung 6.7 U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb bei $O/C = 1,24$ für $T = 600, 650, \dots, 850\text{ °C}$
 $A_Z = 1\text{ cm}^2$, $\dot{V}_{Anode}^0 = 188\text{ ml/min ml/min}$, $y_{N_2, ein} = 52\%$. $y_{H_2, ein}$, $y_{CO, ein}$, $y_{CO_2, ein}$, $y_{H_2O, ein}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung

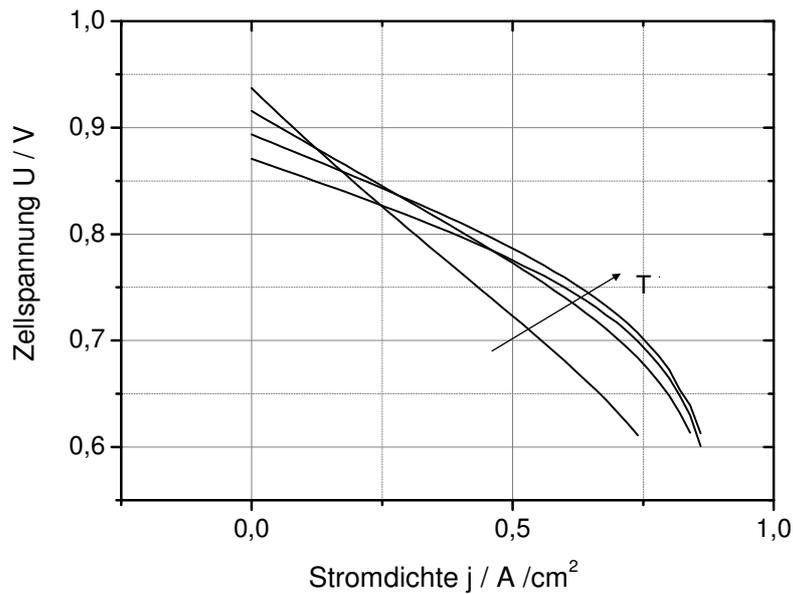


Abbildung 6.8 U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb bei $O/C = 2,25$ für $T = 700, 750, \dots, 850^\circ\text{C}$
 $A_Z = 1\text{cm}^2$, $V \Phi_{Anode}^0 = 188\text{ ml/min}$, $y_{N_2, ein} = 52\%$. $y_{H_2, ein}$, $y_{CO, ein}$, $y_{CO_2, ein}$, $y_{H_2O, ein}$ entsprechend
 Gleichgewichtszusammensetzung

Abbildung 6.9 zeigt die Stromdichte bei $U = 0,7\text{ V}$ für $T = 600\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des O/C -Verhältnisses. Dabei ergibt sich für niedrige Temperaturen eine geringe Abhängigkeit der Stromdichte vom O/C -Verhältnis, während bei höheren Temperaturen eine starke Abnahme mit steigendem O/C -Verhältnis zu beobachten ist. Dies liegt daran, dass sich bei höheren Temperaturen die anodenseitigen Verluste (Aktivierungspolarisation und Diffusionspolarisation) im Verhältnis zu den gaszusammensetzungsunabhängigen Verlusten (Kathodischer Widerstand, ohmscher Widerstand) stärker bemerkbar machen als bei niedrigeren Temperaturen [118]. Bei $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ wird so die Stromdichte bei einer Erhöhung des O/C -Verhältnisses von $O/C = 1,24$ auf $O/C = 2,24$ ungefähr halbiert

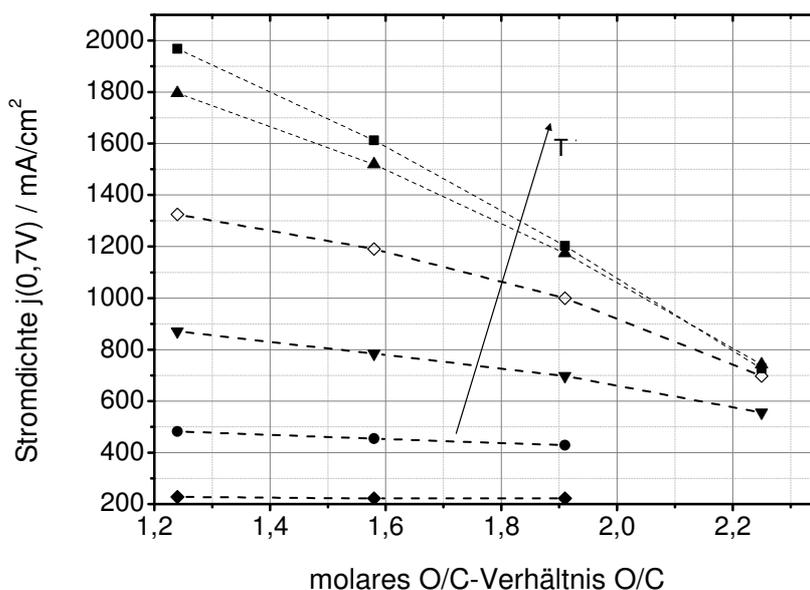


Abbildung 6.9 Stromdichte bei $U = 0,7 \text{ V}$ im Reformatbetrieb für $T = 600, 650, \dots, 850^\circ\text{C}$ $A_Z = 1 \text{ cm}^2$, $\dot{V}_{Anode} = 188 \text{ ml/min}$, $y_{N_2, ein} = 52\%$. $y_{H_2, ein}$, $y_{CO, ein}$, $y_{CO_2, ein}$, $y_{H_2O, ein}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung

6.1.3 Ermittlung der Starttemperatur

Zur Ermittlung der Starttemperatur wurden Kennlinien an mehreren Zelltypen im Messstand B durchgeführt, dabei wurde ideales Reformat mit einem Volumenstrom von $\dot{V}_{\Phi} = 750 \text{ ml/min}$ verwendet. Die Starttemperatur ist definiert als die Temperatur, bei der 30% (150 mW/cm^2) der geforderten Nennbetriebsleistung von 500 mW/cm^2 erreicht werden (vgl. Kap 2). In diesen Messungen wurden die FZJ ASC und ASC- und ESC (elektrolytgestützte)-Zellen der Firma HC Starck verwendet, die kommerziell frei erhältlich sind. Die ESC der Firma HC Starck bestehen aus einer Ni/CGO-Anode, einem 3YSZ-Elektrolyten ($90 \mu\text{m}$ dick) und einer LSM/YSZ-Kathode, während die ASC aus einem $550 \mu\text{m}$ dicken Ni/YSZ-Substrat, einem YSZ Elektrolyten und einer LSCF-Kathode aufgebaut sind [122].

Aus Abbildung 6.10 sind die Starttemperaturen für die verschiedenen Zelltypen zu entnehmen. Für die ASC Zellen ergeben sich Werte von $T_{start} = 615^\circ\text{C}$ (FZJ-ASC) und von $T_{start} = 625^\circ\text{C}$ (Indec-ASC). Für die ESC liegt die Starttemperatur bei $T_{start} = 750^\circ\text{C}$. Hier zeigt sich der deutliche Vorteil der ASC, die aufgrund der geringeren Elektrolytdicke einen niedrigeren Widerstand besitzt. Allerdings muss bei dem Vergleich berücksichtigt werden, dass die unter-

suchte Indec ESC eine LSM-Kathode besitzt, die im Vergleich zur LSCF-Kathode erst bei um ca. 50°C höheren Temperaturen den gleichen Widerstand aufweist, wie die LSCF-Kathode.

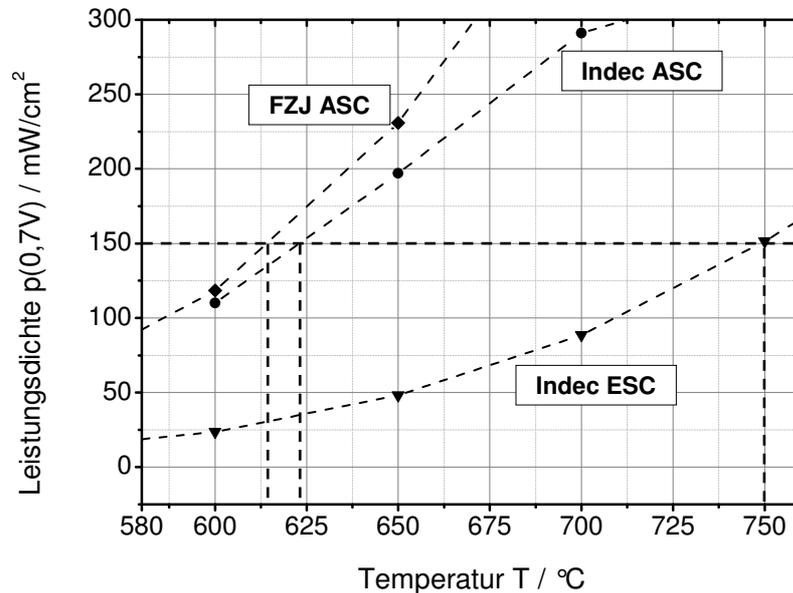


Abbildung 6.10 Starttemperatur der verschiedenen Zelltypen – Erreichen einer Leistungsdichte von $p = 150 \text{ mW/cm}^2$ im Reformatbetrieb, $A_Z = 16 \text{ cm}^2$, $O/C = 1,24$, $^V \Phi_{Anode}^0 = 750 \text{ ml/min}$, $^V \Phi_{Kathode}^0 = 1500 \text{ ml/min}$

6.1.4 Vergleich des Reformat-Betriebs mit dem H₂-Betrieb

Um die U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb besser mit den Kennlinien im H₂-Betrieb vergleichen zu können, wurden Messungen an Messstand A durchgeführt, bei denen das im idealen Reformat enthaltene CO durch H₂ und das CO₂ durch H₂O ersetzt und unter den ansonsten gleichen Bedingungen Kennlinien gefahren wurden. Damit ergibt sich bei gleicher Stromdichte in beiden Fällen auch die gleiche Brenngasausnutzung. Unterschiede in den Kennlinien für den Reformat- und für den H₂-Betrieb sind dann auf die Anwesenheit von CO und CO₂ im idealen Reformat zurückführbar.

Abbildung 6.11 und Abbildung 6.12 zeigen Kennlinien für $T = 850 \text{ °C}$ und $T = 650 \text{ °C}$. Ein weiterer Vergleich der Ergebnisse bei $T = 750 \text{ °C}$ befindet sich im Anhang. Die Leerlaufspannungen weichen unter diesen Bedingungen um maximal 9mV bei $O/C=2,24$ und $T=650 \text{ °C}$ ab, was nach Gleichung (3.1) einer Abweichung im Wasserdampfpartialdruck von 5%-Punkten

entspricht. Der Grund liegt hierfür im Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion, das für diese Bedingungen ein niedrigeres Verhältnis aus $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ produziert, als im $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Betrieb vorliegt.

Bei 650°C ist nur ein geringer Unterschied zwischen dem weiteren Verlauf der Kennlinien im H_2 - und dem Reformatbetrieb feststellbar. Für $T = 850^\circ\text{C}$ knicken die Reformatkennlinien bei höheren Stromdichten stärker ab als die Kennlinien, die im H_2 -Betrieb aufgenommen wurden. Dies wird besonders in Abbildung 6.13 deutlich, in der der Vergleich für die 2 betrachteten Temperaturen von $T = 650^\circ\text{C}$ und von $T = 850^\circ\text{C}$ dargestellt ist. Der Grund hierfür ist in der langsameren Diffusion von CO und CO_2 im Vergleich zu H_2 und in einer langsameren elektrochemischen Reaktion von CO im Vergleich zu H_2 zu suchen. Auf diese Frage wird in der Modellierung näher eingegangen (Kap 5.1)

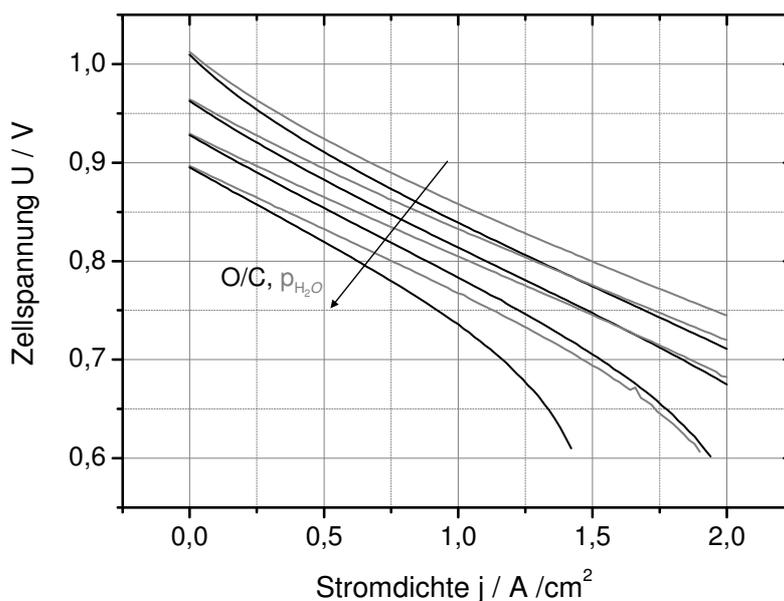


Abbildung 6.11 Vergleich der U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb (schwarz) mit den Kennlinien im $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Betrieb (grau) bei $T = 850^\circ\text{C}$ für O/C ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) = 1,24 (6%); 1,58 (14,4%); 1,91 (22,8%); 2,24 (31,2%) $A_Z = 1\text{cm}^2$, $v_{\Phi_{\text{Anode}}}^0 = 188 \text{ ml/min}$ ml/min, $y_{\text{N}_2,\text{ein}} = 52\%$.
 Reformatbetrieb: $y_{\text{H}_2,\text{ein}}$, $y_{\text{CO},\text{ein}}$, $y_{\text{CO}_2,\text{ein}}$, $y_{\text{H}_2\text{O},\text{ein}}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung, $d_A = 1\text{mm}$, im H_2 -Betrieb wurde das gleiche Stromäquivalent wie im Reformatbetrieb eingestellt (11,3 A)

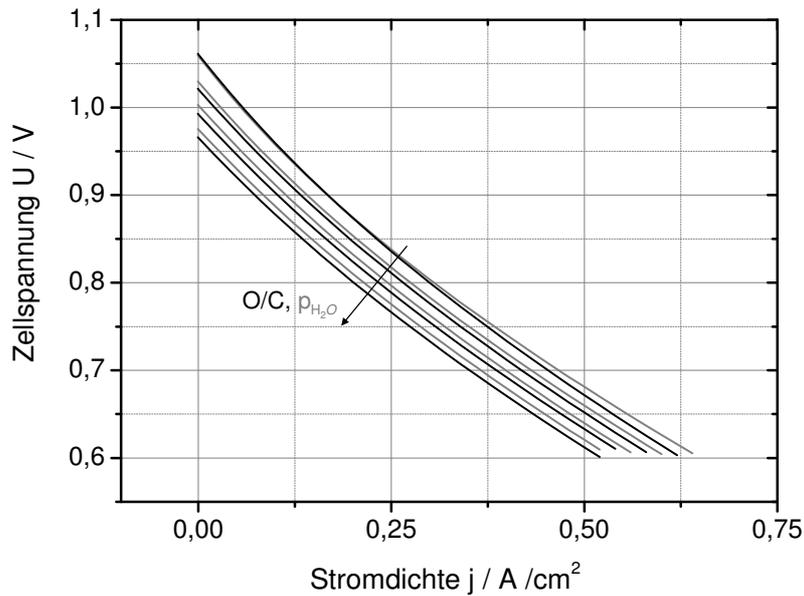


Abbildung 6.12 Vergleich der U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb (schwarz) mit den Kennlinien im H_2/H_2O -Betrieb (grau) bei $T = 650^\circ C$ für O/C (y_{H_2O}) = 1,24 (6%); 1,58 (14,4%); 1,91 (22,8%); 2,24 (31,2%) $A_Z = 1cm^2$, $V\dot{\Phi}_{Anode}^0 = 188$ ml/min ml/min, $y_{N_2,ein} = 52\%$. Reformatbetrieb: $y_{H_2,ein}$, $y_{CO,ein}$, $y_{CO_2,ein}$, $y_{H_2O,ein}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung, $d_A = 1mm$, im H_2 -Betrieb wurde das gleiche Stromäquivalent wie im Reformatbetrieb eingestellt (11,3 A)

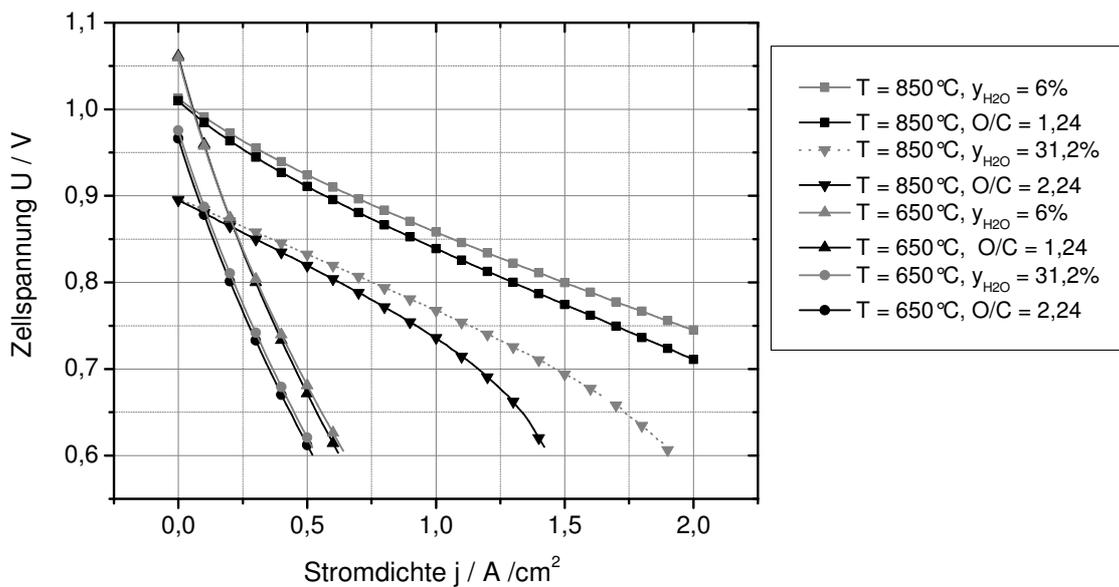


Abbildung 6.13 Vergleich der U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb (schwarz) mit den Kennlinien im H₂/H₂O-Betrieb (grau) bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ und $T = 850^{\circ}\text{C}$ mit $A_Z = 1\text{cm}^2$, $\dot{V}_{\Phi_{Anode}} = 188\text{ ml/min}$, $y_{N_2, \text{ein}} = 52\%$. Reformatbetrieb: $y_{H_2, \text{ein}}$, $y_{CO, \text{ein}}$, $y_{CO_2, \text{ein}}$, $y_{H_2O, \text{ein}}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung, $d_A = 1\text{mm}$, im H₂-Betrieb wurde das gleiche Stromäquivalent wie im Reformatbetrieb eingestellt (11,3 A)

6.2 Grundlagenuntersuchungen zur Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen an einer Einzelzelle

In den Untersuchungen zur Koksbildung an einer Einzelzelle wurde zunächst eine Parametervariation durchgeführt, in der die Haupteinflussgrößen auf die Kohlenstoffausbeute - Temperatur und Gaszusammensetzung - variiert wurden, um so den Grad des Einflusses dieser Größen zu ermitteln. Dabei wurde die Kohlenstoffausbeute durch Vergasung der Ablagerungen mit Wasserdampf bestimmt. Als Modellkohlenwasserstoff wurde die „worst-case“-Komponente Ethin verwendet (s. Kap. 4.3). Des Weiteren werden die Untersuchung der Struktur des Kokses und die Auswirkungen der Koksbildung auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit behandelt, wie auch die Ursachen der Degradation der elektrischen Leistung. Durch eine Variation des O/C-Verhältnisses konnten Kohlenstoffablagerungen auf der Zelle reduziert und so stabile Betriebspunkte gefunden werden.

6.2.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Kohlenstoffausbeute

Die Gaszusammensetzung wurde ausgehend vom idealen Reformat bei der thermodynamischen worst-case-Temperatur für das APU-System von $T = 650^{\circ}\text{C}$ variiert. Aus

Abbildung 6.14 ist ersichtlich, dass unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Skalen (Ethin ist auf der oberen x-Achse aufgetragen) Ethin den größten Einfluss auf die gebildete Kohlenstoffmasse hat. Die Erhöhung des Wasserdampfstoffmengenanteils führt im Bereich von $y_i = 0 \dots 0,07$ zu einer größeren Änderung in der Kohlenstoffausbeute, als eine Erhöhung des Kohlenstoffdioxidanteils. Durch eine Erhöhung des H₂O- bzw. CO₂-Stoffmengenanteils auf $y_{CO_2} = y_{H_2O} = 10\%$ kann die Kohlenstoffmasse um jeweils 2 Größenordnungen reduziert werden im Vergleich zur Kohlenstoffmasse, die mit idealem Reformat erhalten wird (bei $m_C = 1$). Dabei weicht insbesondere die Kurve für H₂O von einem linearen Verlauf ab, der von

Snoeck et al. für die Koksvergasung mit H_2O und CO_2 beobachtet wurde [72]. Eine Ursache für dieses Abweichen kann in der Bildung mehrerer Koksarten liegen, die unterschiedliche Reaktivitäten besitzen. Diese werden in Kapitel 6.2.4 untersucht. Abbildung 6.15 zeigt die Abhängigkeit der normierten Kohlenstoffmasse von den Stoffmengenanteilen der Komponenten CO und H_2 . Das Auftreten eines Maximums in Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil kann durch die Konkurrenz von Reaktion (3.26) mit Reaktion (3.28) erklärt werden. Diese Vermutung steht im Einklang mit Literaturergebnissen, die für die Kohlenstoffvergasung mit Wasserstoff auf Nickel bei $T=650^\circ\text{C}$ Reaktionsordnungen von $1 \leq n_{\text{H}_2} \leq 2$ fanden [72, 123], so dass diese Reaktion für niedrigere H_2 -Gehalte einen geringen Einfluss hat als Reaktion (3.26) und sich erst mit zunehmendem H_2 -Partialdruck stärker bemerkbar macht. Durch diesen geringeren Einfluss von Reaktion (3.28) im Vergleich zu Reaktion (3.26) bei niedrigeren H_2 -Gehalten kann die Kohlenstoffausbeute zunächst durch eine Steigerung des H_2 -Partialdruckes erhöht werden, bevor sie nach Durchlaufen eines Maximums, das bei einer Reaktionsordnung von > 1 für die Kohlenstoffvergasung mit H_2 entsteht, mit steigendem H_2 -Partialdruck wieder abnimmt. Für CO ist Graphitbildung thermodynamisch bei $y_{\text{CO}} \leq 10\%$ nicht möglich. Dass in den Messungen unter diesen Bedingungen doch geringe Mengen von Kohlenstoffablagerungen detektiert wurden, liegt zum einen daran, dass Kohlenstoff in den kälteren Bereichen der Rohrleitung entsteht, welcher in Blindmessungen ohne Zelle detektiert wurde (s. Anhang C.5). Zum anderen kann der Aufbau der Ablagerungen auch von der Graphitstruktur abweichen, so dass die freie Enthalpie und somit auch die Gleichgewichtslage für die Koksablagerungen von der des Graphits abweicht.

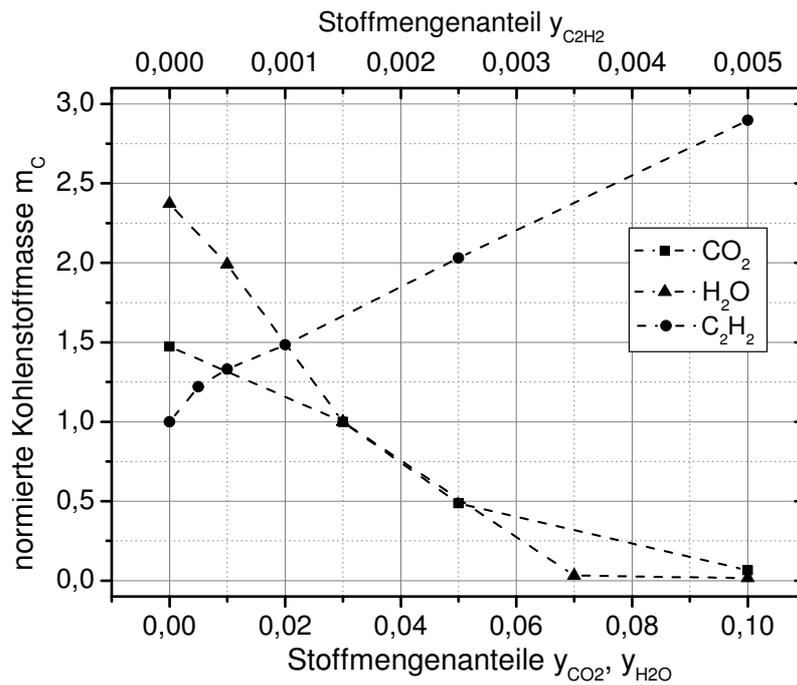


Abbildung 6.14 Einfluss der Stoffmengenanteile von CO_2 , H_2O und C_2H_2 auf die normierte Kohlenstoffmasse m_C bei $T = 650^\circ\text{C}$. $m_C = 1$ für ideales Reformat ($y_{\text{H}_2} = 0,2$, $y_{\text{CO}} = 0,22$, $y_{\text{N}_2} = 0,52$, $y_{\text{CO}_2} = 0,03$, $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03$), $A_Z = 16 \text{ cm}^2$, $v_{\Phi_{\text{Anode}}}^0 = 750 \text{ ml/min}$. Bei der Variation der entsprechenden Komponente wurden die Stoffmengenanteile der anderen Komponenten entsprechend der Gaszusammensetzung des idealen Reformates konstant gehalten. Die Differenz wurde durch Stickstoff ausgeglichen. Verkokungsdauer: $t = 0,5 \text{ h}$

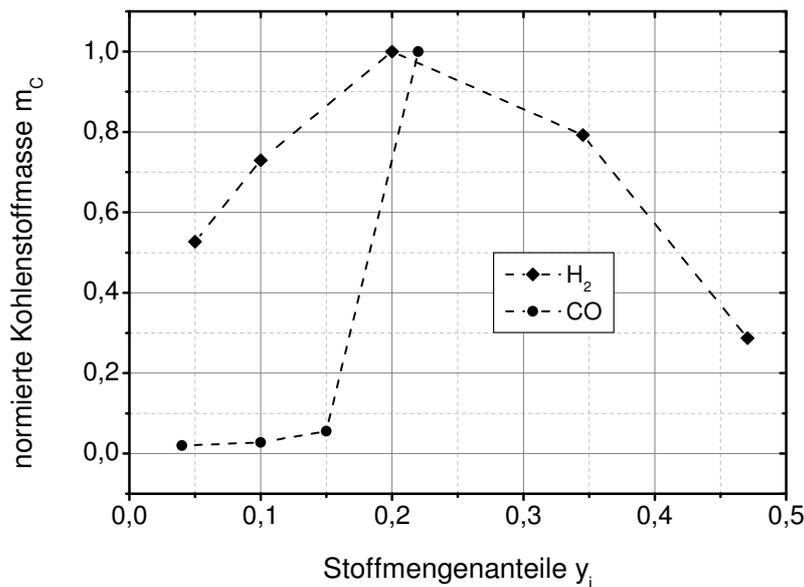


Abbildung 6.15 Einfluss der Stoffmengenanteile von CO und H_2 auf die normierte Kohlenstoffmasse m_C bei $T = 650^\circ\text{C}$. $m_C = 1$ für ideales Reformat ($y_{H_2} = 0,2$, $y_{CO} = 0,22$, $y_{N_2} = 0,52$, $y_{CO_2} = 0,03$, $y_{H_2O} = 0,03$) $A_Z = 16 \text{ cm}^2$, $V\dot{\Phi}_{Anode} = 750 \text{ ml/min}$. Bei der Variation der entsprechenden Komponente wurden die Stoffmengenanteile der anderen Komponenten entsprechend der Gaszusammensetzung des idealen Reformats konstant gehalten. Die Differenz wurde durch Stickstoff ausgeglichen. Verkokungsdauer: $t = 0,5 \text{ h}$

6.2.2 Einfluss der Temperatur auf die Kohlenstoffausbeute

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffausbeute wurde die Temperatur im Betrieb mit idealem Reformat und dem 1. synthetischen Modellreformat von $T = 650$ bis $T = 850^\circ\text{C}$ variiert. Aus Abbildung 6.16 ist ersichtlich, dass die Kohlenstoffausbeute sowohl im thermodynamischen Gleichgewicht, als auch in den Messungen mit steigender Temperatur abnimmt. In den Gleichgewichtsberechnungen wurde der Kohlenstoff als Graphit angenommen. Bei $T \geq 705^\circ\text{C}$ wird im thermodynamischen Gleichgewicht kein Graphit mehr produziert. Unter Anwesenheit von Ethin mit $y_{C_2H_2} = 0,1\%$ liegt die Grenztemperatur für die Kohlenstoffbildung bei $T = 850^\circ\text{C}$. Diese Diskrepanz kann durch die langsamere Kinetik der Kohlenstoffvergasung mit H_2O , CO_2 und H_2 im Vergleich zur Ethinzersetzung erklärt werden, wodurch Kohlenstoffbildung auch unter Bedingungen auftreten kann, unter denen thermodynamisch bei der vorliegenden Gaszusammensetzung kein Graphit gebildet wird (s. Kap. 3.2).

Bei den Bedingungen, unter denen die Bildung von Kohlenstoff thermodynamisch möglich ist ($T < 705^\circ\text{C}$), ist die Kohlenstoffausbeute in den Messungen deutlich niedriger als im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Grund hierfür liegt zum einen in der langsamen Kinetik der Kohlenstoffbildung, zum anderen kann auch die Modifikation des Kohlenstoffs sich von der von Graphit unterscheiden, so dass die freie Enthalpie des Kohlenstoffs einen anderen Wert besitzt als die von Graphit und die Gleichgewichtslage sich von der angenommenen unterscheidet [69, 72], (Diskussion s. Kap. 6.6).

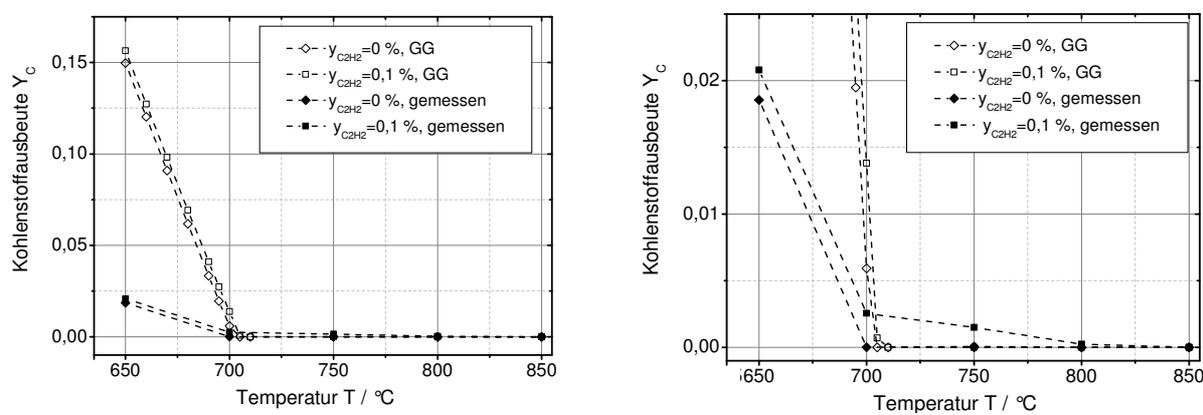


Abbildung 6.16 Vergleich der gemessenen Kohlenstoffausbeute mit der Ausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht für das ideale Reformat ($y_{\text{C}_2\text{H}_2}=0\%$) und für das 1. synthetische Modellreformat ($y_{\text{C}_2\text{H}_2}=0,1\%$) bei einer Verkokungsdauer von $t = 2$ h, $A_Z = 16$ cm^2 , $V_{\Phi_{\text{Anode}}}^0 = 750$ ml/min . Links ist die Ausbeute für den gesamten betrachteten Temperaturbereich dargestellt, das rechte Diagramm zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Ausbeuten im Bereich von $Y_C < 0,025$ für die gleichen Bedingungen

6.2.3 Ermittlung der Grenzbedingungen für die Koksbildung

Wie die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Versuche gezeigt haben, ist die Kohlenstoffausbeute unter den in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen bei $T=650^\circ\text{C}$ am größten. Eine Erhöhung des Gehaltes an Komponenten im Reformat mit hohem Sauerstoffgehalt, wie Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid, kann zu einer Verringerung der Bildung von Kohlenstoff führen (s. Kap. 6.2.1). Im mobilen Bereich wäre eine Zufuhr dieser Komponenten in das SOFC-System jedoch mit einem hohen Aufwand verbunden (Mitführen eines Wasser-

bzw. CO₂-Tanks, Notwendigkeit der Installation eines Verdampfers und einer Wasserpumpe) Der Anteil dieser Komponenten kann jedoch auch durch eine Erhöhung des O/C-Verhältnisses gesteigert werden. Gleichzeitig sinkt dabei der CO-Gehalt, was die Koksbildung zusätzlich reduziert. Dies kann entweder durch eine Erhöhung der Reformierluftzahl oder durch eine verstärkte Rückführung von umgesetztem Brenngas nach der SOFC erfolgen. Bei der Variation des O/C-Verhältnisses wurde die Zelle über je 2h mit einem Reformat beaufschlagt, dessen Zusammensetzung der Gleichgewichtszusammensetzung bei der entsprechenden Temperatur (650 bzw. 750°C) entspricht. Die Versuche wurden mit und ohne Ethin durchgeführt. In Abbildung 6.17 zeigt sich, dass für beide Fälle eine starke Abhängigkeit der Kohlenstoffausbeute vom O/C-Verhältnis besteht. Bei Anwesenheit von Ethin im Reformat sind höhere O/C-Verhältnisse nötig als im thermodynamischen Gleichgewicht, um Koksbildung zu vermeiden. Dabei kann bei $T = 750^{\circ}\text{C}$ die Koksausbeute schon bei deutlich niedrigeren O/C-Verhältnissen, als bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ minimiert werden. Für das ideale Reformat bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ hat das O/C-Verhältnis für O/C-Verhältnisse oberhalb von $\text{O/C}=1,74$ keinen großen Einfluss mehr auf die Kohlenstoffausbeute (Abbildung 6.18). Ob der detektierte Kohlenstoff dabei in der Rohrleitung bei Temperaturen unterhalb von 650°C oder auf der Zelle entsteht, wird in Kap. 6.2.4 untersucht.

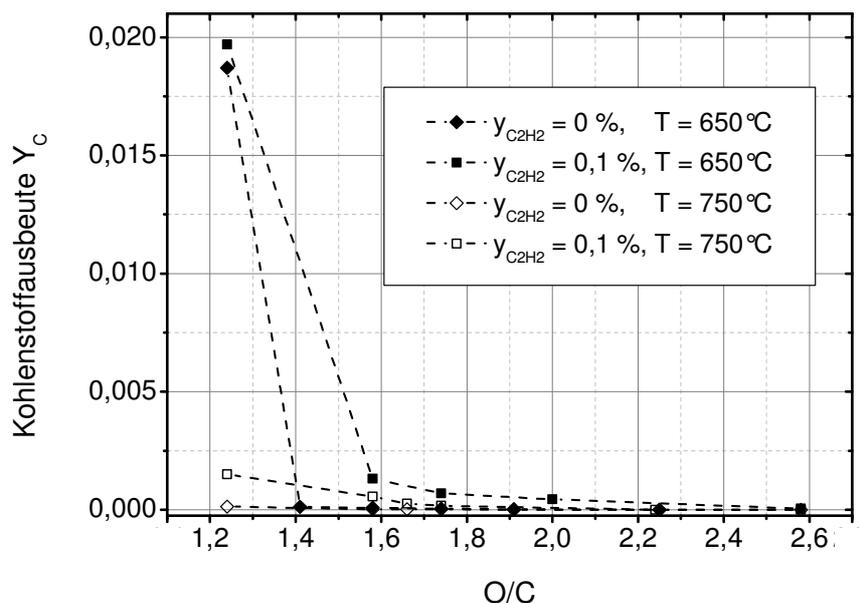


Abbildung 6.17 Kohlenstoffausbeute für das ideale Reformat und für das 1. Modellreformat in Abhängigkeit des O/C-Verhältnisses und der Temperatur, $A_Z = 16\text{ cm}^2$, $v_{Anode}^0 = 750\text{ ml/min}$, $y_{N_2, ein} = 52\%$. $y_{H_2, ein}$, $y_{CO, ein}$, $y_{CO_2, ein}$, $y_{H_2O, ein}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung, $d_A = 1,5\text{ mm}$, Verkokungsdauer: $t = 2\text{ h}$

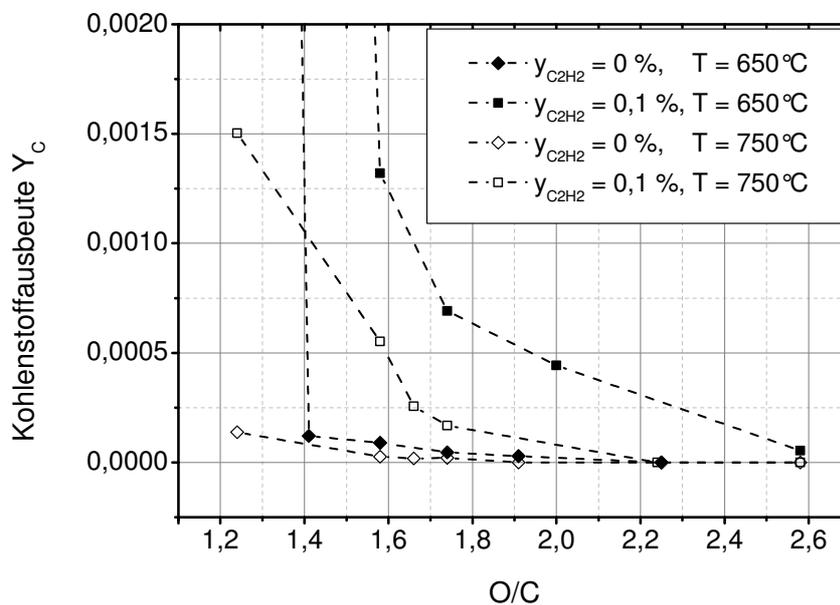


Abbildung 6.18 Kohlenstoffausbeute für das ideale Reformat und für das 1. Modellreformat in Abhängigkeit des O/C-Verhältnisses und der Temperatur. Das Diagramm zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 6.17 im Bereich von $Y_C < 0,005$. Bedingungen s. Abbildung 6.17

6.2.4 Elektrochemische Degradation unter Variation der Betriebsbedingungen

Der Einfluss der Reformatzusammensetzung auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit einer Einzelzelle wurde bei Temperaturen von $T = 650, 750, 850^{\circ}\text{C}$ untersucht. Die Versuche wurden bei einer Anfangszellspannung von 0,8 V und einer konstanten elektrischen Stromdichte über eine Versuchsdauer von jeweils $\geq 8\text{h}$ durchgeführt (s. Kap. 4.5). Nach jeder Messung wurde eventuell gebildeter Koks mit Wasserdampf / Wasserstoff vergast (s. Kap. 4.4). Über den zeitlichen Verlauf der Zellspannung kann die Rate einer auftretenden Degradation ermittelt werden. Abbildung 6.19 zeigt die Zellspannung einer FZJ ASC im galvanostatischen Betrieb bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ mit und ohne Ethin. Es zeigt sich, dass mit 0,1% Ethin bereits nach 4 Stunden ein starker Abfall der elektrischen Spannung auftritt. Über 8h Betriebsdauer sinkt die Zellspannung auf 96,4% der Anfangsspannung. Nach Vergasung des gebildeten Kokes konnten bei anschließender Beaufschlagung mit Reformat wieder 99% der Anfangsleistung erreicht werden. Liegt kein Ethin im Reformat vor, so degradiert die Zelle nicht. Der letztgenannte Versuch wurde auf 50h ausgeweitet, auch in diesem Zeitraum konnte keine Degradation der Zelleistung beobachtet werden. In Tabelle 6.1 ist eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und den Beginn starker Degradation (hier für $\Delta U/\Delta t > 1 \text{ mV/h}$) dargestellt. Es zeigt sich, dass in den untersuchten Zeiträumen die Zelle nur bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ degradiert. Durch eine Reduktion der Ethin-Konzentration von 0,1% auf die Hälfte kann der Zeitraum, bis die Degradationsrate den Vergleichswert von 1 mV/h überschreitet, um einen Faktor 3 erhöht werden.

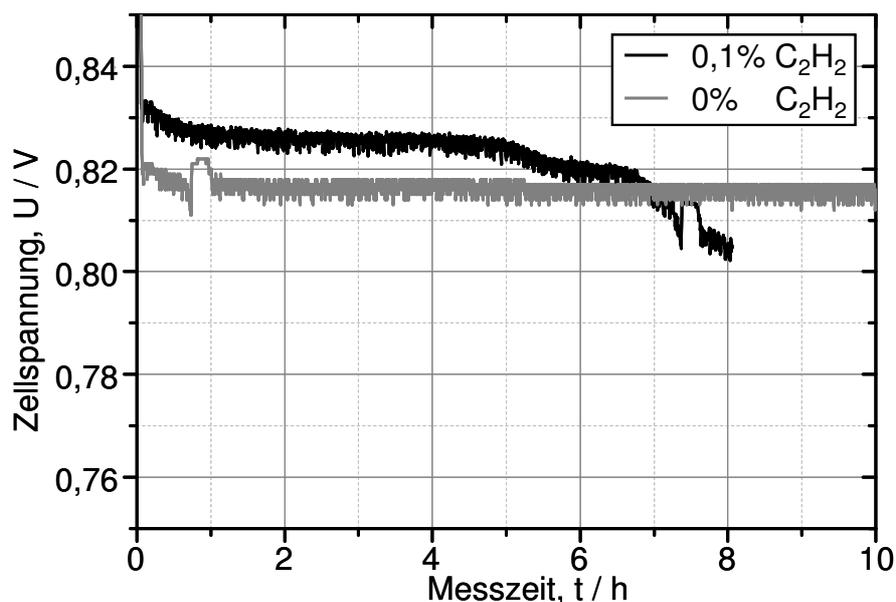


Abbildung 6.19 Einfluss des Ethinstoffmengenanteils auf die Zellspannung in Abhängigkeit der Zeit, die Gaszusammensetzung entspricht. Der des idealen Reformates ($y_{C_2H_2}=0$) bzw. des 1, Modellreformates ($y_{C_2H_2}=0,1\%$), $A_Z=16\text{cm}^2$, $^V\Phi_{Anode}^0=750\text{ ml/min}$, $d_A=1,5\text{mm}$

Tabelle 6.1 Elektrochemische Degradation im Betrieb mit dem 1. synthetischen Modellreformat mit variablem Ethin-Gehalt und $y_{CO}=22\%$, $y_{H_2}=20\%$, $y_{H_2O}=3\%$, $y_{CO_2}=3\%$, Rest: N_2 $A_Z=16\text{cm}^2$, $^V\Phi_{Anode}^0=750\text{ ml/min}$, $d_A=1,5\text{mm}$

| Temperatur | Stoffmengenanteil $y_{C_2H_2}$ | Betriebsdauer | Kohlenstoff detektiert | Zeit t bis ($\Delta U/\Delta t > 1$ mV/h) |
|------------|-----------------------------------|---------------|---------------------------|--|
| 850°C | 0.05% | 8h | nein | >8h |
| | 0.10% | 8h | Nein | >8h |
| | 0.25% | 8h | ja | >8h |
| 750°C | 0.05% | 8h | ja | >8h |
| | 0.10% | 8h | ja | >8h |
| | 0.25% | 8h | ja | >8h |
| 650°C | 0.10% | 8h | ja | 4 h |
| | 0% | 50h | ja | >50h |
| | 0.05% | 24h | ja | 13h |

6.2.5 Untersuchung des Mechanismus der elektrochemischen Degradation durch Kohlenstoff

Um zu untersuchen, wodurch die elektrochemische Degradation im Betrieb mit Ethinhaltigem Reformat bei 650°C entsteht, während in idealem, ethinfreiem Reformat über 50h keine Änderung der Leistungsfähigkeit beobachtet wurde, wurden weitere Versuche über jeweils 10h Betriebsdauer durchgeführt. Dabei wurde eine Zelle bei $T = 650^\circ\text{C}$ und $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ mit idealem Reformat betrieben. Eine zweite Zelle wurde mit dem 1. synthetischen Modellreformat (mit $y_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,1\%$) bei gleicher Temperatur und Stromdichte wie die erste Zelle betrieben. Um anschließend die Kohlenstoffablagerungen analysieren zu können, musste eine Vergasung des Kohlenstoffs mit H_2 in der Abkühlphase vermeiden werden. Daher wurden die Zellen nach dem Betrieb in Stickstoff abgekühlt.

In Abbildung 6.20 a) ist die Oberfläche der in idealem Reformat ausgelagerten Zelle abgebildet. Mit bloßem Auge sind hier keine Ablagerungen zu erkennen. Abbildung 6.20 b) zeigt eine REM-Aufnahme der Anodenbruchfläche aus dem Eingangsbereich. Bei dieser mit dem Inlens-Detektor aufgenommenen Bruchfläche können hell und dunkel erfasste Körner unterschieden werden. Dieses Phänomen wurde bereits in [109] beschrieben. Die hellen Körner sind die Ni-Phase, während die dunklen Körner YSZ oder auch kohlenstoffhaltige Ablagerungen sein können. Es zeigt sich weiterhin, dass im unteren Bereich weniger helle Körner zu erkennen sind, also weniger freie Ni-Oberfläche vorhanden ist, als im restlichen Volumen des Anodensubstrates. Bei höherer Vergrößerung in Abbildung 6.21 a) sind in diesem Bereich statt der Ni-Körner eher unregelmäßig geformte Körner erkennbar. Diese bestehen aus Ni-Körnern, die von „umhüllendem“ Kohlenstoff (s. Kap. 3.2) umschlossen sind. In Abbildung 6.21 b) sind außerdem kleine Partikel auf den Ni-Körnern erkennbar, die aus den Ni-Körnern herausgebrochen worden sind. Diese sind durch Whisker-Kohlenstoff (s. Kap. 3.2) entstanden. Dieser Koksbildungsmechanismus ist irreversibel und führt durch das Herausbrechen der Ni-Partikel zu einer Schädigung der Anodenmikrostruktur. Die Schädigung ist jedoch nach 10 bzw. 50 h Betrieb zu gering, um sich negativ auf die Leistungsfähigkeit der Zelle auszuwirken, so dass wie oben beschrieben, kein Absinken der Zellspannung beobachtet wird.

Auf der Anodenoberfläche der Zelle, die über 10h mit dem 1. synthetischen Modellreformat betrieben wurde, sind Abbildung 6.22a) bereits mit bloßem Auge schwarze und graue Ablagerungen erkennbar. Die schwarzen Ablagerungen haben keine feste Verbindung zur Anodenmikrostruktur. Daraus lässt sich schließen, dass diese aus Kohlenstoff bestehen, der in der

Gasphase gebildet worden ist. Die REM-Analyse der Anodenmikrostruktur unterhalb des schwarzen Kohlenstoffes aus Bereich 1 zeigt, dass sich Whisker-Kohlenstoff gebildet hat (Abbildung 6.22b). Dabei sind die Fäden der Whisker deutlich länger, als die Fäden, die an der mit idealem Reformat betriebenen Zelle (s. Abbildung 6.21 b) gefunden wurden. Die grauen Ablagerungen in Bereich 2 aus Abbildung 6.22. wurden im EDX untersucht (Abbildung 6.23a)). Dabei zeigt sich, dass diese aus Nickel, Zirkonium und Sauerstoff, also Anodenmaterial bestehen. Dieses wurde durch den Whisker-Kohlenstoff aus der Anode herausgebrochen.

Theoretisch kann in stark kohlenstoffhaltigen Gasen auch Ni-Carbid gebildet werden. Die Berechnung der Ni_3C -Ausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht zeigt jedoch, dass die Bildung dieser Komponente thermodynamisch unter den berechneten Temperaturen nicht möglich ist (Abbildung 6.23b). Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Rostrup-Nielsen [65], der für den in dieser Arbeit relevanten Temperaturbereich ebenfalls keine Ni-Carbid-Bildung beobachtet.

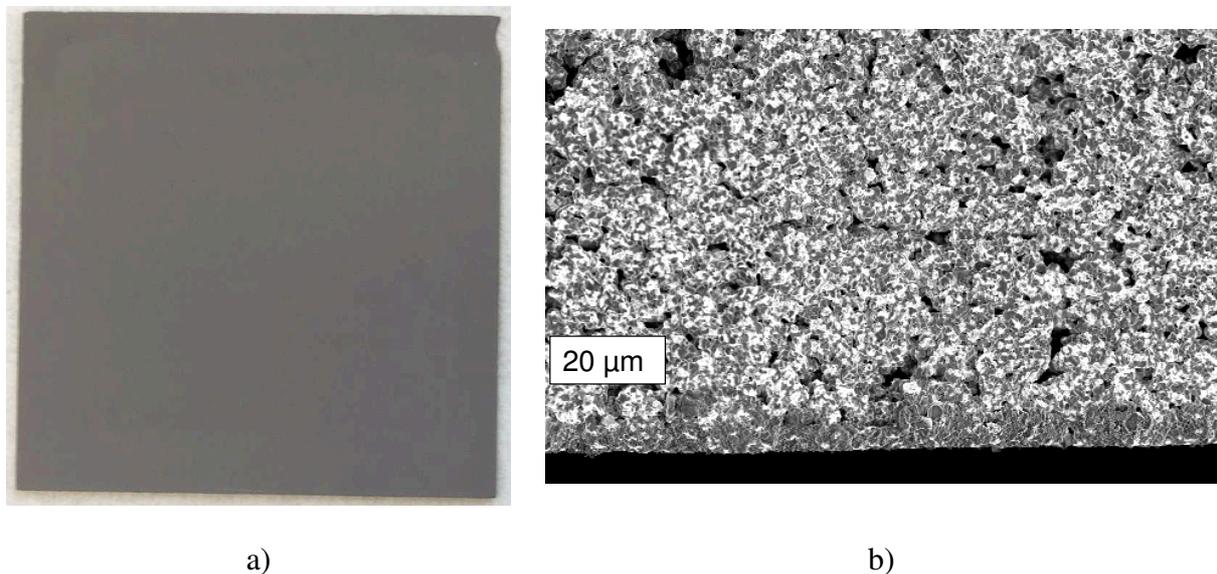


Abbildung 6.20 (a) Bild und (b) Mikrostrukturaufnahme (Bruchfläche) des Anodensubstrates der über 10h in idealem Reformat bei $T = 650^\circ\text{C}$ ausgelagerten Zelle

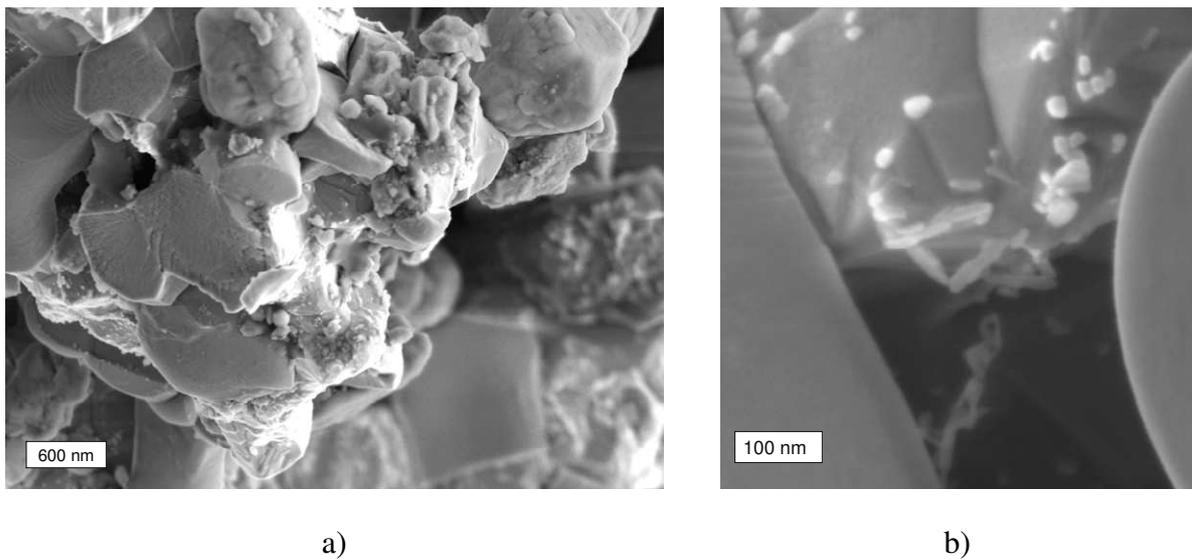


Abbildung 6.21 Mikrostrukturaufnahmen (Bruchfläche) des Anodensubstrates der über 10h in idealem Reformat bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ ausgelagerten Zelle

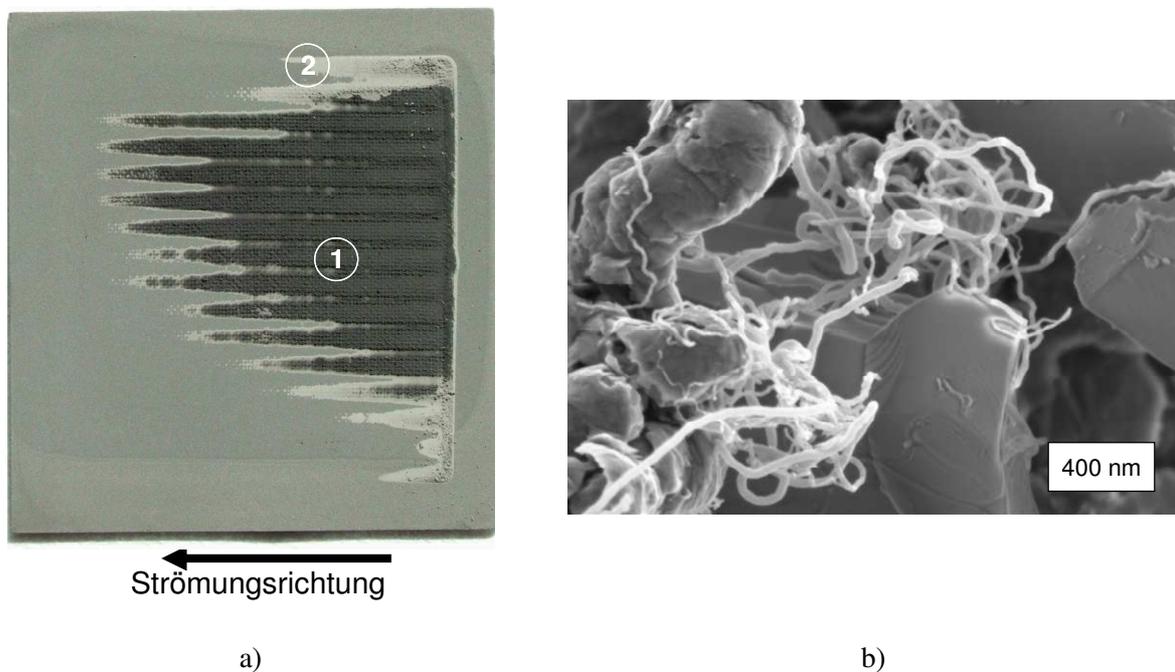


Abbildung 6.22(a) Bild und (b)Mikrostrukturaufnahme (Bruchfläche) des Anodensubstrates einer Zelle, die über 10h im 1. synthetischen Modellreformat bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ ausgelagert wurde

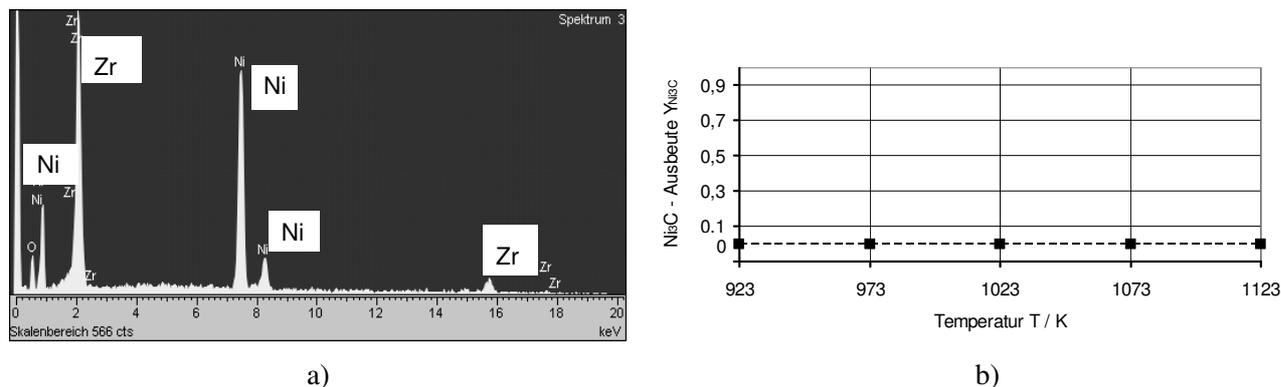


Abbildung 6.23 (a) EDX-Aufnahme und (b) Nicarbid (Ni₃C)-Ausbeute im thermodynamischen Gleichgewicht bei Einsatz des 1. synthetischen Modellreformates

Aus den beschriebenen Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass im Betrieb mit Ethin-freiem Reformat umhüllender Kohlenstoff und Kohlenstoffwhisker entstehen. Das Wachstum letzterer ist aber so langsam, dass die Schädigung der Anodenmikrostruktur zu gering ist, um sich bei Betriebsdauern von $t \leq 50$ h auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Zelle auszuwirken. Laut Alstrup et al. wird die Bildung von Whiskern aus CO in Anwesenheit von H₂ durch die Geschwindigkeit der CO-Disproportionierung bestimmt [124]. Dagegen läuft die Ethinzerersetzung deutlich schneller ab, so dass bei Anwesenheit von Ethin das Whisker-Wachstum durch die C-Diffusion durch das Ni bestimmt wird [76]. So entstehen aus C₂H₂ im gleichen Zeitraum Whisker mit deutlich größerer Länge und größerem Durchmesser, deren vergleichsweise schnelles Wachstum im Eingangsbereich der Zelle zu einer deutlich stärkeren Schädigung der Anodenmikrostruktur als das Wachstum der Whisker führt, die aus CO gebildet werden. Des Weiteren wird aus dem Ethin Kohlenstoff in der Gasphase gebildet, durch den die Poren des Anodensubstrates verstopft werden und auch die Anode vom Ni-Netz angehoben wird. Der Gasphasenkohlenstoff, der sich dazwischen befindet, besitzt eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit als das Ni ($\sigma_e \approx 1 \cdot 10^{-5}$ S/cm), so dass durch den erhöhten ohmschen Widerstand eine niedrigere Leistung entsteht. Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden Impedanzmessungen an einer Zelle im Betrieb mit Reformat mit einem Ethin-Stoffmengenanteil von $y_{C_2H_2} = 0,1\%$, einem CO-Stoffmengenanteil von $y_{CO} = 22\%$ und mit einem H₂-Stoffmengenanteil von $y_{H_2} = 20\%$ bei $T = 650^\circ\text{C}$ durchgeführt. Rest: N₂

Diese Gaszusammensetzung begünstigt die Koksbildung stärker als die durchgeführten Untersuchungen mit synthetischem Modellreformat, da kein H_2O bzw. CO_2 zugegeben wird. Daher ist zu erwarten, dass die Effekte deutlicher auftreten werden. Die Zelle mit einer Elektrodenfläche von $A_z = 1 \text{ cm}^2$ wurde zwischen den Impedanzmessungen mit einer Stromdichte von $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ belastet. Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse für den ohmschen Widerstand und für den Gesamtwiderstand. Die Impedanzkurven sind in Anhang C.1 dargestellt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass eine Impedanzmessung ca. 80 Minuten dauert. Über die Dauer der Messung kann sich der Zustand der Zelle verändern. Es wird so vorgegangen, dass die Messung der Impedanzen bei hohen Frequenzen begonnen und die Frequenz dann schrittweise reduziert wird. Damit werden der ohmsche Widerstand zu Beginn und der Gesamtwiderstand am Ende der Messung ermittelt. Die Leerlaufspannung U_0 wurde am Ende der jeweiligen Impedanzmessung aufgenommen. Es zeigt sich, dass der ohmsche Widerstand von der ersten bis zur 5. Messung um $0,42 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ zunimmt und die Leerlaufspannung, die vor der Messung 1091 mV betrug, um 66 mV abnimmt. Der Anstieg des ohmschen Widerstandes lässt darauf schließen, dass durch die gebildete Koksschicht ein zusätzlicher elektrischer Widerstand verursacht wird. Die Abnahme der Leerlaufspannung kann nur auf eine Änderung der Gaszusammensetzung, die an der Anode anliegt, zurückgeführt werden. Der Gesamtwiderstand konnte in der 1. Messung nicht ermittelt werden, da hier kein scharfer Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der reellen Achse gefunden werden konnte (s. Anhang C.1). Es zeigt sich aber, dass seine Zunahme von Messung zu Messung geringer ist als die Zunahme des ohmschen Widerstandes, so dass folglich der Polarisationswiderstand mit der Zeit abnehmen muss. Diese Abnahme kann durch eine Erhöhung des Wasserdampfanteils erfolgen [118]. Dieser Effekt und die Abnahme der Leerlaufspannung deuten darauf hin, dass Sauerstoff aus der Umgebung an die Anode gelangt und so das Brenngas oxidiert. Die Ursache hierfür liegt in der oben vermuteten Anhebung der Zelle durch den Kohlenstoff, wodurch die anodenseitigen Undichtigkeiten erhöht werden.

Tabelle 6.2 In Impedanzmessungen ermittelte Widerstände und Leerlaufspannungen im Betrieb einer Einzelzelle mit 1 cm^2 Elektrodenfläche bei $y_{\text{CO}} = 22\%$, $y_{\text{H}_2} = 20\%$, $y_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,1\%$, Rest: N_2 , $T = 650^\circ\text{C}$, $j = 300 \text{ mA/cm}^2$. t_{start} und t_{end} bezeichnen den Startzeitpunkt und den Endzeitpunkt der jeweiligen Impedanzmessung

| EIS Messung Nr. | $t_{\text{start}}/\text{min}$ | $t_{\text{end}}/\text{min}$ | $R_{\text{ohm}}(t_{\text{start}})/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $R_{\text{ges}}(t_{\text{end}})/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $U_0(t_{\text{end}})/\text{mV}$ |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|---|---------------------------------|
| | 0 | 0 | - | - | 1091 |
| 1 | 13 | 120 | 0,31 | - | 1038 |
| 2 | 155 | 232 | 0,57 | 1,84 | 1040 |
| 3 | 267 | 344 | 0,627 | 1,9 | 1038 |
| 4 | 409 | 486 | 0,68 | 2,045 | 1029 |
| 5 | 548 | 625 | 0,73 | 1,92 | 1025 |

6.2.6 SOFC-Betrieb unter stabilen Bedingungen

Aus den oben beschriebenen Untersuchungen ergibt sich die Notwendigkeit, die Reformatqualität zu verbessern. Dies kann in einem SOFC-System, in dem der Kraftstoff in der POX umgewandelt wird, zum einen durch eine Erhöhung des O/C-Verhältnisses (durch eine Erhöhung der Luftzahl im Reformer und durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts im Rezyklat) erfolgen, wodurch sich die thermodynamische Kohlenstoffbildungsgrenze zu niedrigeren Temperaturen verschiebt (z. B. bei $\text{O/C} = 1,74$ auf $T_{\text{Grenz}} = 620^\circ\text{C}$). Des Weiteren sollte der Ethin-Gehalt gesenkt werden, da ein signifikanter Einfluss des Ethin-Gehalts auf die Degradation der Zelle besteht. In Kapitel 6.2.3 wurde gezeigt, dass die Kohlenstoffausbeute bei 650°C mit idealem Reformat im Bereich von $\text{O/C} > 1,74$ durch eine Erhöhung des O/C-Verhältnisses nicht mehr signifikant gesenkt werden kann.

Die ersten Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Zelle in der Betriebsphase unter erhöhtem O/C-Verhältnis erfolgten daher bei $\text{O/C} = 1,74$, um zu überprüfen, ob bei diesen Bedingungen trotz Kohlenstoffbildung ein stabiler Betrieb möglich ist. Dabei wurde die Zelle über

150 h mit einem Gasgemisch beaufschlagt, dessen Zusammensetzung dem Reformatgemisch im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von $T = 650^\circ\text{C}$, $\text{O/C}=1,74$ entspricht. Zusätzlich wurden 100 ppm Ethin zugegeben, da von Sawady [106] gezeigt wurde, dass der Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Reformat bei diesem O/C -Verhältnis auf Werte kleiner 100 ppm gesenkt werden kann. Abbildung 6.24 zeigt den Verlauf der Arbeitsspannung über 150h Betrieb bei einer Temperatur von 650°C und einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 . Es zeigt sich, dass unter den betrachteten Bedingungen ein stabiler Betrieb über 150 h möglich ist. Allerdings wurden in der anschließenden Vergasungsphase mit Wasserdampf peaks in den CO - und CO_2 -Konzentrationen detektiert. Dies deutet auf Kohlenstoffbildung hin. In dieser Messung konnte aber keine Aussage über den Ort gemacht werden, an dem die Kohlenstoffbildung auftritt.

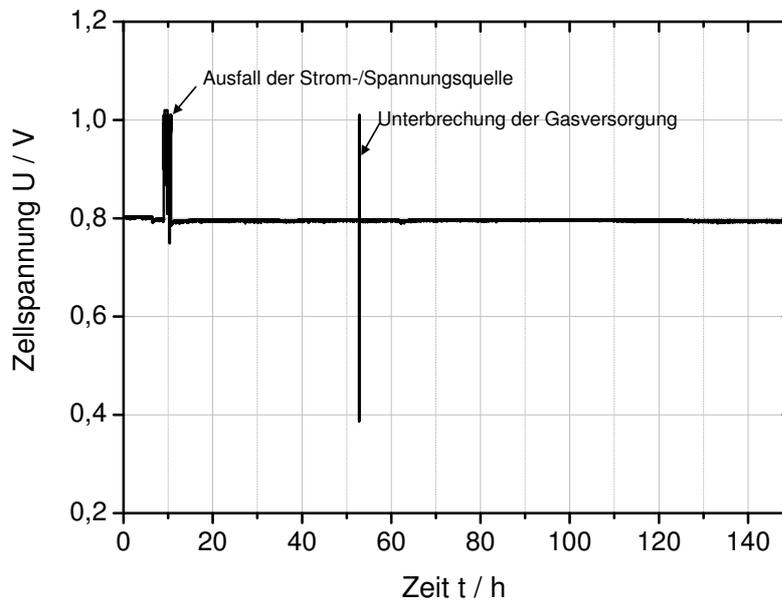


Abbildung 6.24 Beaufschlagung einer Zelle über $t = 150\text{h}$ mit Modellreformat bei der Gleichgewichtsgaszusammensetzung für $\text{O/C}=1,74$, $\text{H/C}=1,84$ und zusätzlich $y_{\text{C}_2\text{H}_2}=100 \text{ ppm}$, $T = 650^\circ\text{C}$, $A_Z = 16\text{cm}^2$

Nach Ausbau der Zelle konnten sowohl an der Substratoberfläche (s. Abbildung 6.25), als auch in REM-Analysen keine Anzeichen für eine Schädigung der Anodenstruktur gefunden werden.

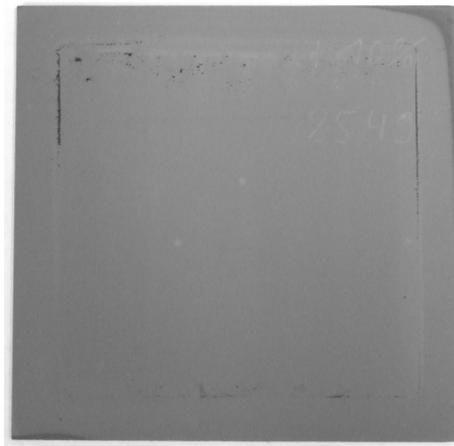


Abbildung 6.25 Aufsicht auf die Substratoberfläche der Zelle nach 150h Betrieb in Modellreformat bei $O/C=1,74$, $H/C=1,84$, $y_{C_2H_2}=100$ ppm, $T = 650^\circ\text{C}$

Da in diesem Versuch Kohlenstoffbildung detektiert wurde, wurden weitere Messungen an einer FZJ ASC bei einem O/C -Verhältnis von $O/C = 1,85$ über $t = 110\text{h}$, bei sonst gleichen Bedingungen wie bei der vorherigen Messung, durchgeführt.

Auch unter diesen Bedingungen konnte ein stabiler Betrieb gewährleistet werden (s. Abbildung 6.26). Nach der Messung wurde keine Kohlenstoffvergasung durchgeführt, sondern die Zelle in Stickstoff anoden- und kathodenseitig auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Ausbau der Zelle zeigte sich, dass Koks im Anodengasverteiler abgelagert worden ist (s. Abbildung 6.27). Auf der Zelle wurden auch in REM-Aufnahmen keine kohlenstoffhaltigen Ablagerungen gefunden, an der Unterseite des Ni-Netzes zeigten sich aber Ablagerungen (Abbildung 6.28). Da die Ablagerungen nur auf der Unterseite des Netzes gefunden wurden, ist davon auszugehen, dass diese aus dem Anodengasverteiler mitgerissen worden sind. Diese Ergebnisse zeigen, dass trotz Koksbildung ein stabiler Betrieb über 150h bei $T = 650^\circ\text{C}$ möglich ist, sofern das O/C -Verhältnis auf Werte größer gleich $O/C = 1,74$ angehoben wird. Allerdings ist die Koksbildung im Gehäuse auch bei diesen Bedingungen nicht ausgeschlossen, so dass über längere Zeiträume eine Regenerationsphase eingeplant werden sollte, in der bei höherem O/C -Verhältnis die Ablagerungen vergast werden.

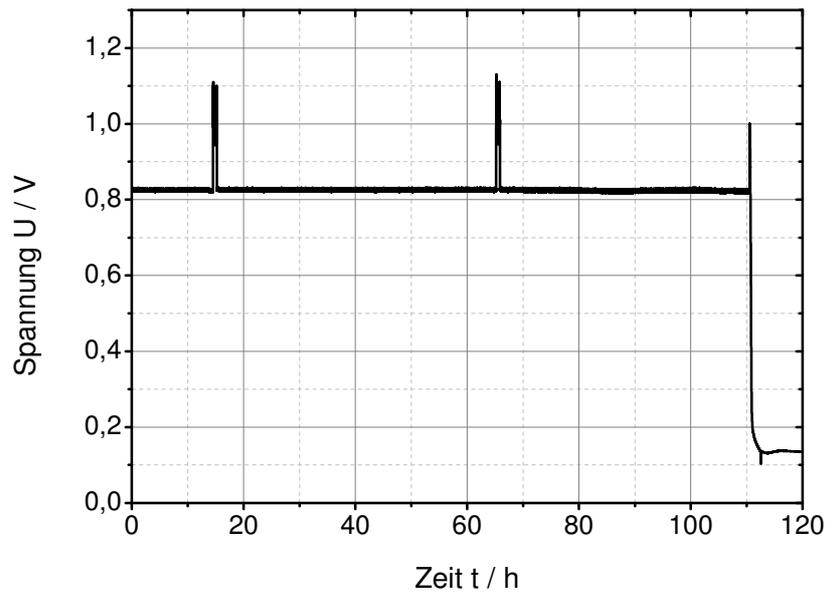


Abbildung 6.26 Beaufschlagung einer Zelle über $t = 110\text{h}$ mit Modellreformat bei der Gleichgewichtsgaszusammensetzung für $O/C=1,85$, $H/C=1,84$ und zusätzlich $y_{C_2H_2}=100\text{ ppm}$, $T = 650^\circ\text{C}$, $A_Z = 16\text{cm}^2$

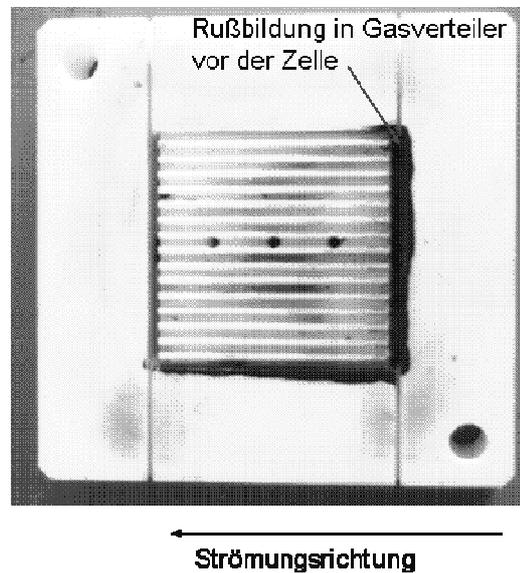
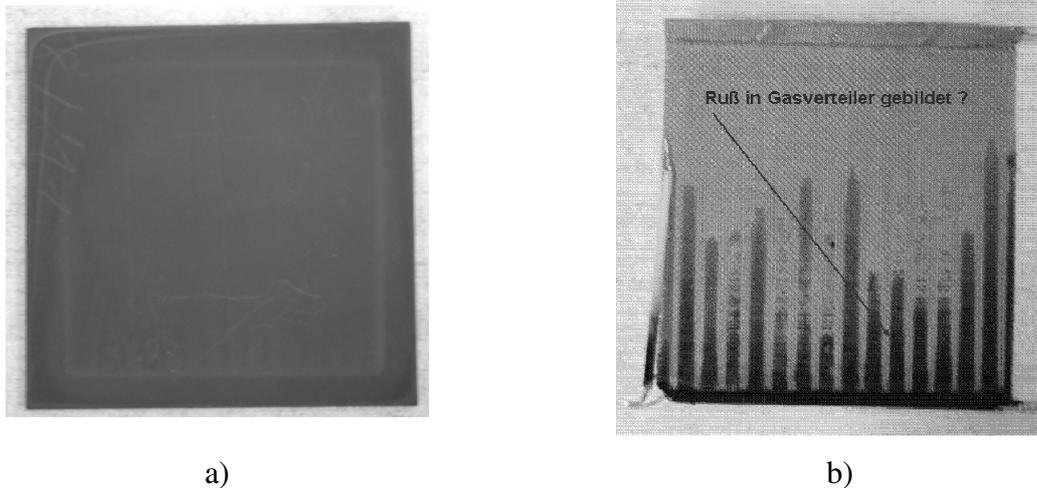


Abbildung 6.27 anodenseitiger Gasverteilungsblock nach 110h Betrieb bei $O/C = 1,85$



6.3 Grundlagenuntersuchungen zur Kohlenwasserstoff-Umsetzung an einer Einzelzelle

Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen wurden an dem Messplatz Typ B durchgeführt (s. Kap. 4.1). In Kap. 6.3.1 wird zunächst der Methanumsatz im Betrieb mit simuliertem Kraftstoffreformat, also bei niedrigen Methaneingangsstoffmengenanteilen ($y_{\text{CH}_4} < 2\%$) und $T \leq 750^\circ\text{C}$ untersucht. Unter diesen Bedingungen kann Methan entlang der Zelle erzeugt werden. Im darauf folgenden Kapitel wird bei $T \geq 750^\circ\text{C}$ die interne Reformierung des Methans behandelt. Alle Untersuchungen wurden an FZJ ASCs mit 1mm Substratdicke durchgeführt. Kap. 6.3.3 behandelt die Ermittlung einer Formalkinetik für die Umsetzung von Methan aus den Messergebnissen.

6.3.1 Umsetzung von Methan im SOFC-Betrieb mit Kraftstoff-Reformat

Der Methanumsatz wurde für das zweite synthetische Modellreformat mit $y_{\text{CH}_4}=0,001$ und zusätzlich mit $y_{\text{CH}_4}=0,01$ für die Temperaturen $T= 600, 625, 650, 675, 700, 750$ und 850°C am Austritt einer 4 cm langen Zelle untersucht. Für die zwei Temperaturen $T = 650^\circ\text{C}$ und $T = 750^\circ\text{C}$ wurde der Umsatz auch an 5 Punkten entlang der Zelle gemessen. Dabei wurde bei $T =$

650°C ein Methanstoffmengenanteil von $y_{CH_4}=0,1\%$ und bei $T = 750^\circ\text{C}$ an Methanstoffmengenanteil von $y_{CH_4}=1\%$ eingestellt (s. Abbildung 6.29)

Bei $T = 750^\circ\text{C}$ und dem höheren Methananteil wird das zugeführte Methan entlang der Zelle umgesetzt, während bei $T = 650^\circ\text{C}$ und einer niedrigeren Methaneintrittsanteil ein negativer Umsatz beobachtet wird, also Methan entlang der Zelle gebildet wird.

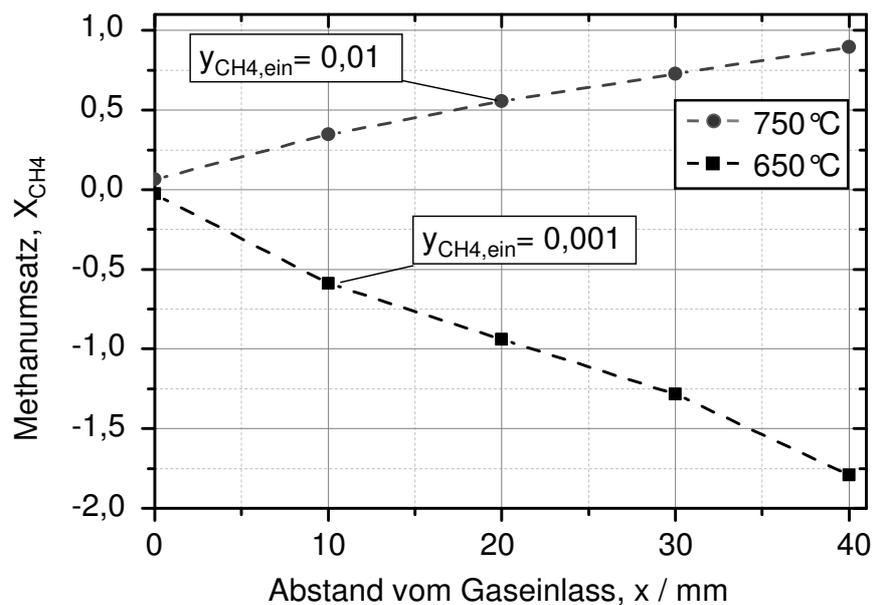


Abbildung 6.29 Methanumsatz entlang der Anode für $y_{H_2O,ein} = 0,06$, $y_{CO_2,ein}=0,1$, $y_{CO,ein}=0,15$, $y_{H_2,ein}=0,17$, Rest: N_2 für 2 Temperaturen, $v_{ein} = 1,08$ m/s, $j = 0$

Nach den Ausführungen in Kap. 3.1.2 ist der Betrag des (negativen) Methanumsatzes umso höher, je niedriger die Temperatur und je niedriger der Methaneintrittsstoffmengenanteil ist. Bei $T = 650^\circ\text{C}$ und $y_{CH_4,ein} = 0,001$ liegt der Gleichgewichts-Wert bei $X_{CH_4} = -2,66$, für 750°C und $y_{CH_4,ein} = 0,01$ beträgt der Methanumsatz bis zu Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts $X_{CH_4} = 0,98$. Diese Werte werden so bei der eingestellten Verweilzeit nicht erreicht.

In Abbildung 6.30 ist der Methanstoffmengenanteil am Zellaustritt bei $T = 600^\circ\text{C}$ für eine Variation der Eingangsgaszusammensetzung dargestellt. Dabei wurde, um Koksbildung zu vermeiden, im 2. synthetischen Modellreformat der H_2O -Gehalt am Zelleintritt auf $y_{H_2O}=10\%$ erhöht. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung der H_2 -, H_2O und CO -Anteile zu der nach der

Gleichgewichtslage zu erwartenden Reaktion führt: Eine Erhöhung der Anteile von CH_4 und H_2O führt zu einem höheren CH_4 -Umsatz, dagegen wird der Betrag des Umsatzes im negativen durch eine Erhöhung der Stoffmengenanteile von H_2 und CO erhöht. Bei einer Erhöhung des Methaneintrittsstoffmengenanteils von 0,1 auf 2% nähert der Umsatz sich einem Wert von $X_{\text{CH}_4} = 0$ an, da unter diesen Bedingungen die Eintrittsgaszusammensetzung sich der Gleichgewichtszusammensetzung angleicht.

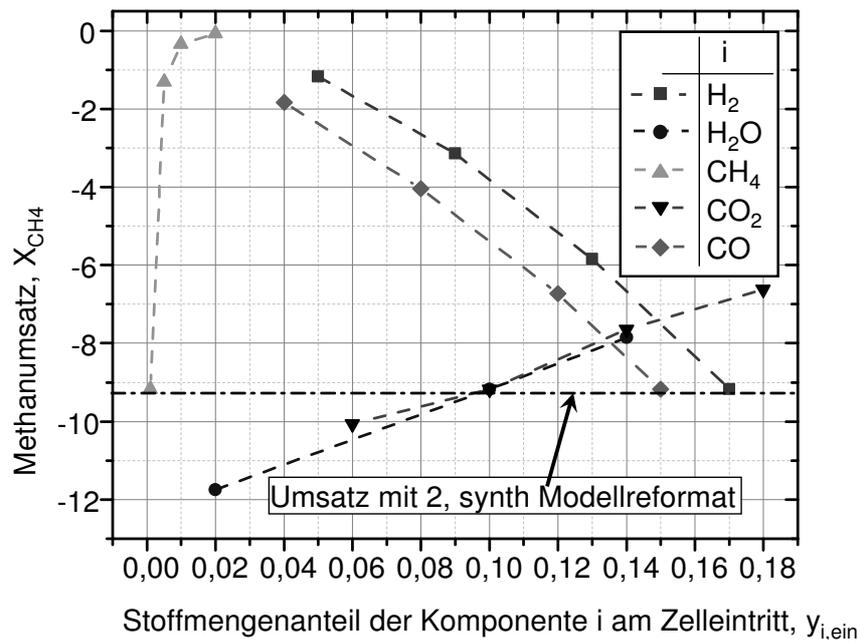


Abbildung 6.30 Methanumsatz am Anodengasaustritt einer Zelle mit 16 cm^2 Elektrodenfläche bei $T = 600^\circ\text{C}$. Bei der Variation der entsprechenden Komponente wurden die Stoffmengenanteile der anderen Komponenten entsprechend der Zusammensetzung $y_{\text{CH}_4} = 0,001$, $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$, $y_{\text{CO}_2} = 0,1$, $y_{\text{CO}} = 0,15$, $y_{\text{H}_2} = 0,17$ konstant gehalten, die Differenz wurde durch den Stickstoffanteil ausgeglichen, $v_{\text{ein}} = 1,08 \text{ m/s}$, $l_{\text{Anode}} = 40 \text{ mm}$

Wie aus den Gleichgewichtsberechnungen in Kap. 3.1.2 ersichtlich ist, ist bei höheren Temperaturen die Reformierungsreaktion thermodynamisch begünstigt. Bei Zugabe des 2. synthetischen Modellreformats wird bei $T = 750^\circ\text{C}$ im Gleichgewicht ein Umsatz von 82% und somit am Austritt ein Stoffmengenanteil von $y_{\text{CH}_4,\text{aus}} = 0,018\%$ erzielt. Da diese Konzentrationen für die Leistungsfähigkeit der Zelle nicht relevant sind, wird im nächsten Kapitel für die Un-

tersuchungen im Temperaturbereich ab 750°C ein höherer Methaneintrittsstoffmengenanteil eingestellt ($y_{CH_4, \text{ein}} = 1 - 10\%$).

6.3.2 Untersuchungen zum Umsatz von Methan im Temperaturbereich von 750 bis 850°C

Für $T \geq 750^\circ\text{C}$ ergeben sich im thermodynamischen Gleichgewicht unter den betrachteten Bedingungen nur positive Umsätze, das heißt, dass die Reformierungsreaktion in Richtung der Stoffe CO und H₂ abläuft. Die Gleichgewichtskonstante nimmt unter diesen Bedingungen einen Wert von $K_{\text{ref}} \geq 49$ an, so dass eine Änderung der Eintrittsstoffmengenanteile von CO und H₂ einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Methanumsatz besitzt. Daher wurden in diesem Temperaturbereich nur der Eintrittsstoffmengenanteil von CH₄ für $y_{CH_4, \text{ein}} = 5, 10$ und 20% und das S/C-Verhältnis von $S/C = 1$ bis 3 variiert. In Abbildung 6.31 ist der Methanumsatz am Zellaustritt über dem Wasserdampfstoffmengenanteil am Zelleintritt für $T = 750^\circ\text{C}$ und $T = 850^\circ\text{C}$ aufgetragen. Bei $T = 850^\circ\text{C}$ erreicht der Umsatz unter den betrachteten Bedingungen einen Wert, unabhängig vom Wasserdampfstoffmengenanteil, von $X_{CH_4} = 93\%$. Damit werden die Gleichgewichtswerte von $X_{CH_4} = 95\%$ (für $S/C=1$) und von $X_{CH_4} = 99\%$ (für $S/C = 3$) nicht ganz erreicht. Bei $T = 750^\circ\text{C}$ liegt der Methanumsatz im Bereich von $X_{CH_4} = 80-82\%$ unter den betrachteten Bedingungen, was ebenfalls niedriger ist als die Gleichgewichtswerte von 93% für $S/C=1$ und von 98% für $S/C=3$.

Für die Abhängigkeit des Umsatzes vom Methanpartialdruck zeigt sich in Abbildung 6.32, dass der Methanumsatz bei $T = 850^\circ\text{C}$ nicht vom Methaneintrittspartialdruck abhängt, während bei $T = 750^\circ\text{C}$ eine Abnahme des Methanumsatzes über 5%-Punkte mit steigendem Methaneintrittsstoffmengenanteil zu beobachten ist.

Durch eine Erhöhung der Verweilzeit kann der Umsatz weiter erhöht werden. Dies wurde erreicht durch eine Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit am Eintritt von $v_{\text{ein}}=1,08$ m/s auf $v_{\text{ein}}=0,39$ bzw. $v_{\text{ein}}=0,78$ m/s. Abbildung 6.33 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit. Es zeigt sich, dass bis kurz vor Erreichen des Gleichgewichts-Umsatzes ein starker Anstieg des Umsatzes mit steigender Verweilzeit erfolgt. Bei höheren Verweilzeiten kann der Umsatz leicht oberhalb des Gleichgewichtsumsatzes liegen. Die Differenz des gemessenen Umsatzes zum Gleichgewichtsumsatz liegt dabei jedoch im Rahmen des Mess-

fehlers (s. Kap. 6.6.1), so dass hier nicht davon auszugehen ist, dass in den Experimenten ein signifikant höherer Umsatz als der Gleichgewichtsumsatz erreicht wurde.

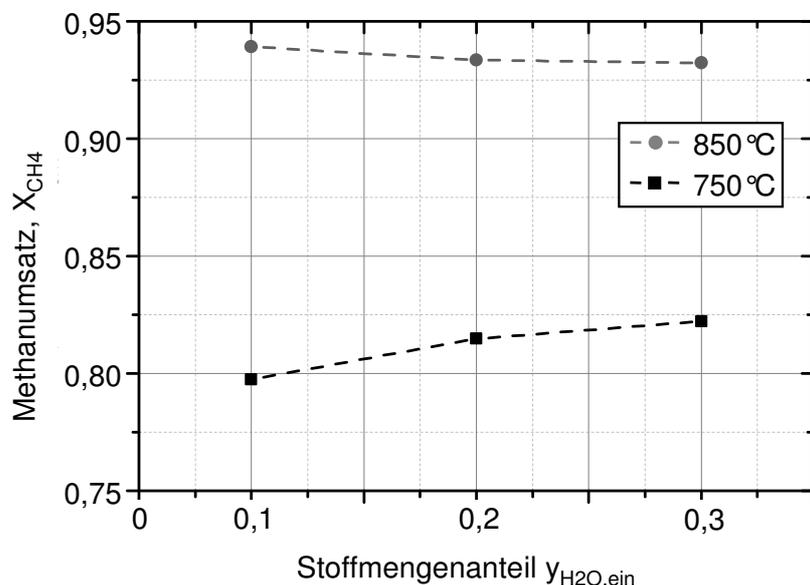


Abbildung 6.31 Methanumsatz am Anodengasaustritt in Abhängigkeit des Wasserdampfeintrittsstoffmengenanteils bei $y_{CH_4,ein} = 0,1$, $y_{CO_2,ein} = 0,1$, $y_{CO,ein} = 0,15$, $y_{H_2,ein} = 0,17$, Rest: N_2 für 2 Temperaturen, $v_{ein} = 1,08$ m/s, $\tau = 37$ ms

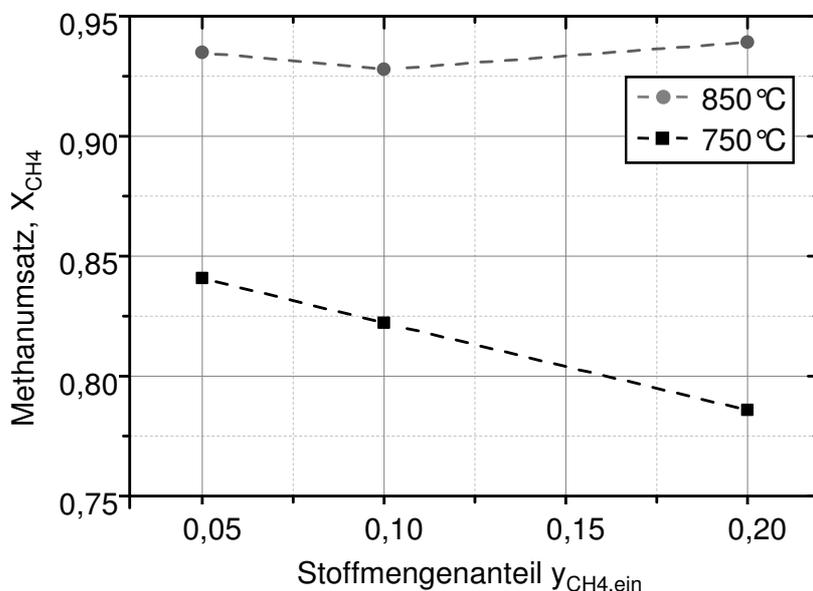


Abbildung 6.32 Methanumsatz am Anodengasaustritt in Abhängigkeit des Methaneintrittsstoffmengenanteils bei $y_{H_2O,ein} = 0,3$, $y_{CO_2,ein} = 0,1$, $y_{CO,ein} = 0,15$, $y_{H_2,ein} = 0,17$, Rest: N_2 für 2 Temperaturen, $v_{ein} = 1,08$ m/s, $\tau = 37$ ms

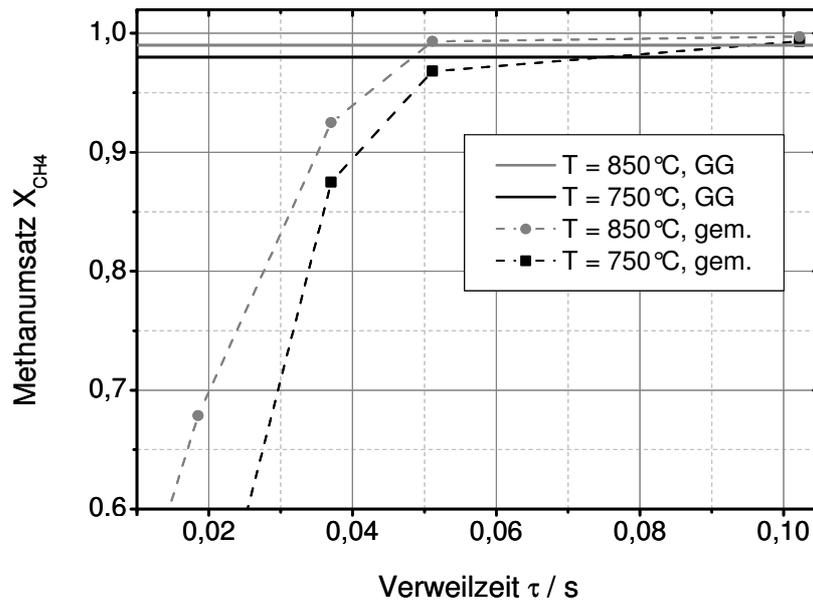


Abbildung 6.33 Methanumsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit mit $y_{\text{H}_2\text{O,ein}} = 0,3$, $y_{\text{CH}_4,\text{ein}}=0,1$, $y_{\text{CO}_2,\text{ein}}=0,1$, $y_{\text{CO,ein}} = 0,15$, $y_{\text{H}_2,\text{ein}}=0,17$, Rest: N_2 für 2 Temperaturen

6.3.3 Ermittlung einer Kinetik für die Leitkomponente Methan

Anhand der oben beschriebenen Messungen wurde mit Hilfe des isothermen Einzelzellmodells (s. Kap 5.1) eine Kinetik für die Methanumsetzung ermittelt. Für die oberflächenbezogene Reaktionsrate q_r wurde der folgende Ansatz gewählt:

$$q_r = k p_{\text{CH}_4,s}^n p_{\text{H}_2\text{O},s}^m \cdot \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2,s}^3 \cdot p_{\text{CO},s}}{K_{ref} \cdot p_{\text{H}_2\text{O},s} \cdot p_{\text{CH}_4,s}} \right) \quad (6.1)$$

mit

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (6.2)$$

K_{ref} bezeichnet die Gleichgewichtskonstante der Reformierungsreaktion, für die sich aus der Thermodynamik der folgende Ansatz ergibt:

$$K_{ref} = 1 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-223 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right) \quad (6.3)$$

Diese Gleichung wurde durch einen fit an die mit dem Prozesssimulationsprogramm Aspen Plus[®] ermittelten Daten erhalten.

Die Werte für k_0 , E_A , n und m wurden bestimmt durch Anpassen der simulierten Werte an die Messergebnisse unter Minimierung der Summe der Fehlerquadrate [125]. Dabei wurde zunächst die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für jede Temperatur ermittelt und anschließend die Werte für k_0 und E_A durch einen fit von Gl (6.2) an die erhaltenen Werte von k bestimmt. In Abbildung 6.34 sind die Werte für die erhaltene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k aufgetragen. Tabelle 6.3 enthält die Werte für die Parameter k_0 , E_A , n und m . Dabei ist k_0 auf die gesamte Anodenoberfläche bezogen.

Tabelle 6.3 Werte der Parameter k_0 , E_a , n und m

| Temperatur /°C | $k_0 / (\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}))$ | $E_A /$ (kJ/mol) | n | m |
|----------------|---|---------------------|-----|-----|
| 600 - 750 | 856 | 61 | 1 | 0 |
| 750 - 850 | 22 | 30 | 1 | 0 |

Die Kurve in Abbildung 6.34 zeigt einen Knick bei $T = 750$ °C, was zu einer niedrigeren scheinbaren Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von 750 bis 850°C im Vergleich zur Aktivierungsenergie im Bereich von 600-750°C führt. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten können durch eine Diffusionslimitierung im porösen Substrat begründet sein, die in Kap 6.6.2 behandelt werden. Daher wurde für die Ermittlung der Kinetik der gesamte Temperaturbereich in zwei Bereiche für $T=600$ bis 750°C und für $T=750$ bis 850°C aufgeteilt.

Die größte Abweichung für die aus den Messwerten erhaltene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und für die simulierte tritt bei $T = 675$ °C auf. Die relative Abweichung beträgt bei dieser Temperatur 24%. der Grund hierfür liegt zum einen an Sauerstoff, der über Undichtigkeiten an die Anode gelangt und zusätzliches Methan oxidiert. Bei dieser Temperatur sind die Stoffmengenanteile von CH_4 am Anodengasaustritt in den Messungen kleiner als 0,1%. Bei diesen geringen Methangehalten machen sich auch kleine Sauerstoffanteile von $y_{\text{O}_2}=0,1\%$ relativ stark bemerkbar, durch die neben H_2 und CO auch das Methan zusätzlich oxidiert wird. Des Weiteren liegen hier die Eintrittsstoffmengenanteile von Methan nahe an den

Gleichgewichtswerten (vgl. Kap.3.1.2, Abbildung 3.6.), so dass sich unter diesen Bedingungen zusätzlich auch der Fehler in der Berechnung der Gleichgewichtskonstante am stärksten bemerkbar macht (vgl. Kap 6.6.2). Aus diesen Gründen wurde der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei $T=675^\circ\text{C}$ nicht in den fit der Aktivierungsenergie E_A und des präexponentiellen Faktors k_0 mit einbezogen.

Abbildung 6.35 zeigt die mit dem isothermen Modell simulierten Werte für den Methanumsatz im Vergleich zu den gemessenen bei $T = 600^\circ\text{C}$. Bei dieser Temperatur kann eine gute Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Werten erzielt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes ist in Abbildung 6.36 dargestellt. Es zeigt sich, dass für $y_{\text{CH}_4,\text{ein}} = 0,1\%$ der gemessene Methanumsatz bei $T = 686^\circ\text{C}$ zu null wird. Für das thermodynamische Gleichgewicht wird der gleiche Wert für den Umsatz bei $T = 695^\circ\text{C}$ erhalten. Die Ursache für das Auftreten dieser Differenz wird in Kapitel 6.6.2 diskutiert. Für $y_{\text{CH}_4,\text{ein}} = 1\%$ verschiebt sich der gemessene Wert der Temperatur bei $X_{\text{CH}_4}=0$ zu $T_{\text{Grenz}}=625^\circ\text{C}$. Der Gleichgewichtswert wird unter diesen Bedingungen für $X_{\text{CH}_4}=0$ bei $T = 612^\circ\text{C}$ erreicht. Da ohne Berücksichtigung der am stärksten fehlerbehafteten Werte bei den Temperaturen 700 und 675°C die mittlere Abweichung für die von 600 bis 850°C simulierten Werte 7 % beträgt, kann die Temperaturabhängigkeit jedoch mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden.

Bis jetzt wurden in der Simulation nur die Methanumsätze am Zellaustritt betrachtet. Die Abhängigkeit von der Verweilzeit kann zum einen über den Ort der Messstelle (1-4cm) und über eine Variation der Strömungsgeschwindigkeit (0,39...1,56 m/s) ermittelt werden. Die Verweilzeit berechnet sich dabei zu

$$\tau = \frac{x}{\bar{v}(x)} \quad (6.4)$$

Mit der über x gemittelten Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}(x)$. Die gleichzeitige Auftragung über der Temperatur gelingt über die Einführung der Damköhler-Zahl Da_I [126]:

$$Da_1 = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2,0}^3 \cdot P_{CO,0}}{P_{H_2O,0} \cdot P_{CH_4,0}}\right) \cdot \tau \cdot R \cdot T}{K_{ref} \cdot h_K \cdot p} \quad (6.5)$$

Abbildung 6.37 zeigt, dass die simulierten Werte gut die Messwerte über einen weiten Temperaturbereich wiedergeben können. Dabei ist die Damköhlerzahl bei niedrigen Temperaturen ($T < 700^\circ\text{C}$) teilweise negativ, da hier die Reaktion in Richtung der Edukte CH_4 und H_2O abläuft. Die höheren positiven Werte ergeben sich bei höheren Verweilzeiten und höheren Temperaturen. Unter diesen Bedingungen wird das Methan annähernd vollständig ($X_{\text{CH}_4} = 99\%$) umgesetzt. Die Trends können qualitativ und quantitativ durch das Modell gut wiedergegeben werden. Die genauere Fehlerbetrachtung wird in Kap. 6.6.2 durchgeführt.

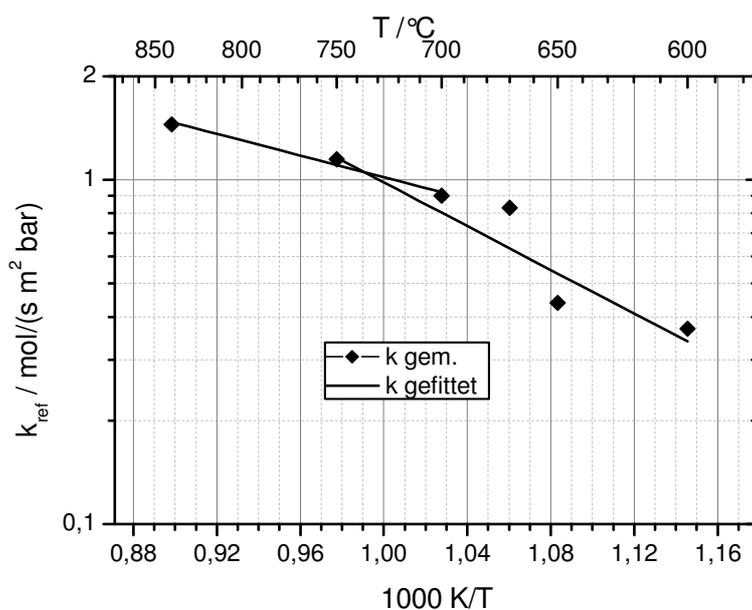


Abbildung 6.34 Arrhenius-Darstellung der Reaktionskonstante k für die Reformierungsreaktion. Die Symbols kennzeichnen die Messwerte, die Linien die gefitteten Werte

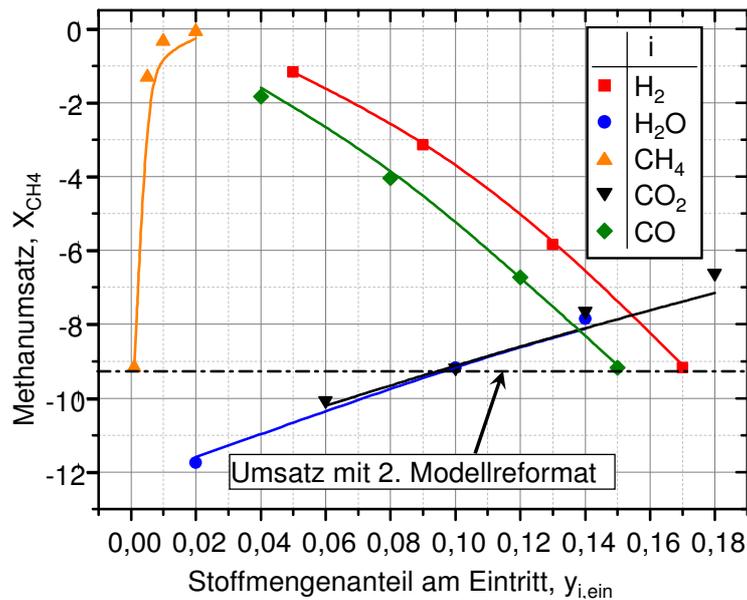


Abbildung 6.35 Methanumsatz am Anodengasaustritt einer Zelle mit 16cm^2 Elektrodenfläche bei $T = 600^\circ\text{C}$. Bei der Variation der jeweiligen Komponente wurden die Stoffmengenanteile der anderen Komponenten entsprechend der Zusammensetzung $y_{CH_4} = 0,001$, $y_{H_2O} = 0,1$, $y_{CO_2} = 0,1$, $y_{CO} = 0,15$, $y_{H_2} = 0,17$ konstant gehalten, die Differenz wurde durch den Stickstoffanteil ausgeglichen, $v_{ein} = 1,08\text{ m/s}$, $\tau = 37\text{ ms}$. Die Symbole kennzeichnen Messwerte, die Linien simulierte Werte

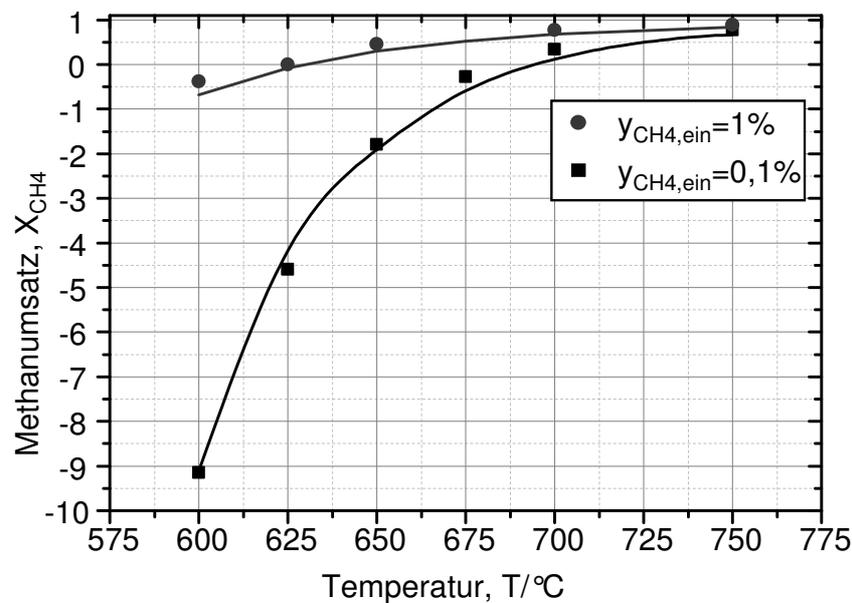


Abbildung 6.36 Methanumsatz am Anodengasaustritt einer Zelle mit 16 cm^2 Elektrodenfläche als Funktion der Temperatur. mit $y_{H_2O} = 0,06$, $y_{CO_2} = 0,1$, $y_{CO} = 0,15$, $y_{H_2} = 0,17$, Rest N_2 , $v_{ein} = 1,08\text{ m/s}$, $\tau = 37\text{ ms}$. Die Symbole kennzeichnen Messwerte, die Linien simulierte Werte

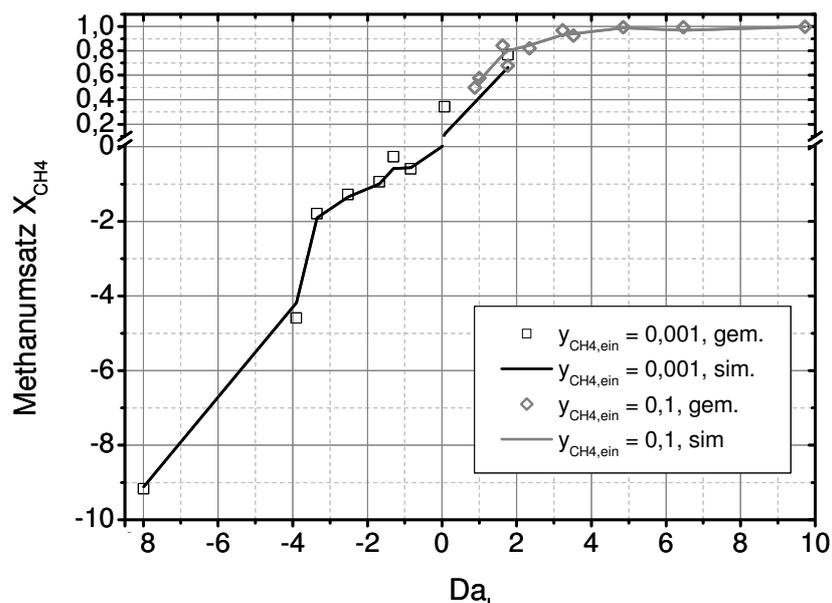


Abbildung 6.37 Methanumsatz als Funktion der Damköhlerzahl Da_1 . Vergleich der simulierten Werte mit den Messwerten. $T=600-850^\circ\text{C}$, mit $y_{H_2O,ein} = 0.06$, $y_{CO_2,ein}=0.1$, $y_{CO,ein} = 0.15$, $y_{H_2,ein}=0.17$, Rest: N_2 , $v_{ein} = 1,08$ m/s, $l_{Anode} = 40$ mm, $v = 0,39 \dots 1,56$ m/s, $x = 1 \dots 4$ cm Die Symbole kennzeichnen Messwerte, die Linien simulierte Werte

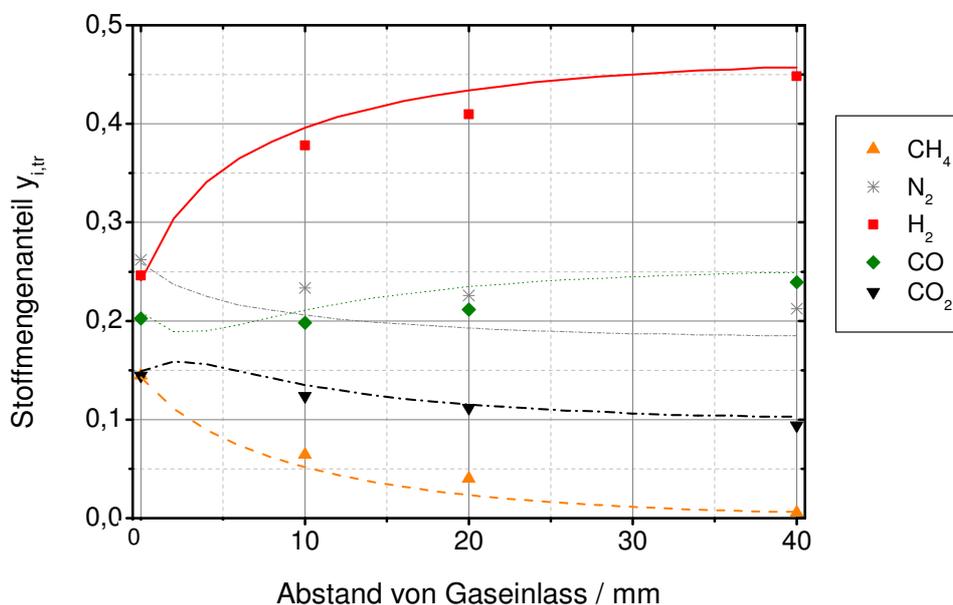


Abbildung 6.38 Stoffmengenanteile im trockenen Gas in Abhängigkeit des Ortes, $T=850^\circ\text{C}$, $y_{H_2O,ein}=0,3$, $y_{CH_4,ein} = 0,1$, $y_{CO,ein}=0,15$, $y_{H_2,ein}=0,17$, $y_{CO_2,ein}=0,1$, Rest: N_2

Bei $T = 650 \dots 850^\circ\text{C}$ wurde für CH_4 gezeigt, dass der entlang der Zelle gemessene Methanumsatz in den Simulationsrechnungen gut wiedergegeben werden kann. Bezüglich der Gaszusammensetzung stellt sich für die Simulation die Frage, ob diese durch die Kinetik und die Annahme, dass die Shift-Reaktion sich im Gleichgewicht befindet, ausreichend genau rechnerisch dargestellt werden kann. Abbildung 6.38 zeigt den Vergleich für $T=850^\circ\text{C}$.

Das Minimum bzw. Maximum im ersten cm für CO bzw. CO_2 tritt durch die schnelle shift-Reaktion auf. Der N_2 -Anteil nimmt entlang der Zelle ab, da sich durch die Zunahme in der Stoffmenge durch die Reformierungsreaktion ein Verdünnungseffekt ergibt.

Es zeigt sich hier, dass die gemessenen N_2 -Werte generell um bis zu 3,2%-Punkte höher liegen, als die simulierten. Dies liegt an Stickstoff, der durch Undichtigkeiten von der Kathode, die in den Messungen mit N_2 gespült wurde, an die Anode gelangte. Die in Kapitel 6.6.2 durchgeführte Fehlerrechnung zeigt, dass bis zu 3%-Punkte N_2 an die Anode gelangen können. Die verbleibenden 0,2% N_2 liegen im Bereich des Messfehlers. Durch diesen Verdünnungseffekt liegen die Konzentrationen der meisten anderen Komponenten unter den simulierten Werten. Die maximale Abweichung liegt unter Berücksichtigung des Verdünnungseffektes bei der Komponente CO bei 8%. Dies liegt im Rahmen des Messfehler von $\pm 6\%$ und den zusätzlichen 7% Fitfehler für den Methanumsatz unter diesen Bedingungen. Somit zeigt sich, dass die Gaszusammensetzung sowohl bei 600°C , als auch bei 850°C mit einer für die Berechnung der elektrochemischen Leistung ausreichenden Genauigkeit wiedergegeben werden kann (s. Kap. 6.6.1 zur Fehlerbetrachtung)

6.4 Validierung des elektrochemischen Modells

Zur Validierung des in Kap. 5.1 beschriebenen elektrochemischen Modells wurden mit dem isothermen Zellmodell U/I-Kennlinien simuliert und mit den in Kap. 6.1 experimentell ermittelten verglichen. Abbildung 6.39 zeigt den Vergleich bei $T = 850^\circ\text{C}$. Hier ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Werten über einen weiten Bereich der Stromdichte von bis zu $j = 2 \text{ A/cm}^2$. Bei $T = 750^\circ\text{C}$ zeigt sich in Abbildung 6.40, dass die größte Abweichung der elektrischen Leistung mit 10% bei $O/C=1,24$ liegt. Dieser Wert liegt jedoch noch im Bereich des Messfehlers, der eine Spanne von bis zu 12% umfassen kann [40]. Bei den anderen Kennlinien liegt die Abweichung deutlich unter diesem Wert. Daher ist die Differenz tolerierbar. Den Vergleich der Kennlinien für unterschiedliche Tempe-

raturen zeigt Abbildung 6.41. Hier zeigt sich, dass alle simulierten Kennlinien innerhalb des Schwankungsbereichs von 12% für die Messungen liegen und somit eine gute Übereinstimmung der Simulation mit der Messung vorliegt. Daher kann das Modell mit den in Tabelle 5.2 verwendeten Parametern für weitere Simulationen verwendet werden.

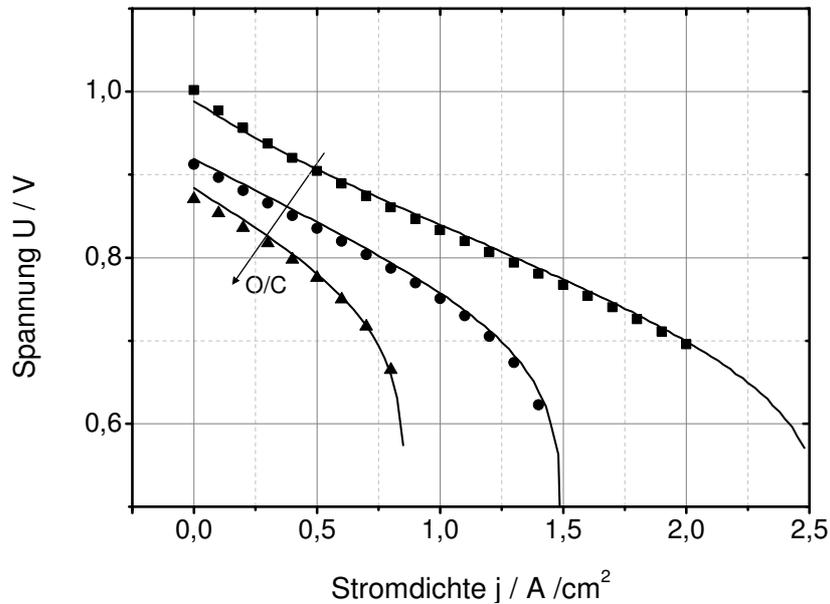


Abbildung 6.39 Vergleich der simulierten (Linien) mit den gemessenen (Symbole) U/I-Kennlinien bei $T=850^{\circ}C$ für $O/C=1,24; 1,91$ und $2,25$, $A_Z = 1cm^2$, $v\Phi_{Anode} = 188 ml/min$ ml/min , $y_{N_2,ein} = 52\%$. $y_{H_2,ein}$, $y_{CO,ein}$, $y_{CO_2,ein}$, $y_{H_2O,ein}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung

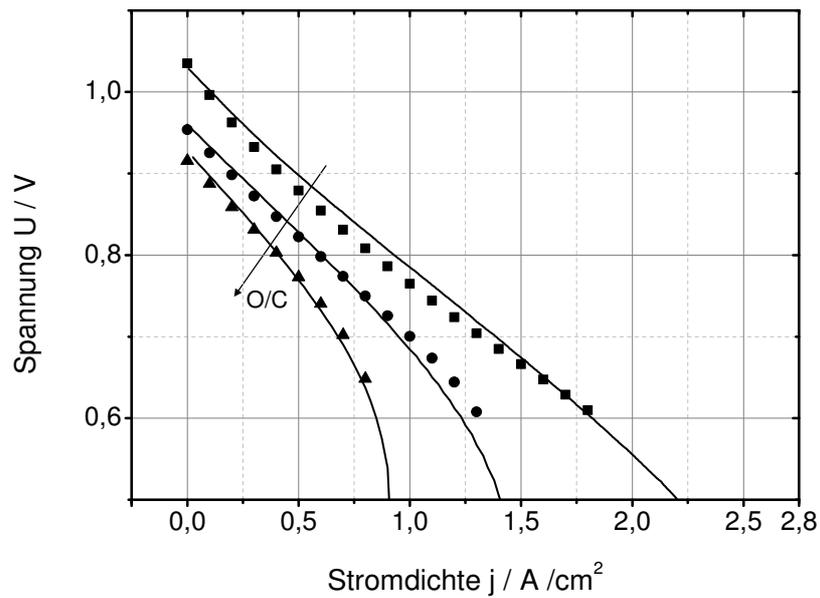


Abbildung 6.40 Vergleich der simulierten (Linien) mit den gemessenen (Symbole) U/I-Kennlinien bei $T = 750^{\circ}\text{C}$ für $O/C=1,24$; $1,91$ und $2,25$, $A_Z = 1\text{cm}^2$, $v_{\Phi_{Anode}}^0 = 188\text{ ml/min}$ ml/min, $y_{N_2,ein} = 52\%$. $y_{H_2,ein}$, $y_{CO,ein}$, $y_{CO_2,ein}$, $y_{H_2O,ein}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung

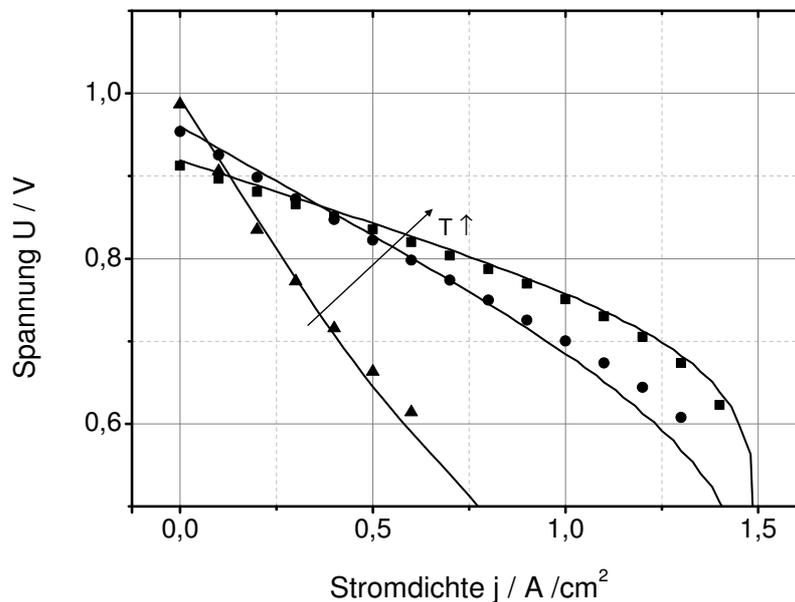


Abbildung 6.41 Vergleich der simulierten (Linien) mit den gemessenen (Symbole) Kennlinien bei $O/C=1,91$ für $T = 650$, 750 und 850°C , $A_Z = 1\text{cm}^2$, $v_{\Phi_{Anode}}^0 = 188\text{ ml/min}$ ml/min, $y_{N_2,ein} = 52\%$. $y_{H_2,ein}$, $y_{CO,ein}$, $y_{CO_2,ein}$, $y_{H_2O,ein}$ entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung

6.5 Modellierung eines APU-Stacks

In diesem Kapitel wird der Betrieb eines Stackes für ein APU-System mit Diesel-Reformat simuliert. Dabei wird das in Kap. 5.2 beschriebene Stack-Modell verwendet. Es werden die Gaszusammensetzung, die Stromdichte, die Temperaturen des Brenngases, der Kathodenluft und des Feststoffes sowie der elektrische Wirkungsgrad, die mittlere Stromdichte und die Brenngasausnutzung für verschiedene Betriebspunkte berechnet und weiteres Optimierungspotential bezüglich des elektrischen Wirkungsgrades abgeleitet.

Es soll die vorgegebene elektrische Stackleistung von $P_{el} = 3 \text{ kW}$ im Betrieb mit idealem Diesel-Reformat erreicht werden. Um zu ermitteln, welche Brennstoffleistung am Stackeintritt benötigt wird, um diesen Wert zu erreichen, wurde zunächst eine Variation der Brennstoffleistung $^H\Phi_{ref}$ des Reformates durchgeführt (s. Abbildung 6.42). Da im Stack Temperaturen von $T \geq 650^\circ\text{C}$ auftreten, wurde für diese Simulationen das O/C-Verhältnis zu $O/C=1,74$ gesetzt, um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten (vgl. Kapitel 6.2.3 und 6.2.6). In den Simulationen wurde, wenn nicht anders erwähnt, der Luftstrom kathodenseitig so eingestellt, dass die Feststofftemperatur zur Vermeidung der Korrosion des Interkonnektors bei höheren Temperaturen den Wert von $T_{s,aus}=850^\circ\text{C}$ nicht übersteigt. In Abbildung 6.42 ergibt sich ein Anstieg der mittleren Stromdichte j mit steigender Brennstoffleistung, die Brenngasausnutzung verhält sich gegenläufig, da der Anstieg der Stromdichte nicht proportional zur eingesetzten Brennstoffleistung des Reformates ist und somit der höhere Reformatfluß nicht durch den höheren Strom kompensiert wird. Aus diesem Grund sinkt der Stack-Wirkungsgrad mit steigender Eingangsleistung des Reformates. Die 3 kW elektrische Leistung können nach den Simulationen bei einer Brennstoffleistung von 9 kW erreicht werden. Unter diesen Bedingungen liegt die Brenngasausnutzung bei $U_f=66\%$ und somit ist der Stackwirkungsgrad relativ niedrig ($\eta_{el}=35\%$). Eine Verringerung des O/C-Verhältnisses könnte zu einer geringfügigen Erhöhung des Wirkungsgrades führen (Abbildung 6.43). Allerdings ist hier der Spielraum aufgrund der Koksbildung nur begrenzt (Die thermodynamische Kohlenstoffbildungsgrenze bei $T=650^\circ\text{C}$ liegt bei $O/C=1,68$). Zur Erhöhung des Stackwirkungsgrades sollte die Brenngasausnutzung auf Werte von bis zu 80% erhöht werden. Dieser Wert wird annähernd mit $U_f=78\%$ bei einer Brennstoffleistung von 7 kW erreicht. Unter diesen Bedingungen nehmen

die Stoffmengenanteile von CO und H₂ annähernd linear über der Zelllänge ab (s. Abbildung 6.44). Da die Abnahme des Kohlenstoffmonoxidanteils von der Wassergas-Shift-Reaktion begrenzt wird, nimmt dieser langsamer ab als der Wasserstoffanteil.

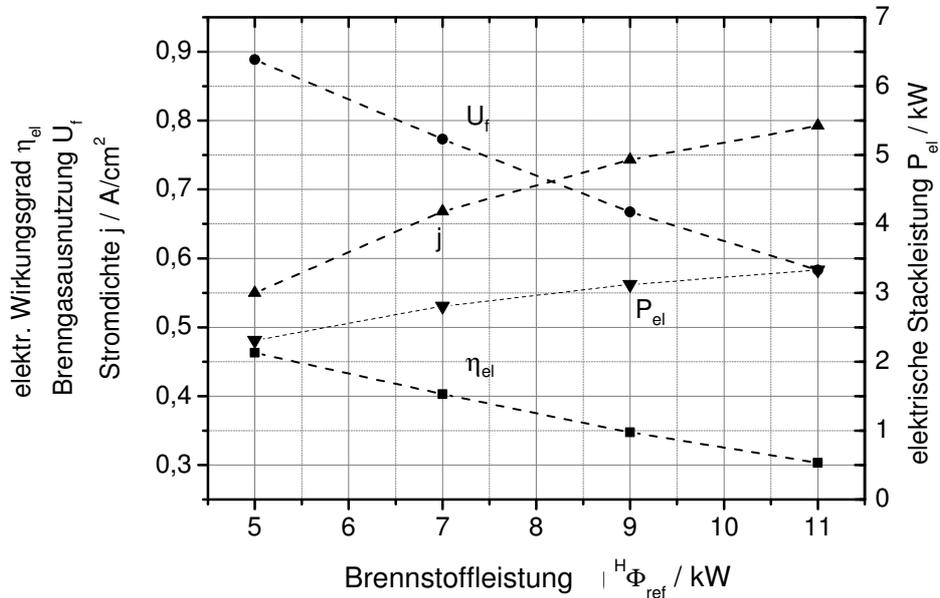


Abbildung 6.42 elektrischer Wirkungsgrad η_{el} , Brenngasausnutzung U_f und Stromdichte j bei $O/C = 1,76$, übrige Parameter wie in Tabelle 5.5, $T_{s,aus} = 850^\circ\text{C}$

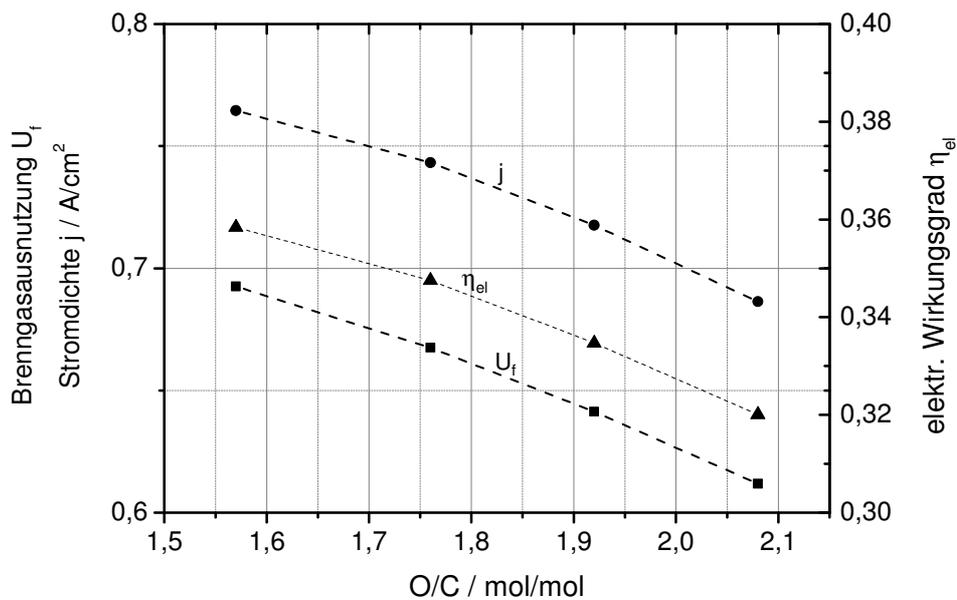


Abbildung 6.43 elektrischer Wirkungsgrad η_{el} , Brenngasausnutzung U_f und Stromdichte j bei $^H\Phi_{ref} = 9 \text{ kW}$, übrige Parameter wie in Tabelle 5.5, $T_{s,aus} = 850^\circ\text{C}$

Der Methananteil nimmt zunächst im ersten Zellviertel zu und erreicht einen Maximalwert von $y_{\text{CH}_4}=0,09\%$, der durch das Gleichgewicht der Methanisierungsreaktion bestimmt wird. Aufgrund der entlang des Stacks in Strömungsrichtung ansteigenden Temperatur (s. Abbildung 6.45) und des zunehmenden H_2O -Anteils verschiebt sich das Gleichgewicht der Reformierungsreaktion in Strömungsrichtung zunehmend in Richtung von CO und H_2 , so dass das Methan im weiteren Verlauf wieder umgesetzt wird. Der Maximalwert für Methan ist in diesen Simulationen gering, würde die Eintrittstemperatur des Stacks allerdings weiter auf $T = 600^\circ\text{C}$ gesenkt werden, so könnten auch Maximalwerte von über 1% erreicht werden (vgl. Kap. 6.3.1)

In Abbildung 6.45 zeigt sich, dass die Gastemperaturen sich sehr schnell der Feststofftemperatur annähern. Die Stromdicht steigt zunächst aufgrund des Temperaturanstieges entlang der Strömungsrichtung an, bevor sie ein Maximum durchläuft und aufgrund der sinkenden Nernstspannung im weiteren Verlauf abnimmt. Die Nernstspannung nimmt aufgrund der Brennstoffabreicherung entlang des Gaskanals und aufgrund der Diffusionslimitierung für die Diffusion durch das Substrat ab. Würde der Diffusionswiderstand der Zelle weiter gesenkt werden, so könnte das Maximum in der lokalen Stromdichte weiter zum Stackaustritt verschoben und somit eine höhere mittlere Stromdichte erreicht werden.

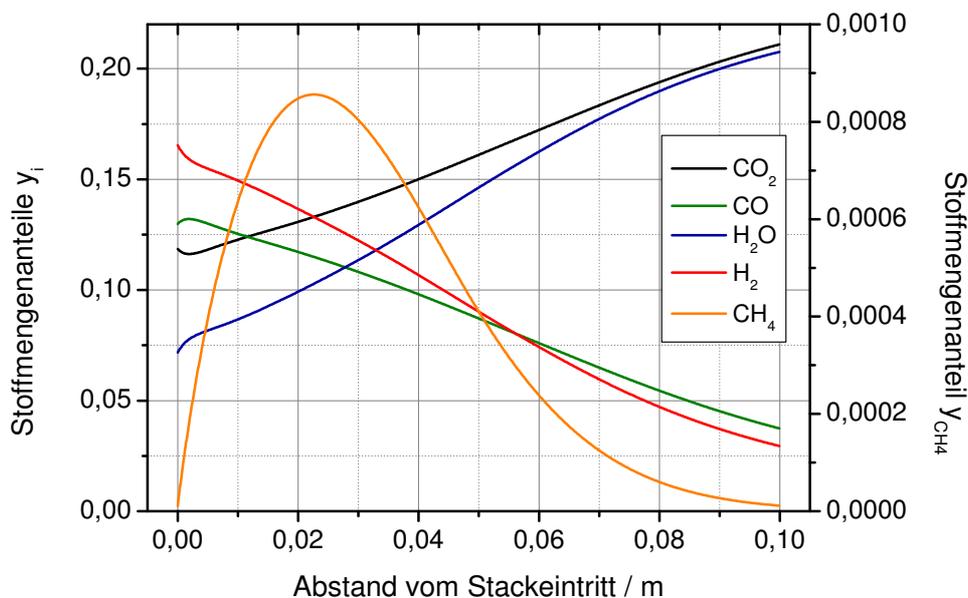


Abbildung 6.44 Verteilung der Stoffmengenanteile entlang des Anodengaskanals für Betrieb mit Diesel-Reformat bei einer Brennstoffleistung von $^H\Phi_{\text{ref}}=7 \text{ kW}$, $\text{O/C}=1,76$, übrige Parameter wie in Tabelle 5.5

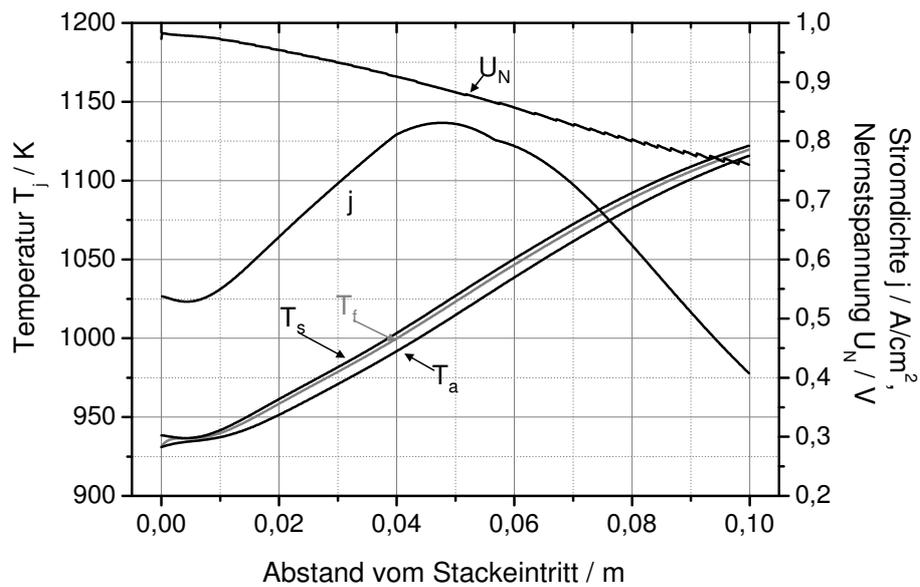


Abbildung 6.45 Temperatur- und Stromdichteverteilung im Stack-Betrieb mit Diesel-Reformat bei $^H\Phi_{\text{ref}}=7$ kW, $O/C=1,74$

Da die in den vorhergehenden Simulationen zur Erzielung einer elektrischen Bruttoleistung von $P_{el}=3$ kW ermittelte Brennstoffleistung relativ hoch ($^H\Phi_{\text{ref}} = 9$ kW) ist und dabei nur elektrische Stackwirkungsgrade von $\eta_{el} = 35\%$ erzielt werden können, sollen weitere Maßnahmen untersucht werden, durch die die 3 kW Stackleistung auch bei niedrigerer Brennstoffleistung und somit höherem elektrischem Stackwirkungsgrad erreicht werden können. Dabei können die Anodensubstratdicke d_A , der Anodenporendurchmesser r , der effektive Diffusionsparameter Ψ durch Erhöhung der Porosität und der ohmsche Widerstand, insbesondere durch eine dichtere CGO-Zwischenschicht, optimiert werden. Abbildung 6.46 zeigt die Auswirkung der Variation dieser Parameter auf die normierte Stromdichte bei $^H\Phi_{\text{ref}}=7$ kW. Dabei zeigt sich, dass eine Verringerung der Substratdicke und eine Verringerung des ohmschen Widerstandes die größten Effekte haben, wogegen ein Erhöhung des Anodensubstratporendurchmessers nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Stromdichte von $\Delta j < 3\%$ führt.

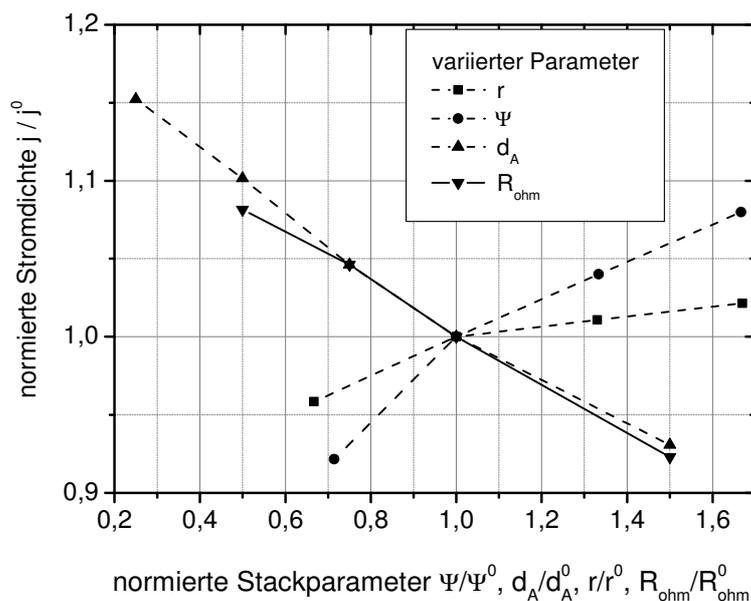


Abbildung 6.46 Optimierung des Stackbetriebs bei einer Brennstoffleistung von $H\Phi_{ref} = 7$ kW, $O/C=1,74$, nicht variierte Parameter wie in Tabelle 5.5, $\lambda_{stack} = konst = 4,8$

Wird davon ausgegangen, dass die Substratdicke auf $d_A=250\mu\text{m}$ und der ohmsche Widerstand auf die Hälfte des aktuellen Wertes reduziert werden und gleichzeitig die Porosität von 30 auf 40% erhöht und damit auch der Diffusionsparameter Ψ um 30% erhöht werden können, so kann in den Simulationsrechnungen bei $H\Phi_{ref} = 7$ kW eine elektrische Leistung von $P_{el} = 3,3$ kW bei einem elektrischen Wirkungsgrad von $\eta_{el} = 48\%$ erreicht werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass unter diesen Bedingungen die Brenngasausnutzung am Stack-Austritt auf $U_f = 90\%$ steigen und so der H_2 -Stoffmengenanteil am Stack-Austritt auf Werte von $y_{\text{H}_2,aus} < 1\%$ sinken würde. Die Auswirkungen auf die Stabilität des SOFC-Betriebs unter diesen Bedingungen sind dabei noch nicht bekannt und müssten in weiterführenden Messungen ermittelt werden.

6.6 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

6.6.1 Fehlerbetrachtung

Undichtigkeiten im Messaufbau

Durch Undichtigkeiten kann Sauerstoff in den Anodenzulauf gelangen und mit Wasserstoff zu Wasserdampf reagieren. Dies ändert die Gaszusammensetzung. Ein weiteres Problem stellen Undichtigkeiten im kalten Bereich der Anlage dar. Hierdurch kommt es zu einer Verdünnung der Gase und zu einer Verfälschung der Werte.

Die Dichtigkeit wird bei einem Wasserstoffvolumenstrom von 500 ml/min bei Betriebstemperatur durch Messung der Volumenanteile an Stickstoff und Sauerstoff am Anodengasaustritt mit dem GC überprüft. Man kann davon ausgehen, dass der Stickstoff aus der Luft durch Undichtigkeiten in den Anodenraum gelangt. Weiterhin ist davon auszugehen, dass der Sauerstoff, der aus der Luft im heißen Bereich des Ofens stammt, sofort mit Wasserstoff zu Wasserdampf abreagiert. Der von dem GC gemessene Sauerstoff kann deshalb nur aus Undichtigkeiten im kalten Bereich der Anlage (vom Austritt der Messkapillaren bis zum GC, einschließlich Kühlfalle) stammen. Geht man von einem Sauerstoff/Stickstoff Verhältnis der Luft von 1 zu 3,7 aus, kann man die gesamte eingetragene Sauerstoffmenge durch Teilen des Stickstoffanteils durch 3,7 berechnen. Durch anschließende Subtraktion der im kalten Bereich ermittelten Sauerstoffmenge schließt man dann auf die des heißen Bereichs. Bei Spülung der Kathodenseite mit Luft wurden bei $T_{zelle} = 800^{\circ}\text{C}$ am Anodenaustritt der maximale N_2 -Gehalt zu 3% und der O_2 -Gehalt zu 0,1% ermittelt. Somit gelangen 0,8%-Punkte Sauerstoff an die Anode, wovon 0,7%-Punkte mit Wasserstoff im heißen Bereich abreagieren. Messungen bei Raumtemperatur und Spülung der Kathodenseite mit Stickstoff ergaben einen O_2 -Gehalt von 0,2%. Davon kommen, wie oben ermittelt wurde, 0,1%-Punkte aus dem Bereich außerhalb des Ofens. Folglich gelangen bei Spülung der Kathodenseite mit Stickstoff nur noch 0,1%-Punkte an Sauerstoff aus dem Ofen in den Anodengasraum.

Berechnung des Messfehlers

Mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetztes soll der Fehler für die Kohlenstoffausbeute berechnet werden. Allgemein lässt sich der Fehler δy folgendermaßen berechnen [127]:

$$\delta y^2 = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \delta x_i \right]^2 \quad (6.6)$$

Mit den in Tabelle 6.4 aufgeführten maximalen relativen Fehlern die bei der Vergasung auftreten, lässt sich die Fehler der Kohlenstoffausbeute bestimmen.

Tabelle 6.4: relative Fehler für die Berechnung des Fehlers der Kohlenstoffausbeute

| | Volumenstrom- änderung des MFC | Volumenstrom- zunahme durch Undichtigkeiten | ABB-Werte \check{Y}_C | Schwankung von Y_C $t_{\text{Betrieb}} = 30$ min | Schwankung von Y_C $t_{\text{Betrieb}} = 120$ min |
|-------------------------------|--------------------------------------|---|----------------------------|---|--|
| Maximaler relativer Fehler | 2% | 3% | 2% | 15% | 2% |

Der Gesamtanteil an Kohlenstoff zu einem Zeitpunkt berechnet sich zu:

$$y_C(t) = y_{CO}(t) + y_{CO_2}(t) + y_{CH_4}(t) \quad (6.7)$$

Die integrierte Fläche bei der Vergasung aus dem Kohlenstoffgesamtanteil ergibt:

$$\check{Y}_C = \int_{t=0}^{t=t_{\text{Vergasung}}} y_C(t) dt \quad (6.8)$$

Die Ausbeute lässt sich über die Formel

$$Y_C = \frac{{}^N\Phi_{Verg}}{{}^N\Phi_{Betrieb} \cdot t_{Betrieb}} \check{Y}_C \quad (6.9)$$

berechnen.

Aus den einzelnen relativen Fehlern berechnet sich der relative Fehler der Kohlenstoffausbeute für den Betrieb bei $T = 650^\circ\text{C}$ mit idealem Reformat bei $t_{Betrieb} = 30$ min zu:

$$\frac{\Delta Y_C}{Y_C} = \frac{1}{Y_C \cdot t_{Betrieb}} \sqrt{\left(\frac{{}^N\Phi_{Verg}}{{}^N\Phi_{Betrieb}} \Delta \check{Y}_{C,\max}\right)^2 + \left(\frac{\check{Y}_C}{{}^N\Phi_{Betrieb}} \Delta {}^N\Phi_{Verg}\right)^2 + \left(-\frac{{}^N\Phi_{Verg} \check{Y}_C}{{}^N\Phi_{Betrieb}^2} \Delta {}^N\Phi_{Betrieb}\right)^2} = 7,3\% \quad (6.10)$$

bestimmen. Dieser Wert weicht von der Schwankung, die sich über 5 Zellmessungen ergab, von 15% ab. Dies zeigt, dass zusätzlich zu den quantifizierten Fehlern weitere, nicht quantifizierbare Fehler, wie der Einfluss der Mikrostruktur und Toleranzen in den Zellabmessungen hinzukommen. Da der relative Fehler der Kohlenstoffausbeute antiproportional zur Betriebsdauer $t_{Betrieb}$ verläuft, nimmt dieser für $t_{Betrieb} = 120$ min einen deutlich kleineren Wert von $\Delta Y_C/Y_C = 1,8\%$ und für $t_{Betrieb} = 360$ min einen Wert von $\Delta Y_C/Y_C = 0,6\%$ an.

Der Fehler des Methanumsatzes lässt sich wie folgt berechnen:

Tabelle 6.5: relative Fehler für die Berechnung des Fehlers des Methanumsatzes

| | Volumenstrom- änderung des MFC | Fehler GC | Volumenstrom- änderung durch Undichtigkeiten am Ausgang | Maximale Schwankung von y_{CH_4} |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------|--|--|
| Maximaler relativer Fehler | 2% | 2% | 3% | 6% |

Es gilt:

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{y_{CH_4} \cdot {}^N\Phi_{tr,aus}}{{}^N\Phi_{CH_4,ein}} \quad (6.11)$$

Der relative Fehler lautet:

$$\frac{\Delta X_{CH_4}}{X_{CH_4}} = \frac{1}{X_{CH_4}} \sqrt{\left(\frac{{}^N\Phi_{tr,aus}}{{}^N\Phi_{CH_4,ein}} \Delta y_{CH_4}\right)^2 + \left(\frac{y_{CH_4}}{{}^N\Phi_{CH_4,ein}} \Delta {}^N\Phi_{tr,aus}\right)^2 + \left(-\frac{y_{CH_4} {}^N\Phi_{tr,aus}}{{}^N\Phi_{CH_4,ein}^2} \Delta {}^N\Phi_{CH_4,ein}\right)^2} \quad (6.12)$$

Nach dieser Gleichung ist somit der relative Fehler am größten für große Verhältnisse von y_{CH_4} zu ${}^N\Phi_{CH_4,ein}$, also niedrige Methaneintrittsstoffmengenströme und für niedrige Umsätze. Daher wurde der Fehler für den kleinsten eingestellten Methaneintrittsstoffmengenanteil von 0,1% ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Tabelle 6.6: relative Fehler des Umsatzes mit dem 2. synthetischen Modellreformat.

| | 700 °C | 600 °C | 750 °C |
|------------------------------------|--------|--------|--------|
| $\frac{\Delta X_{CH_4}}{X_{CH_4}}$ | 0,11 | 0,057 | 0,018 |

Es zeigt sich, dass der Fehler bei 700°C am größten ist, da unter diesen Bedingungen der Umsatz am geringsten ($X_{CH_4}=34\%$) ist. Somit sind die Messwerte bei niedrigen (da unter diesen Bedingungen der Umsatz im negativen betragsmäßig steigt) und höheren Temperaturen als 700°C mit dem geringsten Fehler behaftet.

Die Abweichung des simulierten vom gemessenen Fehler, die 64% beträgt, kann aber durch den Messfehler alleine nicht erklärt werden. Hierzu wird eine Betrachtung des Fehlers in den Simulationen weiter unten durchgeführt.

Abweichung der gemessenen Temperatur von der wahren Zelltemperatur

Die Abweichung der gemessenen Temperatur von der wahren Zelltemperatur wurde für die in dieser Arbeit verwendeten Messaufbauten von Heneka durch Modellrechnungen ermittelt [128]. Dabei wurden die Strahlung von der Zelle zum Housing und Wärmeleitung durch Zelle und Housing zum Thermoelement berücksichtigt. Konvektion wurde aufgrund der geringen Gasströme ($\dot{V}\Phi < 2$ l/min) vernachlässigt. Aus diesem Modell ergibt sich bei einer Wandlungsstromdichte (von chemischer Enthalpie in thermische Enthalpie) von $\dot{H}q = 7$ kW/m² (diese entspricht der Wandlungsleistung bei $y_{\text{CH}_4,\text{ein}} = 0,1$, $\dot{V}\Phi^0 = 750$ ml/min und $X_{\text{CH}_4} = 100\%$) für ein 3 mm von der Zelle entferntes Thermoelement eine Abweichung in der vom Thermoelement gemessenen Temperatur zu der Zelltemperatur von $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. Bei $y_{\text{CH}_4,\text{ein}} \leq 1\%$ liegt die maximale Abweichung bei $\Delta T \leq 2^\circ\text{C}$

Fehler in den Simulationen

Die über alle simulierten Werte arithmetisch gemittelte Abweichung des Methanumsatzes von den experimentellen Werten liegt bei $\Delta X_{\text{CH}_4} = 15\%$. Weiter oben wurde gezeigt, dass in Extremfällen bis zu 11% Messfehler auftreten können (s.o.). Bei $T = 700^\circ\text{C}$ liegt mit dem 2. synthetischen Modellreformat die maximale Abweichung des simulierten Methanumsatzes vom Messwert jedoch bei $\Delta X_{\text{CH}_4} = 64\%$. Unter diesen Bedingungen ist der absolute Umsatz bis zum Gleichgewicht relativ gering, so dass der Fehler in der Berechnung der GG-Konstante der Reformierungsreaktion nach Gleichung (6.3) sich am stärksten bemerkbar macht. Diese berechnet sich aus der freien Enthalpie nach der Gleichung

$$K_{ref} = e^{\left(\frac{\Delta G_{ref}^0}{RT}\right)} \quad (6.13)$$

Dabei ergibt sich ΔG_{ref} temperaturabhängig aus der Gleichung

$$\Delta G_{ref}^0 = \Delta H^0(T) - T \cdot \Delta S^0(T) = \Delta H^0(T^0) + \overline{\Delta c_p}(T - T^0) - T \cdot \left(\Delta S^0(T^0) + \overline{\Delta c_p} \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) \right) \quad (6.14)$$

$\overline{\Delta c_p}$ ist die über den Temperaturbereich von T^0 bis T gemittelte Änderung der Wärmekapazität des Gemisches durch die Reformierungsreaktion. Der Fehler dieser Größe kann somit auch zu einem Fehler in der Gleichgewichtskonstanten führen. Nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet sich der aus dem Fehler für $\overline{\Delta c_p}$ ergebende Fehler in der freien Reaktionsenthalpie über:

$$\Delta(\Delta G_{ref}^0) = \left(T - T^0 - T \cdot \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) \right) \cdot \Delta(\overline{\Delta c_p}) \quad (6.15)$$

Dieser Fehler pflanzt sich über Gleichung (6.16) auch bis zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_{ref} fort:

$$\frac{\Delta K_{ref}}{K_{ref}} = -\frac{1}{RT} \frac{e^{\left(\frac{\Delta G_{ref}^0}{RT}\right)}}{K_{ref}} \cdot \Delta(\Delta G_{ref}^0) = -\frac{1}{RT} \cdot \Delta(\Delta G_{ref}^0) \quad (6.16)$$

Die Auswirkung auf den Umsatz kann unter Annahme von plug flow für die Reaktion erster Ordnung in Methan berechnet werden:

$$X_{CH_4} = \left(1 - \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3}{K_{ref} \cdot y_{CH_4, ein} \cdot y_{H_2O}} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{k_{ref} \cdot \tau}{h \cdot c}\right) \right) \quad (6.17)$$

Dabei können in erster Näherung die Stoffmengenanteile von H_2O , CO und H_2 konstant gesetzt werden, da die absolut umgesetzte Methanmenge beim 2. synthetischen Modellreformat vernachlässigbar gegenüber den Konzentrationen dieser Komponenten ist

Für den relativen Fehler des simulierten Methanumsatzes aus dem relativen Fehler der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich:

$$\frac{\Delta X_{CH_4}}{X_{CH_4}} = \left(\frac{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3}{K_{ref}^2 \cdot y_{CH_4, ein} \cdot y_{H_2O}} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{k_{ref} \cdot \tau}{h \cdot c}\right) \right) \cdot \Delta K_{ref} \quad (6.18)$$

Hier soll davon ausgegangen werden, dass die Abweichung in der Änderung der Wärmekapazität in der Reaktion $\overline{\Delta c_p} = 1 \text{ J/molK}$ (dies entspricht einem Fehler von ca. 3%) beträgt. In Tabelle 6.7 sind die Ergebnisse dieser Rechnung aufgeführt.

Tabelle 6.7 Ergebnisse der Fehlerrechnung für den Einfluss der Reaktionswärmekapazität auf den Fehler des simulierten Methanumsatzes

| T / K | $\Delta\Delta c_p /$ $J/(mol K)$ | $\Delta\Delta G /$ J / mol | $\Delta K_{ref} / K_{ref}$ | $k_{ref} /$ $mol/(s m^3 bar)$ | K_{ref} | X_{CH_4} | $\Delta X_{CH_4} / X_{CH_4}$ |
|---------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------|------------|------------------------------|
| 873 | 1 | -363,34 | 0,050 | 235,10 | 0,53 | -9,77 | 0,052 |
| 898 | 1 | -390,56 | 0,052 | 263,78 | 1,24 | -4,28 | 0,059 |
| 923 | 1 | -418,48 | 0,055 | 294,11 | 2,81 | -1,77 | 0,072 |
| 948 | 1 | -447,08 | 0,057 | 326,04 | 6,06 | -0,56 | 0,119 |
| 973 | 1 | -476,34 | 0,059 | 359,54 | 12,61 | 0,06 | -0,645 |
| 998 | 1 | -506,24 | 0,061 | 394,54 | 25,29 | 0,38 | -0,051 |
| 1023 | 1 | -536,77 | 0,063 | 430,99 | 49,08 | 0,57 | -0,019 |
| 1048 | 1 | -567,91 | 0,065 | 583,10 | 76,70 | 0,72 | -0,012 |
| 1073 | 1 | -599,64 | 0,067 | 684,58 | 139,24 | 0,82 | -0,006 |
| 1098 | 1 | -631,96 | 0,069 | 797,86 | 246,00 | 0,89 | -0,003 |
| 1123 | 1 | -664,85 | 0,071 | 923,58 | 423,76 | 0,93 | -0,002 |
| 1148 | 1 | -698,29 | 0,073 | 1062,31 | 712,87 | 0,96 | -0,001 |
| 1173 | 1 | -732,28 | 0,075 | 1214,61 | 1172,93 | 0,98 | -0,001 |
| 1198 | 1 | -766,80 | 0,077 | 1381,01 | 1890,19 | 0,99 | 0,000 |

Für kleine Umsätze ergibt sich hierbei der größte Fehler, der nach dieser Rechnung bei 700°C schlagartig auf 64% ansteigen kann. Die Rechnung zeigt somit, dass der größte Teil

der Abweichung der simulierten von den gemessenen Werten für den Methanumsatz (in Abbildung 6.37) auf einen (unvermeidbaren) Fehler in der Berechnung der Gleichgewichtskonstante zurückführbar ist.

Ein weiterer Fehler, der in den Simulationen auftreten kann, ist die Berechnung der Gaszusammensetzung. Die maximale Abweichung der simulierten Stoffmengenanteile von den in Kap 6.4 gemessenen liegt bei 8%. Die Auswirkung dieser Abweichung auf die simulierte (lokale) Stromdichte kann bei konstanter Überspannung über das Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet werden:

$$j \sim j_{0,An} = \left[k_{An,1} \exp\left(-\frac{E_{An,1}}{RT}\right) + k_{An,2} \exp\left(-\frac{E_{An,2}}{RT}\right) \right] (p_{H_2,e})^a (p_{H_2O,e})^b$$

Damit ergibt sich für den relativen Fehler der Stromdichte bei konstanter Überspannung:

$$\frac{\Delta j}{j} = \sqrt{\left(a \cdot \frac{\Delta p_{H_2,e}}{p_{H_2,e}} \right)^2 + \left(b \cdot \frac{\Delta p_{H_2O,e}}{p_{H_2O,e}} \right)^2}$$

Unter der Annahme, dass die Fehler in den Partialdrücken $\frac{\Delta p_{H_2,e}}{p_{H_2,e}} = \frac{\Delta p_{H_2O,e}}{p_{H_2O,e}} < 8\%$ betragen,

ergibt sich mit a und b aus Tabelle 5.2 für den resultierenden Fehler in der elektrischen Stromdichte ein Wert von $\frac{\Delta j}{j} < 2,8\%$

Dieser Fehler liegt im Bereich der Schwankung der bei konstanter Spannung gemessenen Stromdichte von $\Delta j/j \leq \pm 6\%$.

Fehler durch Simulation des adiabaten Stack-Betriebes

Ein weiterer Fehler ergibt sich im stack-Modell durch die Annahme adiabaten Verhaltens am Stackein- und austritt. Dabei wird die Wärmeleitung des Interkonnektorbleches in die Manifolds hinein vernachlässigt. Um eine Aussage über diesen Fehler treffen zu können, müsste ein CFD-Modell erstellt werden, in dem die Manifolds mit berücksichtigt werden.

Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Von Froning et al wird dieser Vergleich jedoch für ein ähnliches adiabates eindimensionales (1D)Modell angestellt [129]. Dabei zeigt sich im Betrieb mit Methanreformat, dass für hohe Brenngasausnutzungen eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse für Temperatur- und Stromdichteverlauf des 1D-Modells mit dem CFD-Modell erzielt werden kann. Für niedrigere Brenngasausnutzungen von 40% ist die Abweichung für die berechnete Leistung maximal, jedoch kleiner als 10%, so dass auch in diesem schlechten Fall von einer guten Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den CFD-Daten ausgegangen werden kann. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass der Fehler in den Stack-Simulationen der vorliegenden Arbeit durch die Vernachlässigung der Wärmeleitung in die Manifolds hinein ebenfalls kleiner als 10% ist.

6.6.2 Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Folgenden sollen zum einen die in den vorhergehenden Kapiteln beobachteten Effekte genauer analysiert werden. Auf der Basis der Untersuchungen werden zum anderen die bezüglich Wirkungsgrad und Degradation optimierten Betriebsbedingungen abgeleitet.

Koksbildung: Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, die momentan als Kraft- oder Treibstoffe am weitesten verbreitet sind, wie Diesel, Benzin, Kerosin, l. Heizöl, Ethanol... besitzen H/C-Verhältnisse zwischen 1,5 und 2. In diesem Bereich tritt Koksbildung thermodynamisch verstärkt auf. Die gemessene Kohlenstoffausbeute ist jedoch deutlich niedriger als die thermodynamische Gleichgewichtsausbeute. Die Gründe für das Abweichen der gemessenen Kohlenstoffausbeute von der Graphit ausbeute, die in den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ermittelt wurde, können in der Modifikation der Kohlenstoffablagerungen liegen, die von der des Graphits abweichen kann. Dies wurde von Rostrup-Nielsen für die Kohlenstoffwhisker gezeigt (s. Kap. 3.2), die eine ungeordnetere Struktur als Graphit besitzen.

Werden die von Rostrup-Nielsen in [69] ermittelten Werte für k und für das chemische Potential μ^* extrapoliert, so kann die Abweichung der Gleichgewichtszusammensetzung für die Boudouard-Reaktion berechnet werden (s. Anhang A.5). Es ergibt sich aus dieser Rechnung eine Abweichung für die Whisker-Ausbeute von der thermodynamischen Graphit-Ausbeute von $\Delta Y_C=0,044$ bei $T = 650^\circ\text{C}$ für das ideale Reformat, bei 700°C verschwindet der Unter-

schied. Somit hat die Modifikation des Kohlenstoffs bei $T = 650^{\circ}\text{C}$ zwar einen erkennbaren Einfluss auf die Koksausbeute, sie ist jedoch nicht alleine für die im Vergleich zur thermodynamischen Graphitausbeute geringere gemessene Kohlenstoffausbeute verantwortlich.

Zusätzlich zu der Modifikation des Kohlenstoffs ergeben sich weitere Gründe für die Abweichung der gemessenen Ausbeute von der Gleichgewichtskohlenstoffausbeute:

- Fehler in der Messung von 7% (s.o.)
- Es liegt eine kinetische Hemmung vor: Laut Snoeck et al. ist die CO-Dissoziation bei der Boudouard-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend und hemmt so die Kohlenstoffbildung [72].

Die Beobachtung, dass bei Anwesenheit von Ethin im Reformat Koksbildung an der Anode auftreten kann, wenn diese auf Basis der Gaszusammensetzung und der Temperatur eigentlich thermodynamisch nicht möglich ist, lässt sich durch die schnellere Zersetzung des Ethins im Vergleich zur Vergasung der Zersetzungsprodukte mit H_2O , CO_2 oder H_2 erklären. Dies deckt sich mit Beobachtungen von Snoeck et al. [72] und Saunders et al. [29], die ebenfalls über Koksbildung aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen für Bedingungen berichten, unter denen Graphitbildung thermodynamisch nicht möglich wäre.

Die in den REM-Analysen nach Betrieb mit Ethin-haltigem Reformat detektierten Kohlenstoffwhisker, der umhüllende Kohlenstoff, und der Kohlenstoff aus der Gasphase wurden auch in in-situ-REM-Analysen bei $T = 870\text{ K}$ von Baker beobachtet [76]. Letzterer wird nach seinen Beobachtungen durch Gasphasenpolymerisation des Ethins gebildet. Baker beobachtete weiterhin, dass der umhüllende Koks und der Gasphasenkoks weniger reaktiv sind als die Kokswisker. Dieser Schluss deckt sich mit den Beschreibungen von Rostrup-Nielsen in [65], der den Kohlenstoffwhiskern eine höhere Reaktivität in Vergasung mit H_2O zuschreibt, als dem umhüllenden Kohlenstoff. Trotz dieser Regenerierbarkeit der Anode vom Whisker-Kohlenstoff, führt dieser zu einer irreversiblen Schädigung der Anode. **Daher muss das Eintreten der Bildung der ersten Kohlenstoffwhisker auf der Zelle vermieden werden.** Die Temperatur ist dabei ein wichtiger Parameter. Sind 0,1vol% Ethin anwesend, so kann mit Diesel-Reformat bei $O/C=1,24$ die Koksbildung erst bei $T \geq 850^{\circ}\text{C}$ vermieden werden. Da im APU-System jedoch Temperaturen v. 650°C auftreten können, muss die Gaszusammensetzung so eingestellt werden, dass bei dieser „worst-case“-Temperatur Koksbildung auf der

Zelle vermieden wird. Daher sollte der Ethin-Gehalt im Reformat weitest gehend reduziert werden. **In der APU, in der das Reformt durch POX von Diesel erzeugt wird, sollte bei einer Eintrittstemperatur von 650°C ein O/C-Verhältnis von $O/C \geq 1,74$ und ein EthinGehalt von $y_{C_2H_2} \leq 100 \text{ ppm}$ eingestellt werden.** Diese Werte wurden für 8h Betrieb auch an einem Teststand, in dem eine SOFC-Einzelzelle mit einem POX-Reformerprototypen gekoppelt wurde, als Grenzbedingungen verifiziert (s. Anhang C.4). Für $y_{C_2H_2} = 1000 \text{ ppm}$ wäre bei der gleichen Temperatur ein O/C-Verhältnis von $O/C > 2,6$ nötig, um Koksbildung zu vermeiden. Dies würde aber den Stackwirkungsgrad negativ beeinflussen (s. Kap. 6.5).

Umsetzung von CH₄:

Da die **Gaszusammensetzung an 5 Punkten entlang einer ASC unter realen stacktypischen Strömungsbedingungen** für mehrere Gaseintrittszusammensetzungen (stationär (methan-reiches Pre-Reformat) und APU mit Diesel-PoX-Reformat), Temperaturen und Volumenströme analysiert wurde, werden in den Messungen Kinetiken ermittelt, die auch im realen Stack-Betrieb anwendbar sind. Eine mögliche auftretende Diffusionslimitierung der Reaktionen im Volumen der Anodenstruktur kann in diesem Aufbau mit berücksichtigt werden.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass sowohl die Reformierung, als auch die Rückreaktion, die Methanisierung, über eine kinetische Globalreaktionsrate für Reaktion 1 an der SOFC-Anode beschrieben werden können. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Rostrup-Nielsen et al. [61], die für die Methanisierung an Ni die gleichen Aktivierungsenergien fanden wie für die Reformierung. Der Einfluss der anderen Komponenten (H₂, CO, und CO₂) auf die Methanumsetzung bzw. Methanisierung wird über die reversible Wassergas-Shift-Reaktion und deren Einfluss auf die GG-Zusammensetzung mit guter Genauigkeit beschrieben.

Die gefundene Reaktionsordnung von $n_{CH_4} = 1$ stimmt mit Literaturwerten überein [48, 65]. Wasserdampf hat dabei keinen Einfluss auf die Kinetik, wohl aber auf die Gleichgewichtslage der Reaktion.

Die im Temperaturbereich von T=600 bis 750°C zu 60 kJ/mol ermittelte Aktivierungsenergie liegt im Bereich von 50 ... 135 kJ/mol, der in der Literatur für Ni-Anoden gefunden wurde [48, 50-53]. Nach Bengaard et al. ist die reversible Chemisorption von CH₄ am Nickel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit eine Aktivierungsenergie von EA = 53 kJ/mol [62].

Der in dieser Arbeit gefundene Wert für die Aktivierungsenergie ist somit nur leicht höher als dieser Wert für die Chemisorption. Diese Tatsache und die gefundene Reaktionsordnung von $n_{\text{CH}_4}=1$ führen zu dem Schluss, dass die reversible Chemisorption von Methan sowohl für die Reformierung, als auch für die Methanisierung an der in dieser Arbeit untersuchten Anode geschwindigkeitsbestimmend ist. Darüber hinaus wurden Aktivierungsenergien für den Bereich $T = 750\text{-}850^\circ\text{C}$ ermittelt. Unter diesen Bedingungen beträgt $EA = 30 \text{ kJ/mol}$ für beide Reaktionsrichtungen. Ein Grund für diesen niedrigen Wert kann in einer Diffusionslimitierung liegen.

Der Einfluss der Diffusion kann durch das Weisz-Prater-Kriterium abgeschätzt werden:

$$\frac{d \cdot r_{\text{observed}} \cdot (n+1)}{D_{\text{eff}} \cdot c_{i,0}} < 0.15 \quad (6.19)$$

Wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann Porendiffusion vernachlässigt werden. Es werden Werte zwischen 0.01 im Temperaturbereich bis 750°C und Werte bis 1 im Temperaturbereich oberhalb von 750°C erhalten. Besonders bei Temperaturen oberhalb von 750°C wird somit die Aktivierungsenergie durch Diffusion herabgesetzt.

Die genauen Gründe für die Abweichung der simulierten von den gefitteten Werten bei der Ermittlung der Kinetik für die Reformierungsreaktion werden in Kap 6.6.1 diskutiert. Es ergibt sich ein Messfehler von kleiner als 11% für den Methanumsatz. Der Fehler in der Berechnung der GG-Konstanten kann bei bis zu 7% liegen. Nach der Fehlerabschätzung in Kap. 6.6.1 führt dies zu einer maximalen Abweichung von bis zu 63% für die simulierten von den gemessenen Werte des Methanumsatzes. Diese Ergebnisse können sehr gut die hohe Abweichung für die Bedingungen erklären, bei denen sich der Umsatz dem Gleichgewichtsumsatz annähert.

Elektrochemische Leistungsfähigkeit:

Die mit der FZJ ASC isotherm für $T = 750^\circ\text{C}$ und $U = 0,7 \text{ V}$ erzielbare Leistungsdichte von $p=700 \text{ mW/cm}^2$ bei einem mittlerem O/C-Verhältnis von $O/C=1,91$ liegt über dem für den Stack geforderten Wert von $p = 500 \text{ W/cm}^2$. Allerdings zeigt sich bei einem Vergleich des

Reformatbetriebes mit dem H₂-Betrieb, dass mit Reformat insbesondere bei höheren Stromdichten und höheren Temperaturen ($T > 750^{\circ}\text{C}$) die Leistung deutlich niedriger ist, als im H₂-Betrieb. Hierfür sind vor allem die Diffusion von CO und für hohe Brenngasausnutzungen ($U_f > 40\%$) auch das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion verantwortlich, das eine vollständige Umwandlung von CO und H₂O zu CO₂ und H₂ begrenzt. Daher besteht für den Reformatbetrieb weiteres Optimierungspotential der Zellen, bei denen der Diffusionswiderstand durch eine Verringerung der Substratdicke und auch durch eine Erhöhung der Porosität erhöht werden könnte (s.u.).

Elektrochemisches Modell:

Der Vergleich der Simulationsergebnissen mit Messungen, die an Einzelzellen durchgeführt wurden, liefert eine sehr gute Übereinstimmung von beiden Werten, so dass das Modell als validiert angesehen werden kann.

Bei der Simulation des adiabten Stack-Betriebes zeigt sich, dass die Haupteinflussgröße auf den Wirkungsgrad die Brennstoffleistung ist. Der Wirkungsgrad sinkt mit steigender Leistung, da auch die Brenngasausnutzung abnimmt. Daher sollte der Reformatfluss immer an die angeforderte elektrische Leistung angepasst werden. Für die untersuchten Bedingungen (60 Zellen, $U_{\text{Stack}} = 42\text{V}$) ergab sich die geforderte Leistung von $P_{\text{el}} = 3\text{ kW}$ bei einer Brennstoffleistung von ${}^{\text{H}}\Phi_{\text{ref}} = 9\text{ kW}$. Dabei betrug aber der elektrische Wirkungsgrad nur $\eta_{\text{el}} = 35\%$, so dass weiterer Optimierungsbedarf bei den Zellen besteht.

Ableitung Optimierungspotential

Die Simulationsrechnungen zeigen, dass eine deutlich Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades auf $\eta_{\text{el}} = 48\%$ bei einer Brenngasausnutzung von $U_f = 90\%$ möglich wäre.

Dass die optimierten Parameterwerte für das Anodensubstrat (eine Substratdicke von 250 μm und eine Porosität von 40%) und für den ohmschen Widerstand (eine Halbierung des aktuellen Wertes) technisch realisierbar sind, wurde anhand von Einzelzellmessungen in [130] und [40] bewiesen. Es muss aber in weiteren Messungen geklärt werden, ob bei der Brenngasaus-

nutzung von $U_f = 90\%$ ein stabiler Langzeitbetrieb möglich ist, oder ob aufgrund des niedrigen H_2 -Gehalts von $y_{H_2} < 1\%$ unter diesen Bedingungen eine Oxidation des Nickels auftritt, die zu einer Schädigung der Anodenmikrostruktur führen kann.

Das in dieser Arbeit ermittelte Mindest-O/C-Verhältnis von $O/C=1,74$, dass zur Gewährleistung eines stabilen Zellbetriebes benötigt wird, liegt oberhalb der thermodynamischen Grenze für Graphitbildung von $O/C=1,68$ bei $T = 650^\circ\text{C}$. Eine Absenkung des O/C-Verhältnisses auf diesen Wert wäre möglich, wenn eine Eindiffusion von Kohlenstoff in das Ni verhindert wird. Dies kann erreicht werden z.B. durch eine Erhöhung der Adsorptionsrate von H_2O durch Zugabe von Erdalkalimetalloxiden [65, 82], durch eine Verminderung der Koksbildungsrate durch Zugabe von Ceroxid [82], oder durch einen Ersatz des Nickels, z B. durch keramische Elektronenleiter oder Ni/Cr-Legierungen [131].

7 Zusammenfassung

Die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC eignet sich wegen Ihrer Fähigkeit, zusätzlich zu Wasserstoff auch Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe umsetzen zu können, für den Einsatz in kompakten Stromversorgungs- (APU-Systemen) auf der Basis flüssiger Kohlenwasserstoffe wie Diesel, Benzin, Ethanol,... Aus diesem Grunde laufen Entwicklungsarbeiten bei Automobilherstellern und -zulieferern zum Einsatz eines Brennstoffzellen-APU-Systems auf Diesel-Basis in PKWS und LKWs. Die technische Reife der Systeme wurde aber noch nicht erreicht. In dieser Arbeit sollten daher Untersuchungen an SOFC-Einzelzellen durchgeführt werden, durch die ein stabiler und effizienter Betrieb der SOFC unter APU-Systembedingungen möglich wird.

Hierzu wurden in Messungen Betriebspunkte identifiziert, an denen die Zelle ohne verstärkte Degradation der elektrischen Leistung durch Koksbildung mit einem synthetischen Modellreformat betrieben werden kann. Des Weiteren wurden Untersuchungen zur erzielbaren Leistungsdichte und zur Optimierung des elektrischen Stackwirkungsgrades durchgeführt. Hierzu wurden Modelle erstellt, mit denen der Kohlenwasserstoffumsatz und der Konzentrationsverlauf der Gase in der Anode wiedergegeben und die zu erwartende Stack-Leistung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und der Zellausführung berechnet werden können. So konnten in Simulationsrechnungen die reaktionstechnisch relevanten Betriebsbedingungen ermittelt werden, unter denen ein möglichst effizienter Langzeitbetrieb der SOFC bei Einsatz von Reformat aus der katalytischen partiellen Oxidation von Diesel möglich ist. Die Parameter für die Modellierung wurden aus Messungen an anodengestützten Einzelzellen des Forschungszentrums Jülich gewonnen. In den Messungen wurde die Temperatur von 600 bis 850 °C variiert. Parameterstudien bezüglich Leistungsfähigkeit, Koksausbeute, Stabilität und Methanumsetzung wurden unter Variation der Volumenanteile der Komponenten H₂ (4...40%), CO (4...22%), CO₂ (4...30%), H₂O (0...30%) und der Verweilzeit ($\tau = 9..55$ ms)) durchgeführt.

In den aufgeführten Untersuchungen wurden im Besonderen die folgenden Erkenntnisse gewonnen:

Koksbildung tritt im untersuchten Bereich thermodynamisch verstärkt bei niedrigeren Temperaturen (für $T < 705^\circ\text{C}$ bei $O/C = 1,24$, $H/C = 1,84$), niedrigen O/C -Verhältnissen ($O/C < 1,65$ bei 650°C) und mittleren H/C -Verhältnissen ($0,5 < H/C < 3$ für $T = 650^\circ\text{C}$ und $O/C = 1,5 \dots 1,8$) auf. In diesen Bereich fallen u. a. Diesel, Benzin, Kerosin, l. Heizöl, Ethanol...). In den Messungen wurde unterhalb der thermodynamischen Rußbildungsgrenze in der Regel Koksbildung auf der Zelle beobachtet. Ethin wurde in dieser Arbeit als Leitkomponente für die Koksbildung verwendet, da es laut Literatur den aufkohlungsfreudigsten Kohlenwasserstoff darstellt, der in Dieselreformat enthalten sein kann. Trotz Koksbildung trat bei 650°C über 50h Betrieb in idealem (kohlenwasserstofffreiem) Modellreformat keine elektrochemische Degradation auf, während bei Zugabe von bis zu 0,1vol% Ethin die Leistungsfähigkeit der Zelle innerhalb weniger Stunden (8h) um 20 mV abnahm. Dabei wurde eine irreversible Schädigung der Anodenstruktur beobachtet. Verantwortlich hierfür sind bereits in der Reformierungsliteratur bekannte Kohlenstoffäden (Whisker), die Teile des Nickels aus der Mikrostruktur herausbrechen. Im Betrieb mit idealem (CO-haltigem) Reformat ohne Ethin wurden zwar auch Kohlenstoffäden mit Ni-Partikeln an der Spitze gebildet. Diese wachsen jedoch langsamer als im Betrieb mit Ethin-haltigem Reformat. Daher sind sowohl die Zerstörung, als auch die elektrochemische Degradation in KW-freiem Reformat geringer als in Ethinhaltigem Reformat. **Diese Ergebnisse zeigen, dass Kohlenstoffbildung auf jeden Fall vermieden werden muss, da sonst das Whisker-Wachstum die Mikrostruktur der Anode stark schädigen kann.** Die Temperatur ist dabei ein wichtiger Parameter, da die Kohlenstoffsausbeute mit steigender Temperatur abnimmt. Sind 0,1vol% Ethin anwesend, so kann mit Diesel-Reformat bei $O/C = 1,24$ die Koksbildung erst bei $T \geq 850^\circ\text{C}$ vermieden werden. Da Ethin die Komponente ist, die die Kohlenstoffsausbeute am stärksten beeinflusst, sollte der Ethin-Gehalt im Reformat weitest gehend reduziert werden. Auf Basis der Untersuchungen mit synthetischem Modellreformat konnten so Betriebsbedingungen abgeleitet werden, unter denen eine SOFC-Einzelzelle in Kopplung mit einem halbtechnischen CPOX-Reaktor über 3 Betriebsphasen unter APU-Bedingungen betrieben wurde. **So konnte festgestellt werden, dass bei einer Eintrittstemperatur von 650°C ein stabiler Betrieb über 150h bei $O/C \geq 1,74$ und $y_{\text{C}_2\text{H}_2} \leq 100\text{ppm}$ erreicht werden kann.**

In den Untersuchungen der Kohlenwasserstoffumsetzung wurde Methan als Modellkohlenwasserstoff verwendet, da es den stabilsten Kohlenwasserstoff im Reformat darstellt. Zur Ermittlung der für die Modellierung benötigten Reaktionskinetik der internen Reformierung von Methan wurde die Gaszusammensetzung an 5 Punkten entlang einer ASC unter realen stacktypischen Strömungsbedingungen für mehrere Gaseintrittszusammensetzungen (Methanreiches Pre-Reformat mit $y_{CH_4} = 10...20\%$) und Diesel-POX-Reformat mit $y_{CH_4} = 0,1...2\%$, $y_{H_2} = 4...17\%$, $y_{CO} = 4...22\%$, $y_{CO_2} = 4...30\%$ und $y_{H_2O} = 0...30\%$), Temperaturen ($T = 600, 650, \dots, 850^\circ\text{C}$) und Verweilzeiten ($\tau = 0,009...0,055$ s) analysiert. Eine mögliche auftretende Diffusionslimitierung der Reaktionen im Volumen der Anodenstruktur (Dicke des Anodensubstrates: 1 mm, Porosität: 30%) kann in diesem Aufbau mit berücksichtigt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei höheren Temperaturen von $T > 675^\circ\text{C}$ und höherem CH_4 -Gehalt ($y_{CH_4} > 1\%$) Methan entlang der Zelle reformiert wurde, während bei niedrigeren Temperaturen Methan entlang der Zelle gebildet wurde. In beiden Fällen wurden am Zellaustritt Gaszusammensetzungen nahe der GG-Zusammensetzung gemessen. Damit zeigt sich, dass die Anode auch die Rückreaktion der Reformierung, die Methanisierung, gut katalysieren kann.

Mit Hilfe des in der Arbeit erstellten reaktionstechnischen Modells konnte durch fit der Kinetikparameter an die Messwerte eine Formalkinetik ermittelt werden, die sowohl für die Reformierung, als auch für die Methanisierung gültig ist. Die Aktivierungsenergien wurden für den Temperaturbereich von $T = 600$ bis 750°C zu 60 kJ/mol für Reformierung und Methanisierung bestimmt. Diese liegt im Bereich der effektiven Aktivierungsenergien von $50...135$ kJ/mol, der in der Literatur gefunden wurde. Darüber hinaus wurden Aktivierungsenergien für den Bereich $T = 750-850^\circ\text{C}$ ermittelt. Unter diesen Bedingungen beträgt die Aktivierungsenergie $EA = 30$ kJ/mol für beide Reaktionsrichtungen. Die Abschätzung über das Weisz-Prater-Kriterium hat gezeigt, dass hier Porendiffusion einen großen Einfluss hat. Die Reaktionsordnung für Methan wurde zu $n_{CH_4} = 1$ bestimmt. Für Wasserdampf ergab sich keine direkte Abhängigkeit der Kinetik vom Wasserdampfgehalt (folglich ist die Reaktionsordnung $n_{H_2O} = 0$). Allerdings werden die Gleichgewichtslage und somit auch der maximal erreichbare Umsatz durch den Wasserdampfgehalt beeinflusst. Mit dem erstellten reaktionstechnischen Modell wurden die Konzentrationen entlang der Anode berechnet. Durch einen Vergleich der Simulationswerte mit Messergebnissen konnte das Modell validiert werden.

Die experimentelle Untersuchung der elektrischen Leistung der Zellen zeigte, dass die verwendeten Zellen bereits bei 615°C eine Leistung von 150 mW/cm² liefern, die 30% der geforderten mittleren Leistung bei 750°C entspricht und somit als Starttemperatur ausreichend ist. Allerdings ergibt sich im Betrieb mit Dieselreformat insbesondere bei höheren Stromdichten und höheren Temperaturen eine deutlich niedrigere Leistung als im H₂-Betrieb. Hierfür ist vor allem die langsame Diffusion von CO und CO₂ verantwortlich.

In dem erstellten mathematischen Modell zur Berechnung der lokalen Stromdichte aus der Zellspannung einer Einzelzelle wird davon ausgegangen, dass nur Wasserstoff an der Anodenseite elektrochemisch umgesetzt wird. Das Modell wurde anhand von Messergebnissen, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, validiert. Aus der guten Übereinstimmung der simulierten Werte mit den Messwerten kann geschlossen werden, dass das Kohlenstoffmonoxid nur indirekt zur elektrischen Leistung beiträgt, da es nur in der Shift-Reaktion in Wasserstoff umgewandelt wird, welcher dann in der Anodenfunktionsschicht als einzige Komponente elektrochemisch umgesetzt wird.

Das isotherme Einzelzellmodell wurde zu einem 1D SOFC-Stack-Modell weiterentwickelt, mit dem der Einfluss der Betriebsparameter Gasflüsse und Gaszusammensetzung und der Zellparameter ohmscher Widerstand, Anodensubstratdicke, Porendurchmesser und Porosität des Substrates auf die Leistungsfähigkeit untersucht wurde. Für die simulierten Bedingungen (60 Zeller mit 42 V Stackspannung und 100 cm² Zellfläche) ergab sich für die heutige Zellgeneration des Forschungszentrums Jülich (ASC mit 1 mm dickem Anodensubstrat, siebgedruckter CGO Zwischenschicht und LSCF-Kathode) ein elektrischer Wirkungsgrad von $\eta_{el} = 35\%$ bei einer Stackleistung von $P_{el} = 3,1$ kW. Es wurde weiterhin in Simulationsrechnungen gezeigt, dass dieser durch Optimierung der Zellgrößen Anodensubstratdicke, Porosität und ohmscher Widerstand auf $\eta_{el} = 48\%$ erhöht werden kann.

Die Arbeit zeigt, dass ein stabiler Betrieb mit einem Synthesegas aus der katalytischen partiellen Oxiadation von Diesel ohne Degradation durch Koksbildung auf der Brennstoffzelle bei $T \geq 650^\circ\text{C}$ möglich ist. Hierzu müssen jedoch stark zur Aufkohlung neigende Kohlenwasserstoffe wie Ethin auf Volumenanteile von kleiner als 100 ppm reduziert und bei 650°C das molare O/C-Verhältniss auf Werte von $O/C > 1,74$ erhöht werden. Unter isothermen Bedingungen kann bei der mittleren Betriebstemperatur von 750°C eine Leistungsdichte von 700

mW/cm² erreicht werden. Eine Verringerung des O/C-Verhältnisses wäre aus Effizienzgründen anzustreben. Dies könnte erfolgen durch Verwendung neuer, aufkohlungsresistenter Anodenmaterialien wie keramischen Elektronenleitern, dotiertem Ceroxid oder Ni/Cr-Legierungen. Eine Anhebung der Mindestbetriebstemperatur auf 700°C könnte zu einer weiteren Reduktion des einzustellenden O/C-Verhältnisses führen. Hierzu sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Leistungsdichte konnte in dieser Arbeit mit dem erstellten elektrochemischen Modell mit einer Abweichung von kleiner als 10% zu den Messwerten simuliert werden. Eine höhere Genauigkeit des Modells könnte durch eine genauere Anpassung der Parameter der Butler-Vollmer-Gleichung (a, b und α) an Messwerte für den Reformatbetrieb erreicht werden. Diese könnten aus Impedanzmessungen, in denen die einzelnen Widerstandsanteile voneinander getrennt und quantifiziert werden können, erhalten werden. Durch eine zusätzliche Erweiterung des Modells zu einem 2D-Modell kann aus den Messergebnissen eine intrinsische Reaktionskinetik für die Methanreformierung ermittelt werden, die die Vorgänge direkt auf der Nickel-Oberfläche beschreibt und somit auch für Zellen mit geänderten Ni-Gehalten und geringeren Anodendicken gültig ist.

Aus den Simulationsergebnissen ergibt sich außerdem die Notwendigkeit, die Zellen zu optimieren, um auf der vorhandenen Zellfläche von 100 cm² eine höhere Brenngasausnutzung bei 3 kW elektrischer Leistung und somit auch einen höheren elektrischen Stackwirkungsgrad zu erzielen. Insbesondere die Substratdicke sollte von 1 mm reduziert und der ohmsche Widerstand sollte z.B. durch Aufbringen dichter Diffusionssperrschichten weiter gesenkt werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Leonard Bernstein et al., "Climate change 2007: synthesis report" 4th assessment report of the intergovernmental panel on climate change Intergovernmental panel on climate change, 2007.
- [2] Umweltbundesamt, "Emissionsentwicklung 1990 - 2006, Treibhausgase und klassische Luftschadstoffe, inkl. erweiterte Auswertung und Äquivalentemissionen der Treibhausgase", Umweltbundesamt, <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>, 2008
- [3] A.Heinzel, J.Mathiak, M.Dokupil und J.Roes, Problemstellung, Chancen Und Risiken Von Brennstoffzellen APU's, In Seminarband zum OTTI-Profiforum „Brennstoffzellen -Entwickler und Anwender berichten", Berlin: OTTI Technologie-Kolleg, 2003.
- [4] Kerry-Ann Adamson, "Fuel Cell Today Market Survey: Niche Transport", Fuel cell today, www.fuelcelltoday.com, 2005
- [5] SmartWay Transport Partnership, "What SmartWay Can Do For You: Idling Reduction", United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/smartway/transport/what-smartway/idling-reduction.htm>, 2008
- [6] American Transportation Research Institute, "Compendium of Idling regulations", American Transportation Research Institute, http://atri-online.org/research/idling/atri_idlingcompendium7_11_08.pdf, 2008
- [7] P. Lamp, J. Tachtler, O. Finkenwirth, P. Mukerjee und S. Shaffer, Development of an Auxiliary Power Unit With Solid Oxide Fuel Cells for Automotive Applications, *Fuel Cells*, 3, 3 (2003), S. 1-7

- [8] Bernd Mink, Thermodynamische Analyse eines SOFC-APU Brennstoffzellensystems, Studienarbeit, Engler,Bunte-Institut -Bereich Gas, Erdöl, Kohle, Universität Karlsruhe, 2006.
- [9] Rozumek, Bordstromversorgung mit einer SOFC-APU, Vortrag auf dem APU workshop Erlangen, 26-10-2005
- [10] J. Tachtler, T. Dietsch und G. Götz, "Fuel Cell Auxiliary Power Unit - Innovation for Fuel Cell Auxiliary Power Unit- Innovation for the Electric Supply of Passenger Cars ?"2000-01-0374,Sae Technical Paper Series, 2000.
- [11] R.Menzer und B.Höhlein, Verfahrensanalyse Von Brennstoffzellensystemen Zur Stromerzeugung Für Elektroantrieb in Fahrzeugen Bei Nutzung Unterschiedlicher Kraftstoffe, In Berichte des Forschungszentrums Jülich, Heft 3666, Forschungszentrum Jülich, 1999.
- [12] K.Keegan, M.Khaleel, L.Chick, K.Recknagle, S.Simner und J.Deibler, Analysis of a Planar Solid Oxide Fuel Cell Based Automotive Auxiliary Power Unit, In SAE TECHNICAL PAPER SERIES, Heft 2002-01-0413, Warrendale: SAE, 2002.
- [13] J. Lawrence und M. Boltze, Auxiliary Power Unit Based on a Solid Oxide Fuel Cell and Fuelled With Diesel, *Journal of Power Sources*, 154, 2 (2006), S. 479-488
- [14] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu und M. Muhlner, On-Board Diesel Fuel Processing for an SOFC-APU - Technical Challenges for Catalysis and Reactor Design, *Applied Catalysis B-Environmental*, 70, 1-4 (2007), S. 488-497
- [15] M. Stelter, A. Reinert, B. E. Mai und M. Kuznecov, Engineering Aspects and Hardware Verification of a Volume Producable Solid Oxide Fuel Cell Stack Design for Diesel Auxiliary Power Units, *Journal of Power Sources*, 154, 2 (2006), S. 448-455
- [16] S. C. Singhal und K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, New York: Elsevier Ltd., 2003.

- [17] A. Weber, B. Sauer, A. C. Müller, D. Herbstritt und E. Ivers-Tiffée, Oxidation of H₂, CO and Methane in SOFCs With Ni/YSZ-Cermet Anodes, *Solid State Ionics*, 152 (2002), S. 543-550
- [18] N. Nakagawa, H. Sagara und K. Kato, Catalytic Activity of Ni-YSZ-CeO₂ Anode for the Steam Reforming of Methane in a Direct Internal-Reforming Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 92, 1-2 (2001), S. 88-94
- [19] S. H. Clarke, A. L. Dicks, K. Pointon, T. A. Smith und A. Swann, Catalytic Aspects of the Steam Reforming of Hydrocarbons in Internal Reforming Fuel Cells, *Catalysis Today*, 38, 4 (1997), S. 411-423
- [20] A. L. Dicks, Advances in Catalysts for Internal Reforming in High Temperature Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 71, 1-2 (1998), S. 111-122
- [21] C. M. Finnerty und R. M. Ormerod, Internal Reforming Over Nickel/Zirconia Anodes in SOFCs Operating on Methane: Influence of Anode Formulation, Pre-Treatment and Operating Conditions, *Journal of Power Sources*, 86, 1-2 (2000), S. 390-394
- [22] J. Meusinger, E. Riensche und U. Stimming, Reforming of Natural Gas in Solid Oxide Fuel Cell Systems, *Journal of Power Sources*, 71, 1-2 (1998), S. 315-320
- [23] T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki und M. Aizawa, Study on Steam Reforming of CH₄ and C-2 Hydrocarbons and Carbon Deposition on Ni-YSZ Cermets, *Journal of Power Sources*, 112, 2 (2002), S. 588-595
- [24] T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi und K. Murata, Effect of Precious Metal Addition to Ni-YSZ Cermet on Reforming of CH₄ and Electrochemical Activity As SOFC Anode, *Catalysis Today*, 84, 3-4 (2003), S. 217-222
- [25] D. Fouquet, Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC, Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2005.

- [26] L. Blum, W. A. Meulenber, H. Nabielek und R. Steinberger-Wilckens, Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2, 6 (2005), S. 482-492
- [27] S. C. Singhal, Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications, *Solid State Ionics*, 152 (2002), S. 405-410
- [28] R. Kikuchi und K. Eguchi, Solid Oxide Fuel Cell As a Multi-Fuel Applicable Power Generation Device, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47, 4 (2004), S. 225-238
- [29] G. J. Saunders, J. Preece und K. Kendall, Formulating Liquid Hydrocarbon Fuels for SOFCs, *Journal of Power Sources*, 131, 1-2 (2004), S. 23-26
- [30] Z. L. Zhan und S. A. Barnett, An Octane-Fueled Solid Oxide Fuel Cell, *Science*, 308, 5723 (2005), S. 844-847
- [31] R. J. Gorte, H. Kim und J. M. Vohs, Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon, *Journal of Power Sources*, 106, 1-2 (2002), S. 10-15
- [32] K. Ahmed, J. Gamman und K. Foger, Demonstration of LPG-Fueled Solid Oxide Fuel Cell Systems, *Solid State Ionics*, 152 (2002), S. 485-492
- [33] Zizelmann, Development Update on Delphi's Solid Oxide Fuel Cell System: From Gasoline to Electric Power, In , Seattle, USA: 2003.
- [34] BMW AG, "Beschreibung zum Projekt ENSA", Projektantrag zum BMWA-Projekt ENSA (BMW 0327703), München: BMW AG, 2004.
- [35] R. Reimert und E. Ivers-Tiffée, "Analyse der Gaszusammensetzungen in einem POX-Reformer für SOFC-APU's", Abschlussbericht des FABZ-Projektes 429 77-6, 2005.
- [36] W. Winkler, Thermodynamics, In S. C. Singhal und K. Kendall (Hrsg.), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Oxford: Elsevier, S. 54, 2003.
- [37] A. J. Appleby und F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, New York: VNR, 1989.

- [38] T. Ishihara, N. M. Sammes und O. Yamamoto, Electrolytes, In S. C. Singhal und K. Kendall (Hrsg.), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, New York: Elsevier Ltd., S. 83-117, 2003.
- [39] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida und O. Yamamoto, Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes With Stabilized Zirconia, *Journal of the Electrochemical Society*, 134, 11 (1987), S. 2656-2661
- [40] M. Becker, Parameterstudie Zur Langzeitbeständigkeit Von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC), Aachen: Mainz GmbH, 2006.
- [41] H. P. Buchkremer, U. Diekmann und D. Stöver, Components Manufacturing and Stack Integration of an Anode Supported Planar SOFC System, In B. Thorstensen (Hrsg.) Proceedings of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Band 1, S. 221-228, 1996.
- [42] A. Mai, V. A. C. Haanappel, F. Tietz, I. C. Vinke und D. Stöver, Microstructural and Electrochemical Characterisation of LSCF-Based Cathodes for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, In S. C. Singhal u.a. (Hrsg.) Proceedings of the Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VIII), Band 1, S. 525-532, 2003.
- [43] E. Ivers-Tiffée und A. V. Virkar, Electrode Polarisation, In S. C. Singhal und K. Kendall (Hrsg.), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications, Oxford: Elsevier Ltd, S. 229-260, 2003.
- [44] A. Gubner, T. Nguyen-Xuang, M. Bram, J. Remmel und L. G. J. de Haart, Lightweight Cassette Type SOFC Stacks for Automotive Applications, In Proceedings of the 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, S. B042, 2006.
- [45] Thyssen Krupp VDM, Crofer 22 APU, Werkstoffdatenblatt Nr. 4146, ThyssenKrupp VDM, 2005
- [46] U. A. Anderson und F. Tietz, Interconnects, In S. C. Singhal und K. Kendall (Hrsg.), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications, Oxford: Elsevier, S. 173, 2003.

- [47] L. F. Brown, "A survey of Processes for Producing Hydrogen Fuel from different sources for automotive-propulsion fuel cells", Abschlussbericht des Electrochemical Engine for Automotive Applications Projects, US Department of Energy, 1996.
- [48] E. Achenbach und E. Riensche, Methane / Steam Reforming Kinetics for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources*, 52 (1994), S. 283-288
- [49] M. Mogensen und K. Kammer, Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells, *Annual review of materials research*, 33 (2003), S. 321-331
- [50] A.L. Dicks, K.D. Pointon und A. Siddle, Intrinsic Reaction Kinetics of Methane Steam Reforming on a Ni/Zirconia Anode, *Journal of Power Sources*, 86 (2000), S. 523-530
- [51] I. Drescher, Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung, Dissertation, RWTH Aachen, 1999.
- [52] K. Ahmed und K. Foger, Kinetics of Internal Steam Reforming of Methane on Ni/YSZ-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Catalysis Today*, 63 (2000), S. 479-487
- [53] A.L. Lee und R.F. Zabransky, Internal Reforming Development for Solid Oxide Fuel Cells, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990), S. 766-773
- [54] N. Nakagawa, H. Sagara und K. Kato, Catalytic Activity of Ni-YSZ-CeO₂ Anode for the Steam Reforming of Methane in a Direct Internal-Reforming Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 92, 1-2 (2001), S. 88-94
- [55] Aspen Technology Inc, "homepage Aspen Plus", Aspen Technology Inc, <http://www.aspentech.com/core/aspens-plus.cfm>, 1-6-2009
- [56] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Hoboken: John Wiley & Sons, 1999.
- [57] J. Klose, Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methanisierung von Kohlenmonoxid, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1982.
- [58] A. Schulz, Selektive Methanisierung von CO in Anwesenheit von CO₂ zur Reinigung von Wasserstoff unter den Bedingungen einer PEM-Brennstoffzelle, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2005.

- [59] K. Kaltenmeier, Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO₂-reichen Gasen bei höheren Drücken, Dissertation, Universität karlsruhe, 1988.
- [60] N. Takahashi, Y. Shimazaki, S. Namba und T. Yashima, Kinetic Behavior of Methanation of Carbon Monoxide Over Ni-Y Zeolite, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 118 (1979), S. 221-228
- [61] J. R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen und J. Sehested, High Temperature Methanation Sintering and Structure Sensitivity, *Applied Catalysis A-General*, 330 (2007), S. 134-138
- [62] H. S. Benggaard, J. K. Norskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek und J. R. Rostrup-Nielsen, Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts, *Journal of Catalysis*, 209, 2 (2002), S. 365-384
- [63] C. Y. Sheng und A. M. Dean, Importance of Gas-Phase Kinetics Within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell, *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 17 (2004), S. 3772-3783
- [64] K. L. Randolph und A. M. Dean, Hydrocarbon Fuel Effects in Solid-Oxide Fuel Cell Operation: an Experimental and Modeling Study of N-Hexane Pyrolysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 31 (2007), S. 4245-4258
- [65] J. R. Rostrup-Nielsen, Catalytic Steam Reforming, In J. R. Anderson und M. Boudart (Hrsg.), *Catalysis, Science and Technology*, Kapitel 5, Berlin: Springer, S. 1, 1983.
- [66] J. W. Snoeck, G. F. Froment und M. Fowles, Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth, *Journal of Catalysis*, 169, 1 (1997), S. 240-249
- [67] J. R. Rostrup-Nielsen, Coking on Ni Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, 33 (1974), S. 184-201
- [68] J. R. Rostrup-Nielsen und J. Sehested, Whisker Carbon Revisited, *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings*, 139 (2001), S. 1-12

- [69] J. R. Rostrup-Nielsen, Equilibria of Decomposition Reactions of Carbon Monoxide and Methane Over Nickel Catalysts, *Journal of Catalysis*, 27 (1972), S. 343-356
- [70] J. W. Snoeck, G. F. Froment und M. Fowles, Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst, *Journal of Catalysis*, 169, 1 (1997), S. 250-262
- [71] C. M. Finnerty, N. J. Coe, R. H. Cunningham und R. M. Ormerod, Carbon Formation on and Deactivation of Nickel-Based/Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells Running on Methane, *Catalysis Today*, 46, 2-3 (1998), S. 137-145
- [72] J. W. Snoeck, G. F. Froment und M. Fowles, Steam/CO₂ Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO₂, by H₂, and by Steam: Kinetic Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 17 (2002), S. 4252-4265
- [73] L. F. Albright und J. C. Marek, Coke Formation During Pyrolysis - Roles of Residence Time, Reactor Geometry, and Time of Operation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27, 5 (1988), S. 743-751
- [74] M. J. Graff und L. F. Albright, Coke Deposition From Acetylene, Butadiene and Benzene Decompositions at 500-900-Degrees-C on Solid-Surfaces, *Carbon*, 20, 4 (1982), S. 319-330
- [75] J. C. Marek und L. F. Albright, Formation and Removal of Coke Deposited on Stainless-Steel and Vycor Surfaces From Acetylene and Ethylene, *Acs Symposium Series*, 202 (1982), S. 123-149
- [76] R. T. K. Baker, M. A. Barber, R. J. Waite, P. S. Harris und F. S. Feates, Nucleation and Growth of Carbon Deposits From Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene, *Journal of Catalysis*, 26, 1 (1972), S. 51-62
- [77] G. F. Froment, Coke Formation in the Thermal-Cracking of Hydrocarbons, *Reviews in Chemical Engineering*, 6, 4 (1990), S. 293-328

- [78] I. Alstrup, M. T. Tavares, C. A. Bernardo, O. Sorensen und J. R. Rostrup-Nielsen, Carbon Formation on Nickel and Nickel-Copper Alloy Catalysts, *Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion*, 49, 5 (1998), S. 367-372
- [79] N. Laosiripojana und S. Assabumrungrat, Catalytic Steam Reforming of Methane, Methanol, and Ethanol Over Ni/YSZ: The Possible Use of These Fuels in Internal Reforming SOFC, *Journal of Power Sources*, 163, 2 (2007), S. 943-951
- [80] G. J. Saunders und K. Kendall, Reactions of Hydrocarbons in Small Tubular SOFCs, *Journal of Power Sources*, 106, 1-2 (2002), S. 258-263
- [81] K. Kendall, C. M. Finnerty, G. Saunders und J. T. Chung, Effects of Dilution on Methane Entering an SOFC Anode, *Journal of Power Sources*, 106, 1-2 (2002), S. 323-327
- [82] R. Kikuchi und K. Eguchi, Solid Oxide Fuel Cell As a Multi-Fuel Applicable Power Generation Device, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47, 4 (2004), S. 225-238
- [83] B. D. Madsen und S. A. Barnett, Effect of Fuel Composition on the Performance of Ceramic-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes, *Solid State Ionics*, 176, 35-36 (2005), S. 2545-2553
- [84] K. Yamaji, H. Kishimoto, Y. P. Xiong, T. Horita, N. Sakai, M. E. Brito und H. Yokokawa, Feasibility of Ni-Based Cermet Anode for Direct HCSOFCs: Fueling Ethane at a Low S/C Condition to Ni-ScSZ Anode-Supported Cell, *Journal of Power Sources*, 159, 2 (2006), S. 885-890
- [85] F. Z. Chen, S. W. Zha, J. Dong und M. L. Liu, Pre-Reforming of Propane for Low-Temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 166, 3-4 (2004), S. 269-273
- [86] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki und M. Sano, Ru-Catalyzed Anode Materials for Direct Hydrocarbon SOFCs, *Electrochimica Acta*, 48, 17 (2003), S. 2531-2537
- [87] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida und M. Sano, Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperatures With Various Hydro-

- carbon-Air Mixtures, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 8 (2000), S. 2888-2892
- [88] S. McIntosh, J. M. Vohs und R. J. Gorte, Role of Hydrocarbon Deposits in the Enhanced Performance of Direct-Oxidation SOFCs, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, 4 (2003), S. A470-A476
- [89] Z. P. Shao, S. M. Haile, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. L. Zhan und S. A. Barnett, A Thermally Self-Sustained Micro Solid-Oxide Fuel-Cell Stack With High Power Density, *Nature*, 435, 7043 (2005), S. 795-798
- [90] S. W. Zha, A. Moore, H. Abernathy und M. L. Liu, GDC-Based Low-Temperature SOFCs Powered by Hydrocarbon Fuels, *Journal of the Electrochemical Society*, 151, 8 (2004), S. A1128-A1133
- [91] O. Costa-Nunes, J. M. Vohs und R. J. Gorte, A Study of Direct-Conversion SOFC With N-Butane at Higher Fuel Utilization, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, 7 (2003), S. A858-A863
- [92] H. P. He, J. M. Vohs und R. J. Gorte, Carbonaceous Deposits in Direct Utilization Hydrocarbon SOFC Anode, *Journal of Power Sources*, 144, 1 (2005), S. 135-140
- [93] S. McIntosh, J. M. Vohs und R. J. Gorte, Impedance Spectroscopy for the Characterization of Cu-Ceria-YSZ Anodes for SOFCs, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, 10 (2003), S. A1305-A1312
- [94] M. B. Pomfret, O. Demircan, A. M. Sukeshini und R. A. Walker, Fuel Oxidation Efficiencies and Exhaust Composition in Solid Oxide Fuel Cells, *Environmental Science & Technology*, 40, 17 (2006), S. 5574-5579
- [95] K. Sasaki, K. Watanabe, K. Shiosaki, K. Susuki und Y. Teraoka, Multi-Fuel Capability of Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Electroceramics*, 13, 1-3 (2004), S. 669-675
- [96] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S. I. Lee, J. M. Vohs, R. J. Gorte, O. H. Al-Madhi und B. O. Dabbousi, A Study of Carbon Formation and Prevention in Hydrocarbon-Fueled SOFC, *Journal of Power Sources*, 155, 2 (2006), S. 231-238

- [97] H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, Y. P. Xiong, N. Sakai, M. E. Brito und H. Yokokawa, Feasibility of Liquid Hydrocarbon Fuels for SOFC With Ni-ScSZ Anode, *Journal of Power Sources*, 172, 1 (2007), S. 67-71
- [98] K. Kendall, M. Slinn und J. Preece, Formulating Liquid Ethers for Microtubular SOFCs, *Journal of Power Sources*, 157, 2 (2006), S. 750-753
- [99] C.M.Finnerty, N.J.Coe, R.H.Cunningham und R.M.Ormerod, Carbon Formation on and Deactivation of Ni/Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells Running on Methane, *Catalysis Today*, 46, 137 (1998), S. 145
- [100] A. Müller, Mehrschicht-Anode für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC), Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2004.
- [101] A. Mai, V. A. C. Haanappel, F. Tietz, I. C. Vinke und D. Stöver, Microstructural and Electrochemical Characterisation of LSCF-Based Cathodes for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, In S. C. Singhal u.a. (Hrsg.) Proceedings of the Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VIII), Band 1, S. 525-532, 2003.
- [102] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [103] A. Weber, Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [104] G. Schomburg, Gaschromatographie, Weinheim: Verlag Chemie, 1977.
- [105] J. Ohnsorge, Rasterelektronenmikroskopie : Eine Einf. Für Mediziner Und Biologen, 2. Auflage, Stuttgart: Thieme, 1978.
- [106] W. Sawady, Erzeugung eines Reformatgases aus flüssigen Kohlenwasserstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), in Vorbereitung.
- [107] F. D. Kopinke, G. Zimmermann, G. C. Reyniers und G. F. Froment, Relative Rates of Coke Formation From Hydrocarbons in Steam Cracking of Naphtha .2. Paraffins,

- Naphthenes, Monoolefins, Diolefins, and Cycloolefins, and Acetylenes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 1 (1993), S. 56-61
- [108] F. Graf, Pyrolyse- und Aufkohlungsverhalten von C_2H_2 bei der Vakuumaufkohlung von Stahl, Dissertation, Universität karlsruhe (TH), 2007.
- [109] E. Ivers-Tiffée, H. Timmermann, A. Leonide, N. H. Menzler und J. Malzbender, Methane Reforming Kinetics, Carbon Deposition and Redox Durability of Ni/8YSZ Anodes, In H. Yokokawa u.a. (Hrsg.), *Handbook of Fuel Cells*, Kapitel 5, Chichester: Wiley, S. in Druck.
- [110] H. Timmermann, D. Fouquet, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, U. Hennings und R. Reimert, Internal Reforming of Methane at Ni/YSZ and Ni/CGO SOFC Cermet Anodes, *Fuel Cells*, 6, 3-4 (2006), S. 307-313
- [111] F. Scholl, Modellierung und Simulation der elektrochemischen Vorgänge an der Anodenseite der SOFC-Brennstoffzelle mit interner Methan-Dampf-Reformierung mittels numerischer Strömungsmechanik CFD, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [112] B. Rüger, A. Weber, D. Fouquet und E. Ivers-Tiffée, SOFC Performance Evaluated by FEM-Modelling of Electrode Microstructures With a Randomly Generated Geometry, In J. A. Kilner u.a. (Hrsg.) *Proceedings of the 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, S. B0705-143-Rüger, 2006.
- [113] H. D. Baehr und K. Stephan, *Wärme- Und Stoffübertragung*, 5. Auflage, Berlin: Springer, 2006.
- [114] C. R. Wilke, Diffusional Properties of Multicomponent Gases, *Chemical Engineering Progress*, 46, 2 (1950), S. 95-104
- [115] R. C. Reid, J. M. Prausnitz und B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4. Auflage, New York: McGraw-Hill, 1987.
- [116] H. Timmermann, D. Fouquet, U. Hennings, E. Ivers-Tiffée und R. Reimert, Modeling of the Methan Conversion on a Ni/CGO-Anode, In S. C. Singhal u.a. (Hrsg.) *Pro-*

- ceedings of the Ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX), Band 1, S. 796-805, 2005.
- [117] R. B. Bird, W. E. Stewart und E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2. Auflage, New York: Wiley, 2002.
- [118] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 155, 1 (2008), S. B36-B41
- [119] Y. Apel, Modellierung und Simulation des Strom/Spannungsverhaltens von SOFC-Einzelzellen, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2008.
- [120] A. Bieberle, The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2000.
- [121] M. Kornely, Einfluss der Kontaktgeometrie auf die Leistungsfähigkeit anodengestützter SOFC-Einzelzellen, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [122] HC Starck, http://www.hcstarck-ceramics.com/index.php?page_id=2702, In , 2009.
- [123] D. L. Trimm, Formation and Removal of Coke From Nickel-Catalyst, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 16, 2 (1977), S. 155-189
- [124] I. Alstrup, M. T. Tavares, C. A. Bernardo, O. Sorensen und J. R. Rostrup-Nielsen, Carbon Formation on Nickel and Nickel-Copper Alloy Catalysts, *Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion*, 49, 5 (1998), S. 367-372
- [125] H. R. Schwarz, *Numerische Mathematik*, 6. Auflage, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2006.
- [126] M. Baerns, H. Hoffmann und A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage, Stuttgart: Thieme, 1992.

- [127] J. R. Taylor, Fehleranalyse : Eine Einführung in Die Untersuchung Von Unsicherheiten in Physikalischen Messungen, 1. Auflage, Weinheim: VCH, 1988.
- [128] M.Heneka, Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unterthermischen und elektrischen Lastwechseln, Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2006.
- [129] D.Froning, L.Blum, A.Gubner, L.G.de Haart, M.Spiller und D.Stolten, Experiences With a CFD Based Two Stage SOFC Stack Modeling Concept 1831 and Its Application, In S. S. K.Eguchi u.a. (Hrsg.) Proceedings of SOFC X, S. 1831-1840, 2007.
- [130] A. Leonide, S. Ngo Dinh, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, Performance Limiting Factors in Anode Supported SOFC, In R. Steinberger-Wilckens u.a. (Hrsg.) Proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, S. A0501, 2008.
- [131] N.Menzler , M.Bram, F.Lange, HP Buchkremer, and M.Brandner,Reoxidation-stable high-temperature fuel cell,Europäisches Patent,Nr WO2006EP66163 20060908, 21-6-2007
- [132] VDI-GVC (Hrsg.), VDI-Wärmetals, 8. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.

9 Symbolverzeichnis

| Symbol | Definition | Bezeichnung | Einheit |
|--------|--|--|-----------|
| A | $\iint dx dy$ | Fläche | m^2 |
| a_i | $\gamma_i x_i$ | Aktivität der Komponente i | - |
| a_j | A/V | volumetrische Oberfläche | m |
| B | | Strahlungsdurchlasszahl | - |
| b_k | | Kanalbreite | m |
| c_i | n_i/V | Konzentration der Komponente i | mol/m^3 |
| c_p | $\partial H / \partial T$ | Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck | J/(mol K) |
| d | | Durchmesser | m |
| D_i | ${}^n\phi_{i,D} = -D_i \nabla c_i$ | Diffusionskoeffizient | m^2/s |
| Da_I | ${}^n q_i \cdot \tau / (h_K c_{i,e})$ | Damköhlerzahl | 1 |
| d_h | $4 \cdot V/A$ | Hydraulischer Kanaldurchmesser | m |
| E | | Energie (allgemein) | J |
| e_0 | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | Elementarladung | As |
| E_A | $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ | Aktivierungsenergie | J/mol |
| F | 96487 | Faradaykonstante | C/mol |
| F | $m \, d^2 x / dt^2$ | Kraft | N |
| G | $H-TS$ | Freie Enthalpie | J/mol |

9 Symbolverzeichnis

| | | | |
|--------------|--|---|---|
| g | 9,81 | Erdbeschleunigung | m/s^2 |
| G_{fi}^0 | $H_{fi}^0 - T^0 S_{fi}^0$ | Freie Standardbildungsenthalpie | J/mol |
| $\Delta_R G$ | $\Delta G / \Delta \varepsilon$ | Freie Reaktionsenthalpie | J/mol |
| h_k | | Kanalhöhe | m |
| H | $(E + pV)/n$ | Enthalpie | J/mol |
| $\Delta_R H$ | $\Delta H / \Delta \varepsilon$ | Reaktionsenthalpie | J/mol |
| H/C | $\sum_i n_{H,i} / \sum_i n_{C,i}$ | Molares H/C-Verhältnis im Gasgemisch | 1 |
| I | $d(ne_0)/dt$ | Stromstärke | A |
| $I_{0,i}$ | $z \cdot F \cdot n \cdot \Phi_i$ | Stromäquivalent | A |
| j | I/A | Stromdichte | A / m^2 |
| k | $1,38006 \cdot 10^{-23}$ | Boltzmann-Konstante | J/K |
| $k_{0,j}$ | $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ | Präexponentieller Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit | $\text{mol}^{(1-n)} / (\text{m}^{3(1-n)} \text{s})$ |
| K_j | $K_{aj} = \exp\left(-\frac{\Delta_R G_j^0}{RT}\right)$ | Gleichgewichtskonstante | 1 |
| k_j | $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante | $\text{mol}^{(1-n)} / (\text{m}^{3(1-n)} \text{s})$ |
| L | | charakteristische Länge | m |
| l | | Länge (allgemein) | m |
| m | | Masse | kg |
| M | | Bilanzierbare Größe | |
| M_i | m/n | Molmasse der Komponente i | kg/mol |
| n | | Stoffmenge | mol |
| n | | Anzahl | 1 |

| | | | |
|--------|-----------------------------------|--|------------------------|
| Nu | $\alpha L / \lambda$ | Nusseltzahl | 1 |
| O/C | $\sum_i n_{O,i} / \sum_i n_{C,i}$ | Molares O/C-Verhältnis im Gasgemisch | 1 |
| p | F / A | Druck | bar |
| p_i | $y_i p$ | Partialdruck | bar |
| p | P / A | Stackleistungsdichte | W / m ² |
| P | dE/dt | Leistung | W |
| Q | dM_Q/dt | Wandlungsstrom (allgemein) | [M]/s |
| Q | dM_Q/dt | Wandlungsstrom (allgemein) | [M]/s |
| $^i q$ | Q/A | Flächenbezogene Wandlungsstromdichte | [M]/(m ² s) |
| R | 8,314 | Universelle Gaskonstante | J/(mol K) |
| r | | Radius | m |
| R_i | $\Delta U / I$ | Widerstandsanteil i | Ω |
| S | dM_S/dt | Speicherstrom (allgemein) | [M]/s |
| S | $dS = dQ_{rev}/T$ | Entropie | J/(mol K) |
| s | M_S/V | Speicherdichte | [M]/m ³ |
| S/C | $n_{H_2O} / \sum_i n_{CH_4}$ | S/C-Verhältnis (steam-to-carbon-ratio) | |
| Sh | $\beta L / D$ | Sherwood-Zahl | 1 |
| T | | Temperatur | °C, K |
| t | | Zeit | s |
| U | P / I | Elektr. Spannung | V |
| U_f | Gl. (4.4) | Brenngasausnutzung | 1 |
| V | $\iiint dx dy dz$ | Volumen | m ³ |

9 Symbolverzeichnis

| | | | |
|---------|-----------|--|-----|
| v | dx/dt | Strömungsgeschwindigkeit | m/s |
| x,y,z | | Kartesische Koordinaten | m |
| x_i | n_i/n | Stoffmengenanteil (allgemein) | 1 |
| X_i | Gl.(4.2) | Umsatz der Komponente i | 1 |
| y_i | n_i/n | Stoffmengenanteil (Gasphase) | 1 |
| Y_i | Gl. (4.3) | Ausbeute | 1 |
| Z | | Bezeichnung für Zelle | |
| z | | Zahl der pro Formelumsatz übertragenen Ladungsträger | |

Griech.

| Symbole | Definition | Bezeichnung | Einheit |
|----------------|---|---------------------------------|---------------------------------------|
| α_j | ${}^{Eth} \varphi = \alpha_j (T_j - T_s)$ | Wärmeübergangskoeffizient | J/(m ² s K) |
| α | Gl. (3.6) | Ladungstransferkoeffizient | 1 |
| β | ${}^n \varphi = \beta_j (c_{i,j} - c_{i,s})$ | Stoffübergangskoeffizient | m ² /s |
| ε | V_{Gas} / V_{ges} | Porosität | mol |
| ε | $dn_{i,k}/V_{i,k}$ | Reaktionslaufzahl | 1 |
| γ_i | | Aktivitätskoeffizient | 1 |
| η | Nutzen / Aufwand | Wirkungsgrad | 1 |
| φ | Φ/V | Transportstromdichte(allgemein) | [M _Φ]/(t m ³) |
| λ | $n_{O_2} / n_{O_2, stöch}$ | Luftzahl (stack und reformer) | 1 |
| λ | ${}^{Eth} \varphi = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ | Wärmeleitfähigkeit | J/(m s K) |
| μ | $\mu_i = (dG/dn_i)$ | Chemisches Potential | J / mol |
| ρ | m/V | Dichte | kg/m ³ |

| | | | |
|------------|--|--|------------------------------------|
| σ | $z_{el}^2 \cdot e_0^2 \cdot c \cdot D / (k \cdot T)$ | Elektrische Leitfähigkeit | S/m |
| σ | $5,67 \cdot 10^{-8}$ | Stefan-Boltzmann-Konstante | W/(m ² K ⁴) |
| τ | l·A/V | Tortuosität | - |
| τ | l/v | Verweilzeit | s |
| ν_{ij} | | Stöchiometrischer Koeffizient in Reaktion. j | 1 |
| Δ | | Differenz | 1 |
| Φ | dM _Φ /dt | Transportstrom (allgemein) | [M]/s |
| Ψ | ϵ/τ | Eff. Diffusionsparameter | 1 |

Indizes

**Rechts
oben**

Bezeichnung

0 Standardbedingungen (T= 298 K, p = 1 bar)

* Adsorbierte Komponente

**Links
oben**

Bezeichnung

E_{th} Thermische Energie

H Enthalpie

n Stoffmenge

Q Wärme

unten

Bezeichnung

a Luft (air)

| | |
|------|-------------------|
| f | Bildungs- |
| i | Komponente i |
| j | Messstelle, Ort j |
| AK | Anodengaskanal |
| KK | Kathodengaskanal |
| e | Elektrolyt |
| ed | Edukte |
| el | Elektrochemisch |
| r | Reformierung |
| s | Shift-Reaktion |
| s | Feststoff |
| C | Kohlenstoff |
| Prod | Produkte |
| tr | Trocken |

10 Abkürzungen

| | |
|--------|--|
| 8YSZ | Mit 8 mol% dotiertes Zirkonoxid |
| APU | Auxiliary-Power-Unit (engl.: Hilfsaggregat) |
| ASC | Anode supported cell (Anodengestützte Zelle) |
| BSZ | Brennstoffzelle |
| CGO10 | Mit 10mol% Gadolinium dotiertes Ceroxid |
| EDX | Energiedispersive Röntgenanalyse |
| ESC | Electrolyte supported cell (Elektrolytgestützte Zelle) |
| EMK | Elektromotorische Kraft |
| FZJ | Forschungszentrum Jülich |
| GC | Gaschromatograph |
| KW | Kohlenwasserstoffe |
| LSCF | $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ |
| LSM | $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ |
| MFC | Massflowcontroller |
| NDIR | Nichtdispersive Infrarot-Absorption |
| POX | Partielle Oxidation |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| slm | Standard-l/min (Volumenstrom bei Standardbedingungen in l/min) |
| SOFC | Festelektrolyt-Brennstoffzelle |
| UI-... | Strom/Spannungs-... |

A Anhang: Ergänzende Berechnungen

A.1 Berechnung des Gesamtvolumenstromes während der Koksvergasung

Der Gesamtvolumenstrom in der Koksvergasungsphase ändert sich dadurch, dass in der Vergasung des Kohlenstoffs H_2 , CO und CO_2 gebildet werden. Daher müssen zum Eintrittsstoffmengenstrom die in der Vergasung entstehenden Stoffmengenströme dieser Komponenten hinzuaddiert werden:

$${}^N\Phi_{tr,Vergasung,aus} = {}^N\Phi_{tr,ein} + {}^NQ_{CO} + {}^NQ_{CO_2} + {}^NQ_{H_2} \quad (A.1)$$

In Rückreaktion von Reaktion (3.26) wird pro mol gebildeten Kohlenstoffmonoxids ein mol H_2 gebildet. Aus dem CO kann über die Wassergas-Shift-Reaktion CO_2 gebildet werden. Hierbei entsteht ein 2. Mol Wasserstoff. Daher berechnet sich der (nicht gemessene) Wasserstoffstoffmengenstrom, der in der Vergasungsphase entsteht, zu:

$${}^NQ_{H_2} = {}^NQ_{CO} + 2{}^NQ_{CO_2} \quad (A.2)$$

Für den trockenen Gesamtstoffmengenstrom ergibt sich:

$${}^N\Phi_{tr,Vergasung,aus} = {}^N\Phi_{tr,ein} + {}^NQ_{CO} + {}^NQ_{CO_2} + {}^NQ_{CO} + 2{}^NQ_{CO_2} \quad (A.3)$$

Die unbekanntenen Stoffmengenströme können über die gemessenen Volumen- bzw. Stoffmengenanteile mit ${}^NQ_i = {}^N\Phi_{i,Vergasung,aus} = y_i \cdot {}^N\Phi_{tr,Vergasung,aus}$ ermittelt werden:

$${}^N\Phi_{tr,Vergasung,aus} = {}^N\Phi_{tr,ein} + {}^N\Phi_{tr,Vergasung,aus} \cdot (y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CO} + 2y_{CO_2}) \quad (A.4)$$

Nach Umformung ergibt sich somit für den trockenen Stoffmengenstrom am Anodengasaustritt während der Vergasungsphase:

$${}^N\Phi_{tr,Vergasung,aus} = {}^N\Phi_{tr,ein} \frac{1}{1 - (2y_{CO}(t) + 3y_{CO_2}(t))} \quad (\text{A.5})$$

A.2 Berechnung der Bodensteinzahl Bo

Der Einfluß axialer Dispersion wird über die Bodensteinzahl Bo [126] abgeschätzt :

$$Bo = \frac{v \cdot l}{D_{ax}} \quad (\text{A.6})$$

Dabei gilt für den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} nach Baerns bei Reynoldszahlen von $Re < 2000$ [126]:

$$D_{ax} = D_{iM} + \frac{v^2 h_K^2}{192 \cdot D_{iM}} \quad (\text{A.7})$$

Der kleinste Wert für D_{ax} wird bei $T = 600$ °C für Methan mit $1 \cdot 10^{-4}$ m²/s und der höchste für H₂ bei $T = 850$ °C mit $D_{ax} = 8,3 \cdot 10^{-4}$ erhalten. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit liegt bei $v = 1,56$ m/s und die niedrigste bei $v = 0,39$ m/s. Damit liegt der höchste Werte für die Bodensteinzahl an einer 4 cm langen Zelle bei $Bo_{max} = 624$ und der niedrigste Wert bei $Bo_{min} = 20$. Der minimale Wert ergibt sich für den die niedrigste Strömungsgeschwindigkeit und den Dispersionskoeffizienten von H₂. In den meisten Untersuchungen beträgt die Strömungsgeschwindigkeit jedoch das dreifache der minimalen. Des weiteren zeigt der Vergleich der gemessenen mit der simulierten H₂-Konzentration unter stacknahen Bedingungen in Kap 6.3.3 eine gute Übereinstimmung, so dass axiale Dispersion vernachlässigt werden kann. Im Stack beträgt die Länge das 2,5fache der Einzelzelllänge, so dass hier um diesen Faktor höhere Bodensteinzahlen erreicht werden als an der Einzelzelle.

A.3 Abschätzung des Druckverlustes

Zur Abschätzung des Druckverlustes in den Gasknälen der Einzelzelle und des Stacks wird die Hagen-Poiseuille-Gleichung für laminare Strömungen in Kanälen verwendet [117]:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -64 \frac{1}{2} \frac{v_j \mu_j}{h_K^2} \quad (\text{A.8})$$

Im Betrieb mit idealem Diesel-Reformat ändert sich die Stoffmenge des Brenngases nicht, daher kann unter isothermen Bedingungen in erster Näherung von einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit ausgegangen werden. Nach Reid et al. [115] gilt für die Viskosität der Mischung:

$$\mu_j = \sum_i \frac{y_i \mu_i}{\sum_j y_j \Psi_{ij}} \quad (\text{A.9})$$

mit $i, j = (\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{CO}, \text{H}_2)$

Der Parameter Ψ_{ij} berechnet sich nach Wilke zu (siehe [115]):

$$\Psi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0,5} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0,25} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{0,5}} \quad (\text{A.10})$$

Für die Viskosität μ_i der Komponenten wird der Ansatz von Chapman-Enskog [115] eingesetzt:

$$\mu_i = 26,69 \frac{\sqrt{M_i T_G}}{\sigma_i^2 \Omega_v} \quad (\text{A.11})$$

σ_i ist der Stoßdurchmesser der Komponente i und Ω_v das Kollisionsintegral, welches durch die Gleichung

$$\Omega_v = \frac{1,16145}{\frac{kT_G}{\varepsilon_i}} + \frac{0,52487}{\exp\left(0,773 \frac{kT_G}{\varepsilon_i}\right)} + \frac{2,162}{\exp\left(2,438 \frac{kT_G}{\varepsilon_i}\right)} \quad (\text{A.12})$$

beschrieben wird. Werte für σ_i und k/ε_i finden sich in Kapitel E.

Der für 3 Temperaturen berechnete Druckverlust im jeweiligen Gaskanal ist in Tabelle A.1 dargestellt

Tabelle A.1 Druckverlust in den Gaskanälen in Stack und Einzelzelle unter isothermen Bedingungen für 3 Temperaturen

| | T / °C | 650 | 750 | 850 |
|----------------------------|---|----------|----------|----------|
| | μ_f / Ns/m ² | 3,50E-05 | 3,80E-05 | 4,00E-05 |
| | μ_a / Ns/m ² | 3,80E-05 | 4,10E-05 | 4,30E-05 |
| | v_f / m/s | 0,99 | 1,10 | 1,21 |
| | v_a m/s | 3,16 | 3,50 | 3,84 |
| | $l_{\text{Einzelzelle}}$ / m | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| | l_{stack} /m | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Druckverlust Brenngasseite | $\Delta p_{f,\text{Einzelzelle}}$ / bar | 1,98E-04 | 2,38E-04 | 2,75E-04 |
| | $\Delta p_{f,\text{stack}}$ / bar | 4,94E-04 | 5,94E-04 | 6,87E-04 |
| Druckverlust Luftseite | $\Delta p_{a,\text{Einzelzelle}}$ / bar | 6,83E-04 | 8,16E-04 | 9,40E-04 |

| | | | | |
|--|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| | $\Delta p_{a,stack} / \text{bar}$ | 1,71E-03 | 2,04E-03 | 2,35E-03 |
|--|-----------------------------------|----------|----------|----------|

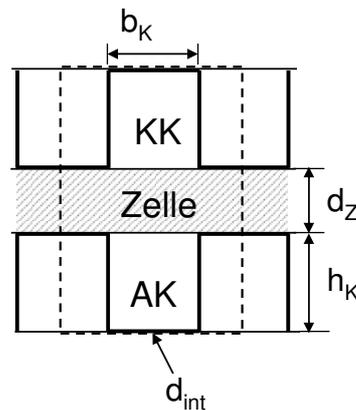
Es zeigt sich somit, dass der Druckverlust in den Gaskanälen bei einem 10 cm langen Stack unter allen Bedingungen kleiner ist als 3 mbar und daher vernachlässigbar für die Modellierung in dieser Arbeit ist.

A.4 Berechnung der Feststoffwärmeleitfähigkeit

Für den Wärmestrom durch Leitung im Feststoff gilt im eindimensionalen Fall:

$${}^{Eth}\Phi_{s,\lambda} = -A_s \cdot \lambda_s \cdot \nabla T_s = -A_s \cdot \lambda_s \cdot \frac{dT_s}{dx} \quad (\text{A.13})$$

Dieser setzt sich zusammen aus den Wärmeströmen für die Leitung in Zelle und Interkonnektor:



$${}^{Eth}\Phi_{s,\lambda} = {}^{Eth}\Phi_{Z,\lambda} + {}^{Eth}\Phi_{int,\lambda} = -A_{Z,z} \lambda_Z \frac{dT_Z}{dx} - A_{int} \lambda_{int} \frac{dT_{int}}{dx} = -(A_{Z,z} \lambda_Z + A_{int} \lambda_{int}) \frac{dT_s}{dx} \quad (\text{A.14})$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich für die Feststoffwärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_s = - \frac{(A_{Z,z} \lambda_Z + A_{int} \lambda_{int})}{A_s} \quad (\text{A.15})$$

Mit

$$A_{Z,z} = d_z \cdot 2 \cdot (b_K + d_{int}) \quad (\text{A.16})$$

$$A_{int} = 2 \cdot d_{int} \cdot (b_K + 2 \cdot h_K) \quad (\text{A.17})$$

$$A_s = (d_z + 2 \cdot h_K + d_{int}) \cdot 2 \cdot (b_K + d_{int}) \quad (\text{A.18})$$

Mit den Werten:

| | | |
|-----------------|---------------------|--------|
| b_K | 0,0015 | m |
| d_{int} | $300 \cdot 10^{-6}$ | m |
| h_K | 0,0015 | m |
| λ_Z | 3 | W/m K |
| λ_{int} | 19 | W/ m K |
| d_Z | 0,00106 | m |

Daraus folgt

$$\lambda_s = 4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$$

Zur Überprüfung, ob Strahlung in den Elektroden vernachlässigt werden kann, wird die Strahlungsleitfähigkeit für Schüttungen berechnet. Nach dem VDI-Wärmeatlas ergibt sich diese aus der Gleichung [132]

$$\lambda_r = \frac{2B + \varepsilon(1-B)}{2(1-B) - \varepsilon(1-B)} \sigma 4T^3 d_p \quad (\text{A.19})$$

Mit der Strahlungsdurchlasszahl B , dem Emissionsgrad des Elektrodenmaterials ε und dem Partikeldurchmesser der Elektrode d_p . Für die Cermetstruktur der Anode ist keine direkte Berechnung der Strahlungswärmeleitfähigkeit möglich. Daher wird diese für Nickel mit $d_p = 1 \mu\text{m}$, $B=0,13$, $\varepsilon = 0,16$ und für YSZ und LSCF mit $B = 0,05$ und $\varepsilon = 0,9$ (für Keramiken) berechnet [132]. Für Nickel ergibt sich ein Wert von $\lambda_r = 8 \cdot 10^{-5} \text{ W/(m K)}$, YSZ und LSCF weisen einen Wert von $\lambda_r = 7 \cdot 10^{-5} \text{ W/(m K)}$ auf. Da diese Werte mehr als 4 Größenordnungen unter der Wärmeleitfähigkeit der Zelle liegen, kann Strahlung in den Elektroden vernachlässigt werden.

A.5 Berechnung der Kohlenstoffausbeute durch Bildung von C-Whiskern

Bei der Abschätzung des Koksbildungsrisikos wird in der Literatur häufig das Prinzip des „sich im Gleichgewicht befindenden Gases“ (engl: „principle of equilibrated gas“) angewandt, welches besagt, dass die Wassergas-shift-Reaktion und die (reversible) Methanreformierungsreaktion so schnell ablaufen, dass diese Reaktionen als sich im Gleichgewicht befindlich angenommen werden können [65]. Die thermodynamische Koksausbeute kann dann ausgehend von der Gleichgewichtszusammensetzung des Gasgemisches, bestehend aus CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , H_2 und N_2 über die Gleichgewichtsbedingung der Boudouard-Reaktion abgeschätzt werden:

$$K_{\text{Boud}} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{ges}}}{n_{\text{CO}}^2} = \frac{(n_{\text{CO}_2, \text{eq}} + \varepsilon_{\text{Boud}}) \cdot (n_{\text{CO}_2, \text{eq}} + n_{\text{CO}, \text{eq}} - \varepsilon_{\text{Boud}})}{(n_{\text{CO}, \text{eq}} - 2\varepsilon_{\text{Boud}})^2} \quad (\text{A.20})$$

Dabei steht der Index eq für den Gleichgewichtszustand, der sich nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes unter Berücksichtigung der Reformierungs- und der Wassergas-Shift-Reaktion einstellt und in dieser Arbeit mit dem Prozesssimulationsprogramm Aspen Plus berechnet wird.

Es ergibt sich so bezüglich der Reaktionslaufzahl ϵ für die Boudouard-Reaktion eine quadratische Gleichung. Umformung von Gl. (A.20) und Auflösen nach ϵ ergibt:

$$\begin{aligned}\epsilon_{Boud,1/2} &= \frac{n_{CO,eq}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{n_{CO,eq}}{2}\right)^2 - \frac{K_{Boud} \cdot n_{CO,eq}^2 - n_{CO_2,eq}^2 - n_{CO,eq} \cdot n_{CO_2,eq}}{(4K_{Boud} + 1)}} \\ &= \frac{n_{CO,eq}}{2} \pm \frac{1}{\sqrt{(4K_{Boud} + 1)}} \cdot \left(\frac{n_{CO,eq}}{2} + n_{CO_2,eq}\right)\end{aligned}\quad (A.21)$$

Das Vorzeichen vor dem zweiten Term muss so gewählt werden, dass sich eine physikalisch sinnvolle Lösung ergibt. Für $K_{Boud} \rightarrow 0$ geht n_{CO_2} ebenfalls gegen Null, d.h., ϵ_{Boud} muss gleich $-n_{CO_2,eq}$ sein. Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn der zweite Summand in Gl. (A.21) negativ ist.

Die Koksausbeute für das ideale Reformat berechnet sich dann zu:

$$Y_C = \frac{\epsilon_{Boud,1/2}}{n_{CO,ein} + n_{CO_2,ein}} = \left[\frac{n_{CO,eq}}{2} - \frac{1}{\sqrt{(4K_{Boud} + 1)}} \cdot \left(\frac{n_{CO,eq}}{2} + n_{CO_2,eq}\right) \right] / (n_{CO,ein} + n_{CO_2,ein}) \quad (A.22)$$

Für die Graphitausbeute kann direkt die Gleichgewichtskonstante $K_{Graphit,Boud}$ der Boudouard-Reaktion eingesetzt werden. Zur Berechnung der C-Whisker-Ausbeute muss zunächst die Gleichgewichtskonstante für die Whisker-Bildung berechnet werden. Diese ergibt sich aus der freien Enthalpie über die Gleichung:

$$K_{C,whisker} = e^{\left(\frac{-\Delta G_{C,whisker}^0}{R \cdot T}\right)} \quad (A.23)$$

$\Delta G^0_{C,whisker}$ ergibt sich durch Umformung von Gl (3.30) zu

$$\Delta G^0_{C,whisker} = k \cdot (1/r) + \mu^* + \Delta G^0_{Graphit} \quad (\text{A.24})$$

Für den Radius r der Ni-Körner im Anodensubstrat wurde aus REM-Bildern ein Wert von $r = 0,5 \mu\text{m}$ abgeschätzt. k wird aus den von Rostrup-Nielsen [69] erhaltenen Werten zu $k = 4,74 \cdot 10^{-5} \text{ (J m)/mol}$ berechnet. Für μ^* wurde durch Interpolation bei $T = 650^\circ\text{C}$ ein Wert von $\mu^* = 4,1 \text{ kJ/mol}$ und bei $T = 700^\circ\text{C}$ ein Wert von $\mu^* = 2,33 \text{ kJ/mol}$ erhalten. $\Delta G^0_{Graphit}$ wurde mit dem Prozesssimulationsprogramm Aspen Plus für $T = 650^\circ\text{C}$ zu $\Delta G^0_{Graphit,T=650^\circ\text{C}} = -9,2 \text{ kJ/mol}$ und für $T = 700^\circ\text{C}$ zu $\Delta G^0_{Graphit,T=700^\circ\text{C}} = -0,47 \text{ kJ/mol}$ berechnet. Damit ergeben sich für die Gleichgewichtskonstanten der Boudouardreaktion bei $T = 650^\circ\text{C}$ und $T = 700^\circ\text{C}$ Werte von $K_{Graphit,Boud,T=650^\circ\text{C}} = 3,3$ und $K_{Graphit,Boud,T=700^\circ\text{C}} = 1,1$. Für die Gleichgewichtskonstante der C-Whisker-Bildung werden so Werte von $K_{C,whisker,T=650^\circ\text{C}} = 1,91$ und $K_{C,whisker,T=700^\circ\text{C}} = 0,79$ erhalten. Die Differenz der Koksausbeuten für Graphit und die Kohlenstoffwhisker ΔY_C bei diesen Temperaturen kann über die Gleichung

$$\Delta Y_C = \left[\left(\frac{1}{\sqrt{(4K_{C,whisker} + 1)}} - \frac{1}{\sqrt{(4K_{Graphit,Boud} + 1)}} \right) \cdot \left(\frac{n_{CO,eq}}{2} + n_{CO_2,eq} \right) \right] / (n_{CO,ein} + n_{CO_2,ein}) \quad (\text{A.25})$$

berechnet werden. Es ergeben sich für das ideale Reformat als Einsatzgas Werte von $\Delta Y_{C,T=650^\circ\text{C}} = -0,044$ und $\Delta Y_{C,T=700^\circ\text{C}} = -0,001$.

A.6 Berechnung des Volumenstromes unter Betriebsbedingungen

Für den Stackbetrieb wurde angenommen, dass für 3 kW elektrische Leistung bei 60 Zellen und einer Brenngasausnutzung von $U_f = 60\%$ eine Brennstoffleistung von 9 kW erforderlich ist. Dies führt bei idealem Reformat mit $y_{H_2,Reformat} = 20\%$ und $y_{CO,Reformat} = 22\%$ zu dem in Tabelle 1.2 angegebenen Volumenstrom. Dieser wird auf die 1cm bzw. 4 cm breiten Zellen so umgerechnet, dass sich im Betrieb dieser Zellen die gleiche Strömungsgeschwindigkeit ergibt wie im Stack-Betrieb an 10 cm breiten Zellen.

Tabelle 1.2 Umrechnung der Brennstoffleistung in den Volumenstrom, der in den Einzelzellmessungen dieser Arbeit einzustellen ist

Stack

Heizwert

Reformat 110 kJ/mol

Brennstoffleistung 9 kW

Gasflüsse

Gasfluss Kathode **350** slm¹

Gasfluss Anode **110** slm

Anzahl Zellen **60**

Abmessungen

angeströmte Zellbreite **100** mm

Gasweglänge **100** mm

Gasflüsse (bez. auf angeströmte Zellbreite)

Gasfluss Kathode **0,600** slm/cm

[1] ¹ Abkürzung für l/min unter Standardbedingungen

Gasfluss Anode **0,188** slm/cm

Einzustellende Gasflüsse

Zelltyp A, 1 cm²

Zellbreite: **1** cm

Gaszusammensetzung und Flüsse (Kathode)

| Komponente | Gasfluss | Einheit |
|------------|--------------|---------|
| Luft | 0,600 | slm |

Volumenstrom Anode 0,188 slm

Brenngasausnutzung 60 %

Zelltyp B, 16 cm²

Zellbreite: **4** cm

Gaszusammensetzung und Flüsse (Kathode)

| Komponente | Gasfluss | Einheit |
|------------|--------------|---------|
| Luft | 2,400 | slm |

Volumenstrom Anode 0,75 slm

Brenngasausnutzung

60 %

B Numerische Umsetzung der Modelle

Die numerische Umsetzung der mathematischen SOFC-Modelle erfolgte in der Programmiersprache C. Dabei wurden die Gleichungen in den folgenden Schritten gelöst (s. auch Abbildung B.1):

- Einlesen der Eintritts- und Geometrieparameter
- Vorgabe der Feststofftemperatur an der Stelle $x=0$ (nur adiabates stack-Modell)
- Berechnung der Stoffwerte β , $D_{i,eff}$, α und der kalorischen Größen c_{piM} , ΔH_s und ΔH_f an der Stelle x
- Iterative Berechnung der algebraischen Gleichungen, ausgehend von Startwerten für die vorgegebene Stromdichte j :
 - Berechnung der Elektrodenoberflächenpartialdrücke $p_{i,s}$
 - Berechnung der Partialdrücke an der Grenzfläche Elektrode/ Elektrolyt $p_{i,el}$,
 - einsetzen von $p_{i,el}$ in die Butler Vollmergleichung bei vorgegebenem Startwert für ΔU_{Akt} , Iteration bis Konvergenz von R_{Akt} erreicht ist
 - Berechnung von R_{Ohm} und U
 - Erhöhung des Wertes für die Stromdichte j , bis die vorgegebene Zellspannung erreicht ist
- Umsetzung der Bilanzgleichungen mit dem Verfahren von Heun [125] an der Stelle x :
Dafür Diskretisierung und Unterteilung des Bilanzraumes in $l/\Delta x$ Teilelemente mit jeweils der Länge Δx
- Beim stationären stack-Modell ist eine zusätzliche Iteration bezüglich des Wertes für die Feststofftemperatur T_s an der Stelle $x=0$ nötig, um die Randbedingung für den Temperaturgradienten an der Stelle $x = l$ (Stackaustritt): $(dT/dx(x=l) \rightarrow 0)$ zu gewährleisten. Solange der Temperaturgradient dT/dx am Zellaustritt größer ist als ein Schwellwert ϵ ($dT/dx > \epsilon$), wird die Feststofftemperatur am Eintritt $T_s(x=0)$ erhöht.

ε wird dabei zu $\varepsilon = 1e3$ gesetzt. Durch diese Bedingung wird gewährleistet, dass der am Stackaustritt die Stirnfläche A_{aus} übertretende Wärmestrom $Q_{\Phi_{\text{aus}}} = -\lambda_s * A_{\text{aus}} * dT/dx$ kleiner ist als 50W und somit für alle betrachteten Brennstoffleistungen (5 – 11kW) 1% der Brennstoffleistung unterschreitet. Dadurch kann am Stackaustritt die Bedingung für den adiabaten Betrieb in guter Näherung eingehalten werden.

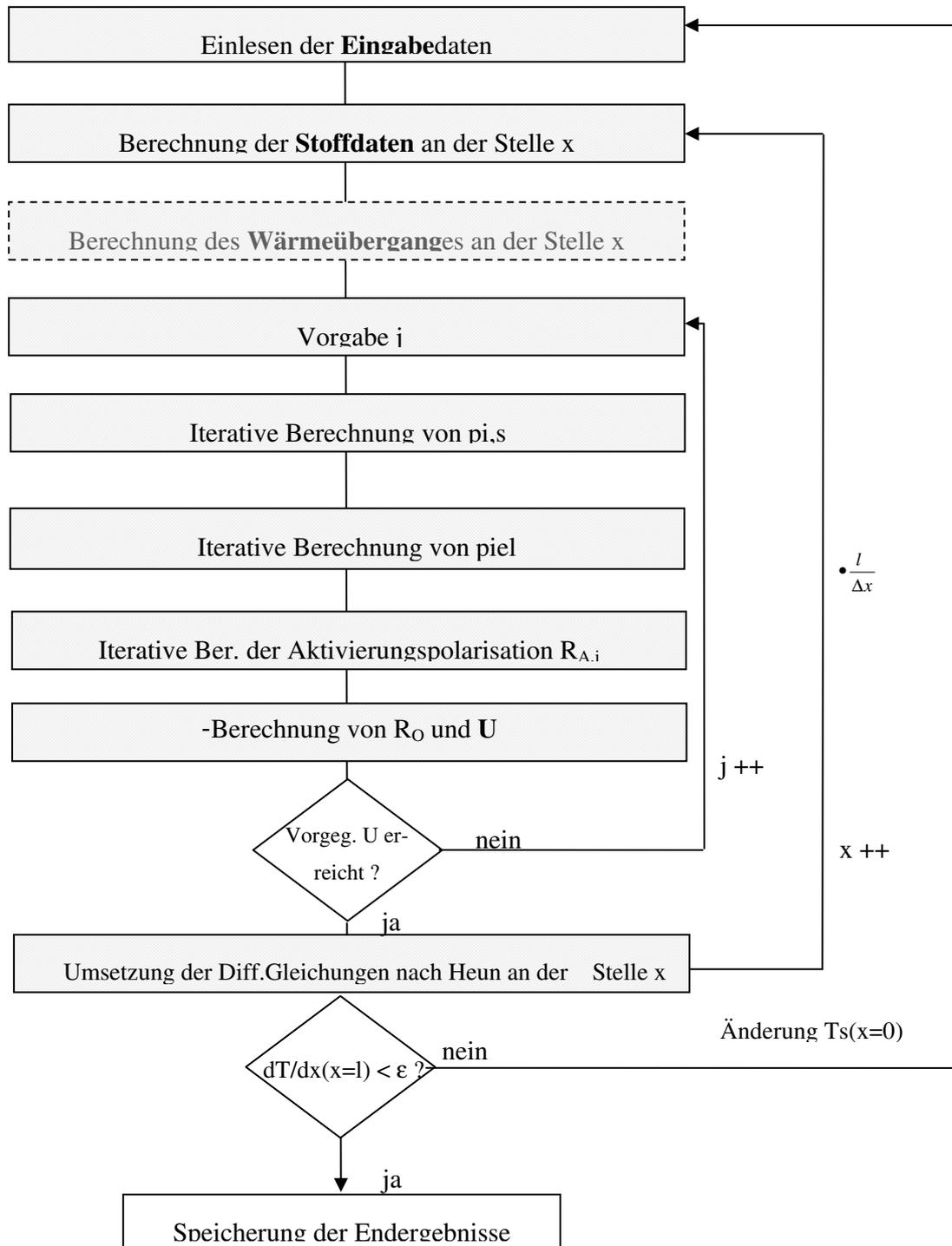


Abbildung B.1 Schema der numerischen Umsetzung der mathematischen Modelle

C Ergänzungen zu den experimentellen Untersuchungen

C.1 Ergänzungen zu den impedanzspektroskopischen Untersuchungen der elektrochemischen Degradation durch Koksbildung

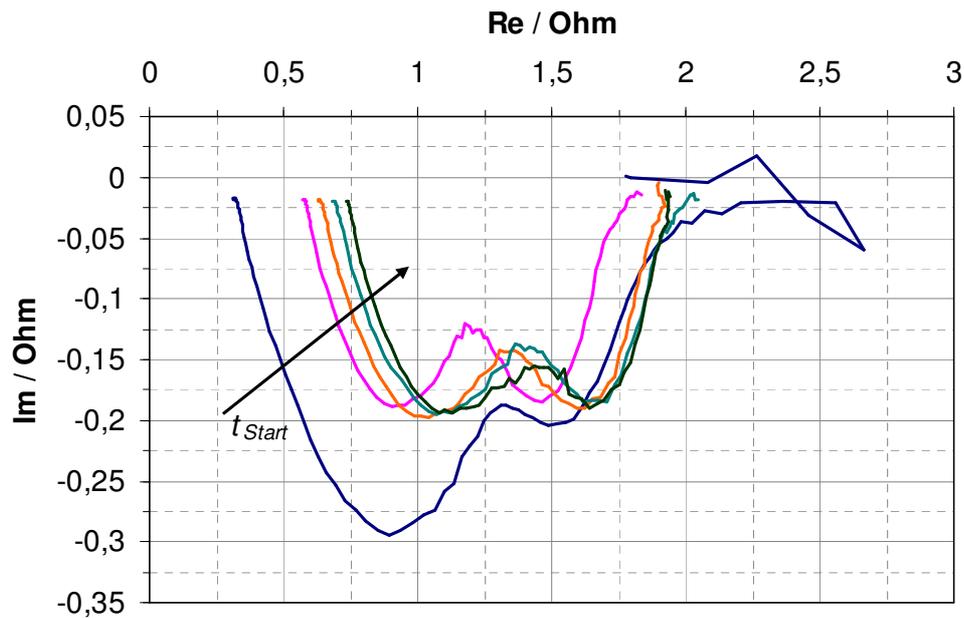


Abbildung C.2 Impedanzspektren im Betrieb einer Einzelzelle mit 1 cm^2 Elektrodenfläche bei $y_{\text{CO}}=22\%$, $y_{\text{H}_2}=20\%$, $y_{\text{C}_2\text{H}_2}=0,1\%$, Rest: N_2 , $T = 650^\circ\text{C}$, $j = 300 \text{ mA/cm}^2$, Beginn der jeweiligen Impedanzmessung nach $t_{start} = 13, 155, 267, 409, 548 \text{ min}$ (vgl. Kap. 6.2.5).

C.2 Vergleich der U/I-Kennlinien im H₂- und Reformatbetrieb bei T = 750°C

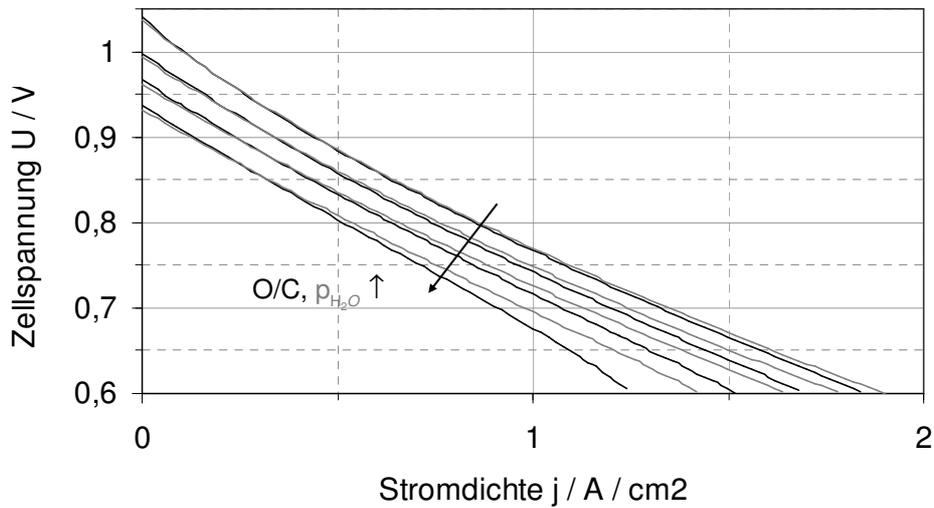


Abbildung C.3 Vergleich der U/I-Kennlinien im Reformatbetrieb mit denen im H₂/H₂O-Betrieb bei T = 750°C für O/C (y_{H₂O}) = 1,24 (6%); 1,58 (14,4%); 1,91 (22,8%); 2,24 (31,2%) A_Z = 1cm², $\dot{V}_{Anode}^0 = 188$ ml/min ml/min, y_{N₂,ein} = 52%. Reformatbetrieb: y_{H₂,ein}, y_{CO,ein}, y_{CO₂,ein}, y_{H₂O,ein} entsprechend Gleichgewichtszusammensetzung, d_A=1mm, im H₂-Betrieb wurde das gleiche Stromäquivalent wie im Reformatbetrieb eingestellt (11,3 A)

C.3 Vergleich der elektrochemischen Leistungen der getesteten Zellen

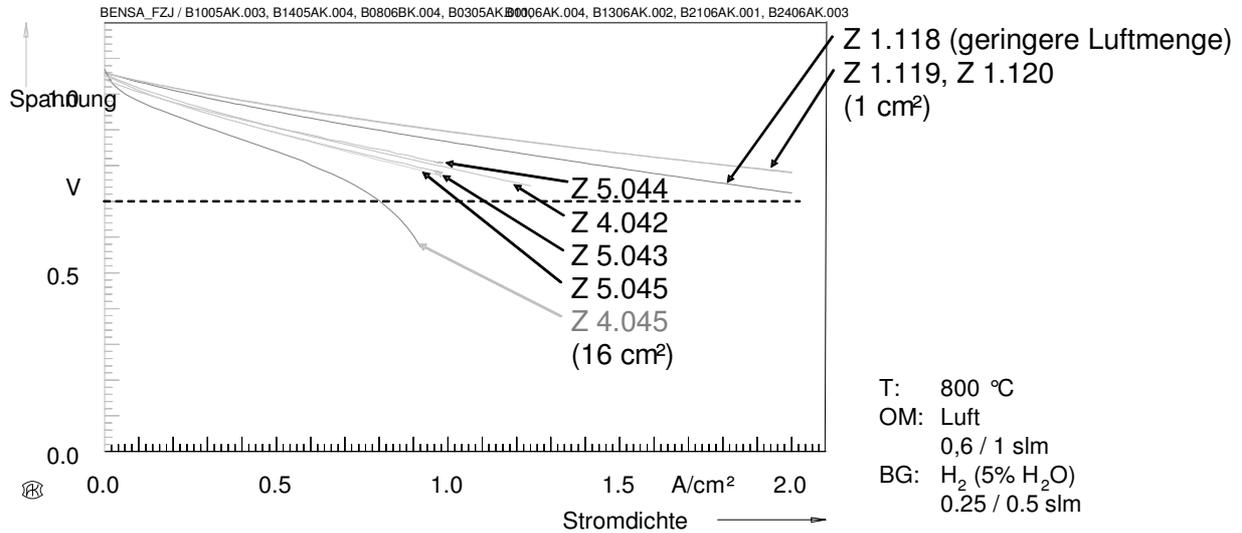


Abbildung C.4: Strom/Spannungs-Kennlinien der getesteten FZJ ASC's bei 800 °C im Luft / H₂ (5 % H₂O) Betrieb.

Im Falle der getesteten FZJ-ASC's wurde, abgesehen von Zelle 4.045, eine hohe Reproduzierbarkeit festgestellt, es zeigten sich allerdings Unterschiede zwischen Zellen mit 1 und 16 cm² Elektrodenfläche (s. Abbildung C.4). Die Ursache für diesen Unterschied ist im wesentlichen auf die unterschiedliche Brenngasausnutzung zurückzuführen. In Abbildung C.5 sind neben den Kennlinien für die 1 und 16 cm² Zelle jeweils die mittlere EMK, die sich aus der Brenngaszusammensetzung unter Berücksichtigung der Brenngasausnutzung ergibt mit eingetragen.

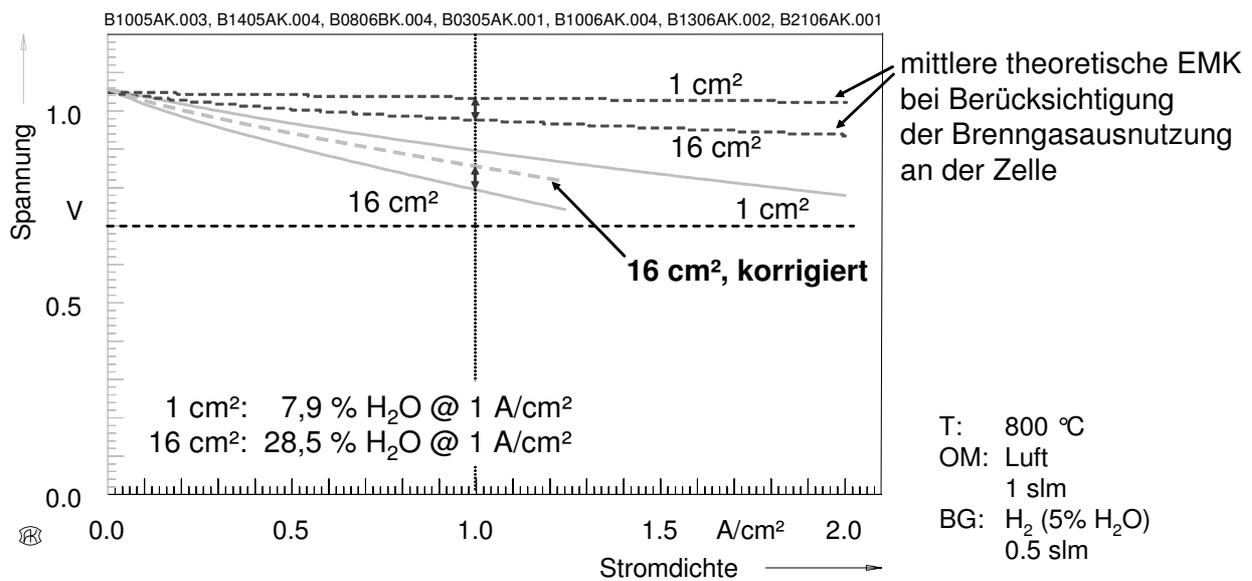


Abbildung C.5: Vergleich der Strom/Spannungs-Kennlinien von FZJ ASC's mit 1 cm² und 16 cm² Elektrodenfläche bei 800 °C im Luft / H₂ (5 % H₂O) Betrieb. Die Kennlinie der Zelle mit 16cm² Kathodenfläche wurde korrigiert (gestrichelte Kennlinie), in dem die im Vergleich zur Zelle mit 1cm² Kathodenfläche niedrigere berechnete EMK hinzuaddiert wurde

Korrigiert man die Kennlinie der 16 cm² Zelle um die Differenz in der EMK so verringert sich die Differenz zwischen den Kennlinien der beiden Zellen, die verbleibenden Unterschiede sind auf die schlechtere bzw. unvollständige Kontaktierung der 16 cm² Zelle zurückzuführen. Ist eine großflächige Zelle nur geringfügig gewölbt oder wölbt sie sich während der Reduktion so kann mit den verwendeten Kontaktnetzen kein vollflächiger Kontakt mit konstantem Anpressdruck erzielt werden. Teilbereiche der Zelle sind dann nur unzureichend kontaktiert.

C.4 Betrieb einer SOFC-Einzelzelle in Kopplung mit einem technischen CPOX-Reaktor

Um die Grundlagenuntersuchungen zur Stabilität der elektrischen Leistung im Betrieb mit dem synthetischen Reformat aus Kap. 6.2.4 zu verifizieren, wurden in Zusammenarbeit mit dem Engler-Bunte-Institut – Bereich Gas, Erdöl, Kohle (EBI) der Universität Karlsruhe Versuche durchgeführt, in denen eine SOFC-Einzelzelle mit 16 cm² Elektrodenfläche mit Reformat aus einem technischen Diesel-CPOX-Reaktor betrieben wurde. Der Diesel-CPOX-Reaktor mit einer maximalen Diesel Heizleistung von 12 kW wurde von der Firma

J. Eberspächer GmbH & Co. KG entwickelt. Weitere Daten zum Reformer und zu der Betriebsweise des Teststandes finden sich in [106]. Abbildung C.6 zeigt das Verfahrensfließbild des am EBI befindlichen Teststandes, der im Rahmen einer Dissertation zur Charakterisierung des CPOX-Reaktors aufgebaut und betrieben wurde [106]. Die Komponenten, die nachträglich zur Kopplung des Reaktors mit der SOFC eingefügt wurden, sind umrandet. Das Reformat wurde der Zelle über einen bypass zugeführt. Die Einstellung des Volumenstroms von 750 ml/min für die Anodenseite der SOFC erfolgte in den ersten Messungen über ein Nadelventil, im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde hierzu ein Massendurchflussregler hinter der Zelle eingesetzt.

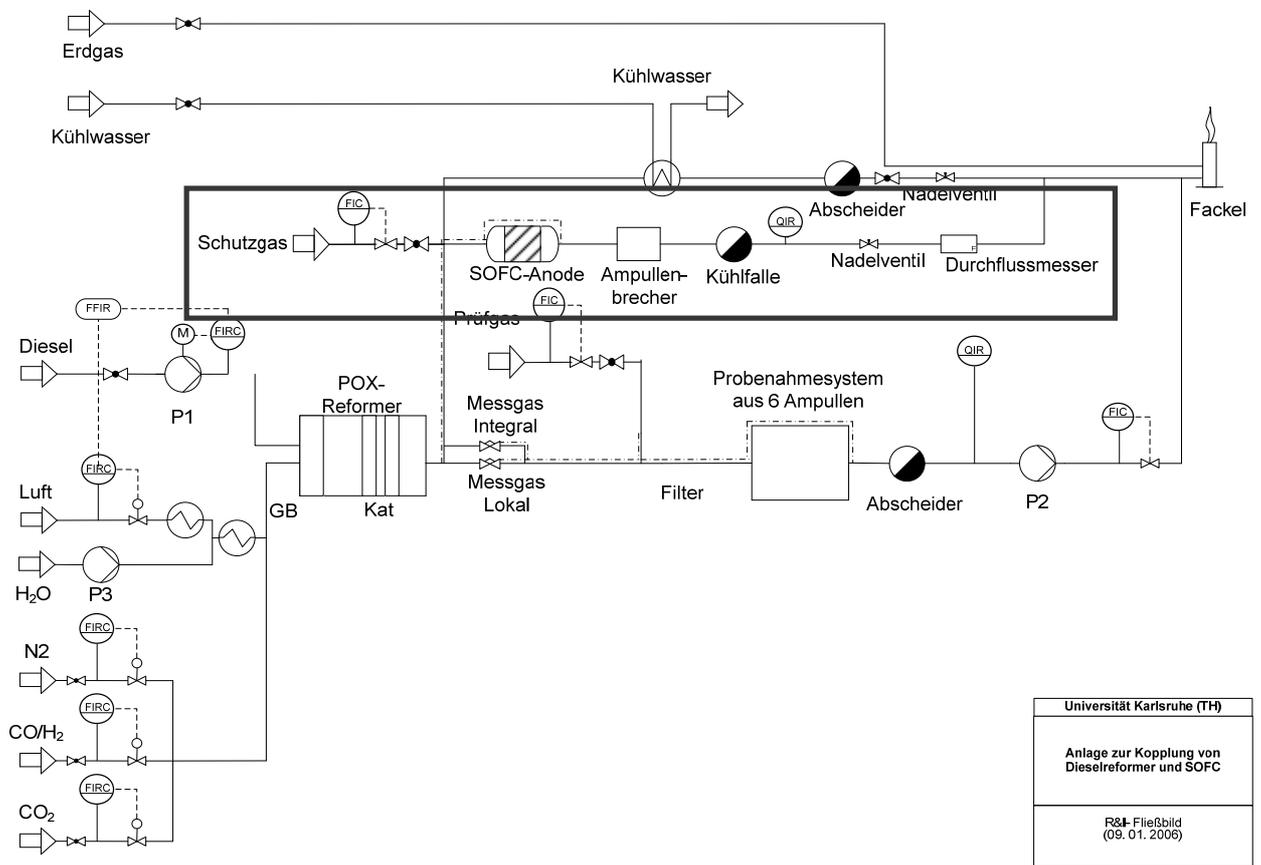


Abbildung C.6 Verfahrensfließbild des Teststandes zur Kopplung einer technischen Reformertestanlage mit einer SOFC-Einzelle.

Das Housing, in dem die SOFC-Einzelle getestet wurde, wurde aus hochtemperaturfestem Stahl gefertigt (s. Abbildung C.7).

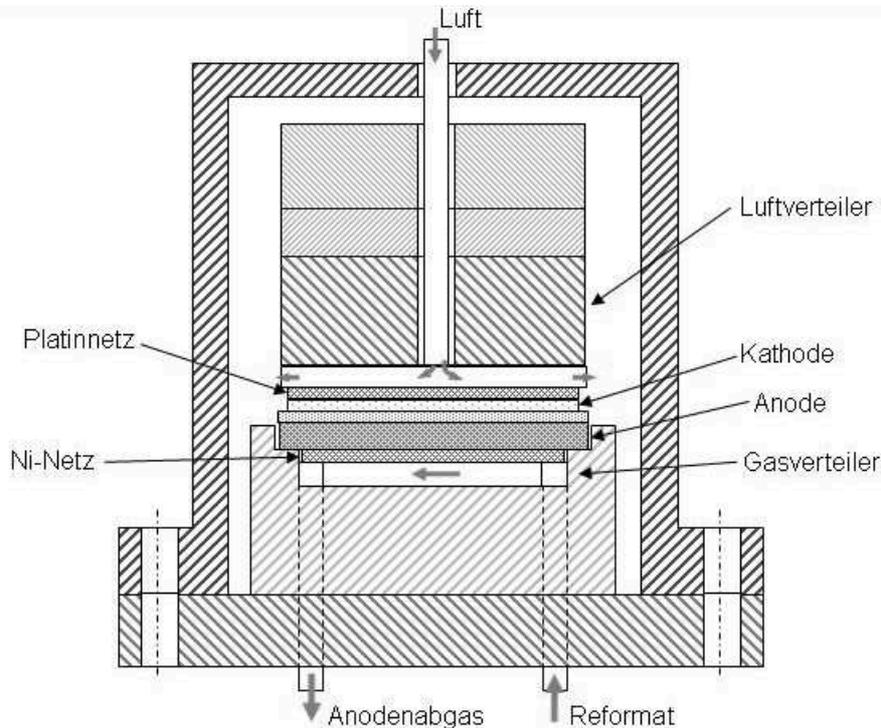


Abbildung C.7 Housing zur Aufnahme der SOFC-Einzelzelle im Kopplungsteststand

Das Housing befindet sich in einem Ofen, mit dem die gewünschte Zelltemperatur eingestellt wurde, welche mit Hilfe eines in den Anodengasverteiler eingeführten Thermoelements gemessen wurde.

Zu Beginn jeder Messreihe an einer Zelle wurde diese zunächst mit Stickstoff aufgeheizt, bevor die Reduktion des NiO an der Anode bei $T = 800^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wurde. Hierzu wurde über 30 min Formiergas (mit $y_{\text{H}_2} = 5\%$, Rest N_2) und anschließend über mindestens 60 Minuten reiner Wasserstoff zugegeben. Die Leerlaufspannungen, die sich nach der Reduktion bei $T = 800^{\circ}\text{C}$ ergaben, lagen bei $U_0 = 1,18..1,2$ V. Es konnte somit eine sehr hohe Dichtigkeit erzielt werden ($y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2..0,5\%$). Vor der Beaufschlagung mit Reformat bei der eingestellten Zelltemperatur wurde die Anode mit Formiergas im reduzierten Zustand gehalten. Anschließend wurde die Zelle über eine definierte Betriebsdauer mit Reformat beaufschlagt.

Für diese Versuchsreihe wurde dabei wie folgt vorgegangen:

1. Beaufschlagung der SOFC-Anodengasseite mit Formiergas (5% H_2 in N_2). Betrieb des Reformers bis stationärer Zustand erreicht ist.

2. Beaufschlagung der SOFC über 8 h mit Reformat bei definiertem O/C-Verhältnis und $T = 650^{\circ}\text{C}$ (genauere Angaben über die Betriebsweise des Reformers zur Erreichung des O/C-Verhältnisses finden sich in [106])
3. Stopp: Abkühlen der SOFC in N_2
4. Regeneration des Reformerkatalysators mit Luft
5. Ausbau und Untersuchung der Zellen

Abbildung C.8 zeigt den Zustand der Anode und die Reformatqualität, die sich in den Versuchen ergab.

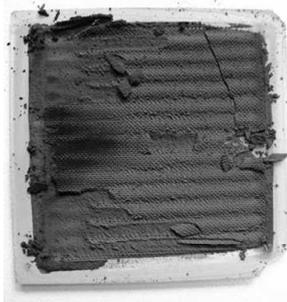
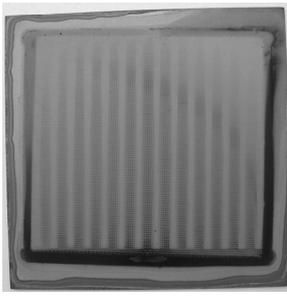
| O/C | O/C=1,28 | O/C=1,70 | O/C=1,83 |
|--|--|---|--|
| Bild der Zelle nach den Betriebsphasen |  |  |  |
| KW – Gehalt an Reaktoraustritt | $y_{\text{CH}_4} = 0,2 - 0,5\%$ $y_{\text{C}_2} = 100-1000 \text{ ppm}$ $y_{\text{C}_3} = 50 - 1000 \text{ ppm}$ | $y_{\text{CH}_4} = 600 \text{ ppm}$ $y_{\text{C}_2} = 41 \text{ ppm}$ $y_{\text{C}_3} = 11 \text{ ppm}$ | $y_{\text{CH}_4} = 480 \text{ ppm}$ $y_{\text{C}_2} = 10 \text{ ppm}$ $y_{\text{C}_3} = 0 \text{ ppm}$ |

Abbildung C.8 Ergebnisse der Untersuchungen im gekoppelten Betrieb über $t_{\text{Betrieb}}=8\text{h}$ bei $T = 650^{\circ}\text{C}$. Bei $\text{O/C} = 1,28$ konnte kein stationärer Zustand der Reformatzusammensetzung erreicht werden, so dass für den Kohlenwasserstoffgehalt nur ein Bereich angegeben werden kann. y_{C_2} steht dabei für die Summe aller mit einem Micro-GC detektierten Verbindungen mit jeweils 2 Kohlenstoffatomen, y_{C_3} für die Summe aller Verbindungen mit jeweils 3 Kohlenstoffatomen

Die optische Analyse der Anodenoberfläche bestätigt den großen Einfluss des O/C-Verhältnisses auf die Koksausbeute, der auch schon in Kapitel 6.2 festgestellt wurde. An der

Anode der Zelle, die bei $O/C = 1,83$ betrieben wurde, konnten auch mit dem Rasterelektronenmikroskop keine Koksablagerungen festgestellt werden. Wie im Betrieb mit Modellreformat konnte auch in diesen Untersuchungen nachgewiesen werden, dass bei $T = 650^\circ\text{C}$ für $O/C > 1,81$ und $y_{\text{C}_2\text{H}_2} < 100\text{ppm}$ ein stabiler Betrieb über mehrere Stunden ohne Koksbildung auf der Zelle möglich ist.

C.5 Blindmessungen zur Ermittlung der Kohlenstoffausbeute im Messaufbau ohne Brennstoffzelle

Die Blindmessungen zur Ermittlung der Kohlenstoffausbeute im Messaufbau ohne Brennstoffzelle wurden in Messstand Typ B durchgeführt. Dabei wurde die SOFC-Einzelzelle durch ein 1 mm dickes Al_2O_3 -Vlies mit den Abmessungen von 50 X 50 mm ersetzt. Abgedichtet wurde der Anodengasraum durch eine 200 μm dicke, gasdicht gesinterte Platte aus 8YSZ mit den Abmessungen von 53 X 53 mm. Die Kohlenstoffausbeute wurde dabei über das in Kap. 4.4 beschriebene Verfahren bestimmt.

Tabelle C.3 Bei $T = 750^\circ\text{C}$ im Messaufbau ohne Brennstoffzelle ermittelte Kohlenstoffausbeute im Betrieb mit idealem Reformat

| t_{Betrieb} | O/C | Y_{C} |
|----------------------|-------|----------------|
| 120 | 1,91 | 0 |
| 120 | 1,58 | 0 |
| 120 | 1,24 | 1,76689E-06 |

Tabelle C.4 Bei $T = 750^\circ\text{C}$ im Messaufbau ohne Brennstoffzelle ermittelte Kohlenstoffausbeute im Betrieb mit dem 1. synthetischen Modellreformat

| t_{Betrieb} | O/C | Y_{C} |
|----------------------|-------|----------------|
| 120 | 1,58 | 0,000713076 |

| | | |
|-----|------|-------------|
| 120 | 1,24 | 0,001274588 |
|-----|------|-------------|

Tabelle C.5 Bei $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ im Messaufbau ohne Brennstoffzelle ermittelte Kohlenstoffausbeute im Betrieb mit idealem Reformat

| t_{Betrieb} | O/C | Y_C |
|----------------------|------|-------------|
| 120 | 2,25 | 0 |
| 120 | 1,91 | 1,77656E-06 |
| 120 | 1,58 | 1,35488E-06 |
| 120 | 1,24 | 3,3624E-05 |
| 360 | 0 | 2,04158E-05 |

Tabelle C.6 Bei $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ im Messaufbau ohne Brennstoffzelle ermittelte Kohlenstoffausbeute im Betrieb mit dem 1. synthetischen Modellreformat

| t_{Betrieb} | O/C | Y_C |
|----------------------|------|-------------|
| 120 | 2,58 | 0 |
| 120 | 1,91 | 7,99293E-05 |
| 120 | 1,24 | 0,000298927 |
| 360 | 1,24 | 0,000260134 |

D Übersicht über die durchgeführten Messungen

Tabelle D.7: Betriebsbedingungen, die bei der Parametervariation zur Quantifizierung der Kohlenstoffausbeute eingestellt wurden

| Temperatur T / [°C] | Ausgangsgasgemisch der Variation | Varierte Größe | Variierter Bereich | Betriebsdauer t_{Betrieb} | Bemerkungen |
|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------|
| | | | | | |
| 650 | Id. Reformat | y_{H_2} | 5%-47 % | 30 | - |
| | | $y_{\text{H}_2\text{O}}$ | 0-10% | 30 | - |
| | | y_{CO} | 4%-22% | 30 | - |
| | | y_{CO_2} | 3%-10% | 30 | |
| | | $y_{\text{C}_2\text{H}_2}$ | 0-0.5% | 30 | - |
| | | - | - | 30, 60, 120, | |
| | 1.synth. Modellreformat | - | - | 30, 60, 120, | |
| | Id. Reformat | O/C | 1,24 | 120 | |
| | | | 1,41 | | |
| | | | 1,58 | | |
| | | | 1,74 | | |
| | | | 1,91 | | |
| 2,25 | | | | | |
| 1.synth. Modellreformat | O/C | 1,24 | 120 | | |
| | | 1,58 | | | |
| | | 1,74 | | | |
| | | 2,00 | | | |
| | | 2,58 | | | |

| | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|--------------|-----|--|
| 700 | Id. Reformat | - | - | 120 | | |
| | 1.synth. Modellreformat | - | - | 120 | | |
| 750 | Id. Reformat | O/C | 1,24 1,58 1,66 1,74 1,91 2,25 2,58 | 120 | | |
| | 1.synth. Modellreformat | O/C | 1,24 1,58 1,66 1,74 2,24 2,58 | 120 | | |
| | Id. Reformat | - | - | 30, 60, 120, | | |
| | 1.synth. Modellreformat | - | - | 30, 60, 120, | | |
| | 800 | Id. Reformat | - | - | 120 | |
| | | 1.synth. Modellreformat | - | - | 120 | |
| | 850 | Id. Reformat | - | - | 120 | |
| 1.synth. Modellreformat | | - | - | 120 | | |

Tabelle D.8 Betriebsbedingungen, die bei der Parametervariation zur Ermittlung des Methanumsatzes eingestellt wurden.

| Temperatur / [°C] | Ausgangsgas -gemisch der Variation | Variierte Größe | Variierter Bereich | Verweil- | Ort der Messstelle in Strömungs- richtung /cm |
|----------------------|--|--------------------|-----------------------|-----------------|---|
| | | | | zeit τ / s | |
| 600 | 2.synth. Modell-reformat | y_{H_2} | 5...17% | 0,037 | 4 |
| | | y_{H_2O} | 2...14% | 0,037 | 4 |
| | | y_{CO} | 4...15% | 0,037 | 4 |
| | | y_{CO_2} | 6...18% | 0,037 | 4 |
| | | y_{CH_4} | 0...2% | 0,037 | 4 |
| 625 | 2. synth. Modellreformat | y_{CH_4} | 0,1...1% | 0,037 | 4 |
| 650 | 2. synth. Modellreformat | y_{H_2} | 5...17% | 0,037 | 4 |
| | | y_{H_2O} | 2...14% | 0,037 | 4 |
| | | y_{CO} | 4...12% | 0,037 | 4 |
| | | y_{CO_2} | 10,4...18% | 0,037 | 4 |
| | | y_{CH_4} | 0...1% | 0,037 | 4 |
| | | - | - | 0,056 | 4 |
| | | - | - | 0,028 | 4 |
| | | - | - | 0,028 | 3 |
| | | - | - | 0,018 | 2 |
| | | | | | 0,009 |
| 675 | 2.synth. Modellreformat | y_{CH_4} | 0,1...1% | 0,037 | 4 |
| 700 | 2.synth. | y_{CH_4} | 0,1...1% | 0,037 | 4 |

| | | | | | |
|-----|----------------------------|------------------|----------|-------|---|
| | Modellreformat | | | | |
| 750 | 2.synth. Modellreformat | y _{H2} | - | 0,037 | 4 |
| | | y _{H2O} | 2...30% | 0,037 | 4 |
| | | y _{CO} | - | 0,037 | 4 |
| | | y _{CO2} | 6...30% | 0,037 | 4 |
| | | y _{CH4} | 0...20% | 0,037 | 4 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,112 | 4 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,056 | 4 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,028 | 4 |
| | | y _{CH4} | 1% | 0,028 | 3 |
| | | y _{CH4} | 1% | 0,018 | 2 |
| | | y _{CH4} | 1% | 0,009 | 1 |
| 850 | 2.synth. Modellreformat | y _{H2} | - | 0,037 | 4 |
| | | y _{H2O} | 10...30% | 0,037 | 4 |
| | | y _{CO} | - | 0,037 | 4 |
| | | y _{CO2} | 6...30% | 0,037 | 4 |
| | | y _{CH4} | 0...20% | 0,037 | 4 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,112 | 4 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,056 | 4 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,028 | 4 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,028 | 3 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,018 | 2 |
| | | y _{CH4} | 10% | 0,009 | 1 |

E Stoffwerte

| Komponente | $M_i /$ kg/kmol | $\sigma_i /$ ° Å | ϵ_i/k / K | $(\sum v)_i$ | $A_i /$ J/(mol K) | $B_i /$ J/(mol K ²) | $C_i /$ J/(mol K ³) | $D_i /$ J/(mol K ⁴) |
|------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|--------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| CH ₄ | 16 | 3,758 | 148,6 | 24,4 | 4,598 | 1,245E-2 | 2,86E-6 | -2,7E-9 |
| H ₂ O | 18 | 2,641 | 809,1 | 12,7 | 7,701 | 4,595E-4 | 2,521E-6 | -0,859E-9 |
| CO ₂ | 44 | 3,941 | 195,2 | 26,9 | 4,728 | 1,754E-2 | -1,338E-5 | 4,097E-9 |
| CO | 28 | 3,69 | 91,7 | 18,9 | 7,373 | -0,307E-2 | 6,662E-6 | -3,037E-9 |
| O ₂ | 32 | 3,467 | 106,7 | 16,6 | 6,713 | -0,879E-6 | 4,17E-6 | -2,544E-9 |
| H ₂ | 2 | 2,827 | 59,7 | 7,07 | 6,483 | 2,215E-3 | -3,298E-6 | 1,826E-9 |

Steigende Umweltschutzanforderungen verlangen nach effizienteren und emissionsärmeren Stromquellen in Fahrzeugen. Eine Alternative zum herkömmlichen Bordnetzversorgungssystem bietet die Brennstoffzelle, welche die im Brennstoff enthaltene Energie direkt in elektrische Energie wandeln kann. Der Strom kann so mit einem wesentlich höheren Wirkungsgrad bereitgestellt werden, als über die konventionelle Kette Motor-Generator-Batterie. Die Hochtemperaturbrennstoffzelle mit Festelektrolyt (SOFC) erlaubt wegen ihrer hohen Betriebstemperatur von 600 bis 1000°C den direkten Einsatz von Reformatgasen aus Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Erdgas, Benzin oder Diesel. Es können so sehr kompakte Systeme realisiert werden.

In der Literatur gibt es einige Untersuchungen zum Einsatz der Brennstoffzelle in Bordnetz (APU)-Systemen. Die Anforderungen für den Serieneinsatz an die elektrische Leistungsdichte und an die Lebensdauer konnten jedoch noch nicht erfüllt werden. Insbesondere Koksbildung auf der Brennstoffelektrode (Anode) stellt ein Problem beim Einsatz von Dieselreformat dar.

In dieser Arbeit werden daher Untersuchungen an SOFC-Einzelzellen durchgeführt, durch die ein stabiler und effizienter Betrieb der SOFC mit Dieselreformat möglich wird. Hierzu werden in Messungen Betriebspunkte identifiziert, an denen die Zelle ohne verstärkte Degradation der elektrischen Leistung durch Koksbildung betrieben werden kann. Es werden mathematische Modelle erstellt, mit denen der Methanumsatz und der Konzentrationsverlauf der Gase in der Anode wiedergegeben und die zu erwartende Stackleistung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und der Zellausführung berechnet werden können. Anhand der Simulationsrechnungen wird außerdem das Wirkungsgradpotential für weiterentwickelte Zellen aufgezeigt.

