

„Verhalten eines kohlenwasserstoffhaltigen Rohgases aus hydrothormaler Biomassvergasung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC“

zur Erlangung
des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

Von

Dipl.-Ing. Xiaowei Huang
aus Shandong, VR. China

Tag des Kolloquiums: 14.12.2015
Referent: Prof. Dr.-Ing. R. Reimert
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. E. Ivers-Tiffée



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 3.0 Deutschland Lizenz (CC BY 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/de/>

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner vierjährigen Forschungstätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Meinem Doktorvater und Lehrer, Herrn Prof. Dr. Rainer Reimert danke ich sehr herzlich für seine engagierte Betreuung meiner Arbeit. Er unterstützte mich mit steter Diskussionsbereitschaft, Kritik und Anregungen.

Für die freundliche Übernahme des Korreferates bedanke ich mich sehr bei Frau Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée.

Auch bei allen Mitarbeitern des Engler-Bunte-Instituts, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben, möchte ich mich herzlich bedanken. An erster Stelle steht dabei Walter Sawady. Er hat mich in allen Fragen zum Bau der Versuchsanlage beraten und mit konstruktiven Ideen unterstützt. Ebenso möchte ich mich bei Sabine Hug bedanken. Sie hat mir unermüdlich bei den chromatographischen Messungen geholfen. Gregor Worringer und Patrick Fertl danke ich für ihre fachliche Diskussion und sprachliche Unterstützung.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Henrik Timmermann, André Leonide und allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE), die mich bei der Versuchsdurchführung an einem einzelzellenteststand unterstützt haben.

Meine Studienarbeiter Alexander Müller, Benedict Walter Perera und Thosten Dickel trugen ebenfalls zum Gelingen der Arbeit bei.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Ziel und Umfang der Untersuchungen	6
3	SOFC im Betrieb mit Brenngasen aus Biomassevergasung	9
3.1	Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).....	9
3.1.1	Funktionsweise der SOFC.....	9
3.1.2	Arbeitsspannung der Brennstoffzelle	10
3.1.3	Brennstoffzellenstacks und -systeme.....	12
3.2	Brenngaserzeugung aus Biomassen	14
3.2.1	Biomasse.....	14
3.2.2	Biomassevergasung	21
3.2.3	Gasnutzung	36
3.3	Koppelung von SOFC mit Biomassevergasung	37
3.4	Kohlenstoffablagerung im SOFC-Betrieb mit kohlenwasserstoff- haltigen Brenngasen.....	41
4	Versuchsapparaturen und durchgeführte Messungen.....	47
4.1	Versuchsapparaturen	47
4.1.1	Einzelzellteststand zur Untersuchung der Kohlenstoffablagerung.....	47
4.1.2	Apparatur für reaktionstechnische Untersuchungen	54
4.2	Durchgeführte Messungen	57
4.2.1	Messprogramm.....	57
4.3	Definition der verwendeten Größen	67
5	Thermodynamische Betrachtung	69
6	Modellierung der homogenen Gasphasenreaktionen	73
6.1	Einführung in CHEMKIN®	73
6.2	Verwendeter Reaktionsmechanismus	74
6.3	Modellierung.....	75
7	Ergebnisse und Diskussion.....	79
7.1	Homogene Gasphasenreaktionen verschiedener Kohlenwasserstoffe	79
7.1.1	Modellgas 1	79
7.1.2	Modellgas 2	88
7.1.3	Modellgas 3	90
7.1.4	Modellgas 4	93
7.1.5	VERENA-Modellgas	94
7.1.6	Rußbildung bei den homogenen Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen	98

7.2	Kohlenstoffhaltige Ablagerungen in der mit Kohlenwasserstoffhaltigem Brenngas betriebenen SOFC	100
7.2.1	Rußbildung bei der SOFC im Betrieb mit VERENA-Gas.....	100
7.2.2	Rußbildung bei der SOFC im Betrieb mit verschiedenen Modellgasen	102
7.3	Dampfreformierung von Modellgas 1 am Anodenkatalysator der SOFC.....	106
7.3.1	Voruntersuchungen zum inneren und äußeren Stofftransport.....	108
7.3.2	Bestimmung kinetischer Parameter der Dampfreformierung von Ethan.....	111
8	Zusammenfassung	117
9	Summary	121
10	Verwendete Größen, Indizes und Abkürzungen	125
10.1	Lateinisch.....	125
10.2	Griechisch	128
10.3	Indizes (tiefgestellt).....	129
10.4	Abkürzungen	130
A	Anhang.....	132
A.1	Ergänzende Informationen zu verwendeten Versuchsapparaturen und zur Analytik	132
A.1.1	Rohrreaktor und Katalysator für die homogenen Gasphasenreaktionen und für die heterogene Dampfreformierung	132
A.1.2	Analytik.....	135
A.2	Reduzierung des detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der homogenen Gasphasenreaktionen des Modellgases 1 im Laborreaktor.....	137
A.2.1	Reaktionsablauf entlang des Reaktorrohrs	137
A.2.2	Sensitivitätsanalyse	139
A.2.3	ROP (Rate of production) – Analyse.....	140
A.2.4	Kettenreaktion – Reduzierter Reaktionsmechanismus.....	142
A.3	Analyse des in der Kühlfalle anfallenden Kondensats.....	142
A.4	Einfluss des Stofftransports auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Dampfreformierung von Ethan am Ni/YSZ-Katalysator	146
A.4.1	Porendiffusion	146
A.4.2	Filmdiffusion	148
A.5	Berechnung der Bodensteinzahl (Bo)	152
A.6	Ergänzungen zu den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen	156
A.6.1	Thermodynamische Untersuchung zum Einfluss der Reaktionstemperatur bzw. des Wasserdampfanteils auf die Rußbildung.....	156
A.6.2	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der wichtigsten Reaktionen bei der internen Dampfreformierung eines Brenngases	157

Literatur.....	158
----------------	-----

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Entwicklung des globalen Primärenergieverbrauchs nach Energieträgern im Szenarienvergleich [2].....	2
Abbildung 1.2: Entwicklung der globalen CO ₂ -Emissionen nach Sektoren im Szenarienvergleich [2]	2
Abbildung 1.3: Kraftwerkswirkungsgrade als Funktion der maximalen Temperatur der Arbeitsmittel [6].....	4
Abbildung 3.1: Funktionsprinzip der SOFC [9]	10
Abbildung 3.2: Zellspannung und Verluste einer Brennstoffzelle [9].....	12
Abbildung 3.3: Schematisch Darstellung eines Brennstoffzellenstacks nach dem planaren Konzept [9]	13
Abbildung 3.4: Fließbild der 1kW-Hausenergieversorgungsanlage von Sulzer Hexis, [9].	14
Abbildung 3.5: Klassifikation biogener Festbrennstoffe gemäß CEN/TS 14 961 [13]	16
Abbildung 3.6: schematische Darstellung der Prozesse der Biomassevergasung [18].....	23
Abbildung 3.7: Konzepte der Biomassevergasung [14].....	25
Abbildung 3.8: Schema der Vergasertypen nach den fluiddynamischen Eigenschaften [19]	26
Abbildung 3.9: Varianten der Ausführungen des Wirbelschichtvergasers [14].....	28
Abbildung 3.10: Varianten der Ausführungen des Zweibettwirbelschicht: Biomasse	31
Abbildung 3.11: Varianten der Ausführungen der Flugstromvergasung: Carbo-V Vergaser (l.) [30], and GSP Vergaser (r.) [31].	32
Abbildung 3.12: Vereinfachtes Fließbild der hydrothermalen Vergasung [35].	34
Abbildung 3.13: Das Fließschema des Viking gasifier combined heat and power (CHP) Systems, (a) Zweistufiger Festbettvergasers, (b) Gasreinigung und –konditionierung, (c) SOFC [38].....	39
Abbildung 3.14: Das Fließschema der Kopplung von Güssing Vergaser mit SOFC (zusammengefasst aus [63] und [64]).	40
Abbildung 3.15: Das Fließschema der Gaskonditionierung zur Aufbereitung von Holzgas für den Einsatz des Produktgases in SOFC [49].	41
Abbildung 3.16: Kohlenstoffbildung von 1-Buten auf Nickelfolie [74] ($p_{C_4H_8} = 13,33 \text{ kPa}$, $p_{H_2} = 3,33 \text{ kPa}$).....	42
Abbildung 3.17: Mechanismus zur Bildung der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Gasphase nach Franklach [81].....	45
Abbildung 4.1: Aufbau des verwendeten Einzelzellteststandes am IWE, erweitert nach Timmermann [10].....	48

Abbildung 4.2: Integration der externen Befeuchtungseinheit in den Einzelzellmessplatz [85]	49
Abbildung 4.3: Detaillierter Aufbau der externen Befeuchtungseinheit [85]	50
Abbildung 4.4: Prinzipbild der Anbindung der Entschwefelungseinheit [85]. [Granulat: Mischung aus 15% DESULF-1 (Name Verkaufsprodukt: F 3-01) + 85% DESULF-2 (Name Verkaufsprodukt: F 8-01) der Firma BASF].	51
Abbildung 4.5: Prinzipieller Aufbau des Einzelzellmessplatzes bestehend aus dem im Ofen integrierten Housing mit der Zelle, einer Gasmischbatterie zur Bereitstellung verschiedener Oxidations- und Brenngasmischungen, einer elektronischen Last zur elektrischen Belastung der Zelle, Digitalmultimeter zur Erfassung von Spannungen, Strömen und Temperaturen und ggf. einem Impedanzmessgerät (FRA Frequency Response Analyzer) für Impedanzmessungen [85].	52
Abbildung 4.6: Aufbau der verwendeten Laboranlage am EBI	56
Abbildung 4.7: Schematischer Ablauf der quantitativen Bestimmung der Kohlenstoffablagerungen [91]	58
Abbildung 4.8: Zusammensetzung des VERENA-Gases aus hydrothormaler Vergasung von Glycerin	62
Abbildung 5.1: Berechnete Gleichgewichtsrußausbeute für das VERENA-Modellgas bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen ($p=1,2\text{bar}$, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=29,1$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=1,3$, $\text{C}_3\text{H}_8=0,82$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0,16$, $\text{C}_7\text{H}_8=0,02$, Rest H_2O und N_2)	70
Abbildung 5.2: Thermodynamische Rußgrenze beim SOFC-Betrieb mit verschiedenen Modellgasen ($p=1,2\text{ bar}$, trockene Gaszusammensetzung von Modellgas 1 bzw. VERENA-Modellgas s. Tabelle 4.4)	71
Abbildung 5.3: Gleichgewichtsproduktverteilung beim SOFC-Betrieb mit dem Modellgas 2 ($p=1,2\text{bar}$, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=29,1$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_3\text{H}_8=0,82$, $\text{H}_2\text{O}=30,05\%$, Rest N_2 .)	71
Abbildung 6.1: Modulare Struktur des Programmpakets CHEMKIN® [97]	73
Abbildung 7.1: Temperaturprofile entlang des Reaktors bei unterschiedlichen gemessenen maximalen Reaktortemperaturen für Modellgas 1 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=29,1$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=1,3$, $\text{C}_3\text{H}_8=0$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0$, $\text{C}_7\text{H}_8=0$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$ Rest N_2 , $p=1,2\text{ bar}$, $\dot{V}_{\phi_{\text{N,ges}}} = 500\text{ ml/min}$)	80
Abbildung 7.2: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 1, (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=30,2$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=1,3$, $\text{C}_3\text{H}_8=0$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0$, $\text{C}_7\text{H}_8=0$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$, $p=1,2\text{ bar}$, $\dot{V}_{\phi_{\text{N,ges}}} = 500\text{ ml/min}$, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: berechnete Ergebnisse)	81

Abbildung 7.3: Umsetzung von Ethan im Modellgas 1, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)	82
Abbildung 7.4: Anpassung der A-Faktoren für R1 und R2 im reduzierten Mechanismus, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2.....	84
Abbildung 7.5: Anpassung der A-Faktoren für R1 und R2 im reduzierten Mechanismus, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2.....	84
Abbildung 7.6: Anpassung der A-Faktoren für R1 und R2 im reduzierten Mechanismus, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2.....	85
Abbildung 7.7: Verweilzeitvariation für Modellgas 1, $p = 1,2\text{bar}$, $T_{R,\text{max.}} = 860^\circ\text{C}$, $V_{\phi_N} = 250\text{-}1250\text{ ml/min}$ ($\tau = 0,25\text{-}1,43\text{s}$), Gaszusammensetzung wie Abbildung 7.2 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)	85
Abbildung 7.8: Verweilzeitvariation für Modellgas 1, $p = 1,2\text{bar}$, $T_{R,\text{max.}} = 860^\circ\text{C}$, $V_{\phi_N} = 250\text{-}1250\text{ ml/min}$ ($\tau = 0,25\text{-}1,43\text{s}$), Gaszusammensetzung wie Abbildung 7.2 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)	86
Abbildung 7.9: Wasserstoffanteilvariation für Modellgas 1, $p = 1,2\text{bar}$, $T_{R,\text{max.}} = 860^\circ\text{C}$, $V_{\phi_N} = 500\text{ ml/min}$ (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=11,3\text{-}30,2$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=1,3$, $\text{C}_3\text{H}_8=0$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0$, $\text{C}_7\text{H}_8=0$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$, Rest N_2 , nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)	87
Abbildung 7.10: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 2 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=30,7$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=0$, $\text{C}_3\text{H}_8=0,8$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0$, $\text{C}_7\text{H}_8=0$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$, $p=1,2\text{ bar}$, $V_{\phi_{N,\text{ges}}} = 500\text{ ml/min}$, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)	89
Abbildung 7.11: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 2, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.10 (gemessene Ergebnisse).....	89
Abbildung 7.12: Umsetzung von Propan im Modellgas 2, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.10.....	90
Abbildung 7.13: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 3 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=31,3$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=0$, $\text{C}_3\text{H}_8=0$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0,2$, $\text{C}_7\text{H}_8=0$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$, $p=1,2\text{ bar}$, $V_{\phi_{N,\text{ges}}} = 500\text{ ml/min}$, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)	91

Abbildung 7.14: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 3, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.13 (gemessene Ergebnisse).....	92
Abbildung 7.15: Umsetzung von Butan im Modellgas 3, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.13 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse).....	92
Abbildung 7.16: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 4 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =31,5, CO=3,7, CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =0, C ₃ H ₈ =0, C ₄ H ₁₀ =0, C ₇ H ₈ =0,016, H ₂ O=48,1, p=1,2 bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}}$ = 500 ml/min, gemessene Ergebnisse)	93
Abbildung 7.17: Umsetzung von Toluol im Modellgas 4 (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.16, gemessene Ergebnisse,).....	94
Abbildung 7.18: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des VERENA-Modellgas (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =29,18, CO=3,7, CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =1,3, C ₃ H ₈ =0,8, C ₄ H ₁₀ =0,2, C ₇ H ₈ =0,02, H ₂ O=48,1, p=1,2 bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}}$ = 500 ml/min, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)	95
Abbildung 7.19: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des VERENA-Modellgases (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.18, gemessene Ergebnisse)	96
Abbildung 7.20: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des VERENA-Modellgases (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.18, gemessene Ergebnisse)	97
Abbildung 7.21: Umsatzung verschiedener Kolenwasserstoffe bei thermischer Zersetzung unterschiedlicher Modellgase (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.18, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse für VERENA-Modellgas, gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse für Modellgase 1-4, Kurve: simulierte Ergebnisse für VERENA-Modellgas)...	98
Abbildung 7.22: Temperaturvariation für verschiedene Modellgase (Bedingungen siehe die Versuche für jeweiliges Modellgas, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve: Trendlinie)	99
Abbildung 7.23: Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung am Einzelzellteststand im Betrieb mit dem VERENA-Gas (Rohgas aus hydrothermalen Vergasung von Glycerin) bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen (Gaszusammensetzung s. Abbildung 4.8, Parametereinstellung s. Tabelle 4.2, τ = 35ms).....	101
Abbildung 7.24: Untersuchungen zur Minimierung der Kohlenstoffbildung am Einzelzellteststand im Betrieb mit dem VERENA-Gas durch Erhöhung des Wasserdampfanteils (Gaszusammensetzungen s. Abbildung 4.8, Parametereinstellungen s. Tabelle 4.3, τ = 35ms).....	102
Abbildung 7.25: Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit dem Modellgas 1 bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =29,1, CO=3,7,	

CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =1,3, C ₃ H ₈ =0, C ₄ H ₁₀ =0, C ₇ H ₈ =0, H ₂ O=25,2 Rest: N ₂ , p=1,2 bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms).....	103
Abbildung 7.26: Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit dem Modellgas 2 bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =29,1, CO=3,7, CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =0, C ₃ H ₈ =0,8, C ₄ H ₁₀ =0, C ₇ H ₈ =0, H ₂ O=25,2 Rest: N ₂ , p=1,2 bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms, gepunktete Kurve: Trendlinie).....	104
Abbildung 7.27: Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit dem Modellgas 3 bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =29,1, CO=3,7, CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =0, C ₃ H ₈ =0, C ₄ H ₁₀ =0,16, C ₇ H ₈ =0, H ₂ O=25,2 Rest: N ₂ , p=1,2 bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms, gepunktete Kurve: Trendlinie).....	104
Abbildung 7.28: Vergleich der Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit unterschiedlichen Modellgasen bei unterschiedlichen Temperaturen (Wasseranteil liegt bei allen Versuchen bei 25,2 mol%, Zusammensetzung jeweiliger Modellgasen s. Tabelle 4.8-Tabelle 4.11, p=1,2 bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms, Symbole: gemessene Ergebnisse, gepunktete Kurve: Trendlinie).	106
Abbildung 7.29: Einfluss der Partikelgröße auf Ethanumsatz (a) und Weiszmodul (b) ($p_{ges} = 1,54$ bar,	109
Abbildung 7.30: Einfluss der Filmdiffusion auf Ethanumsatz (a) und die dimensionlose Zahl $Da_{II} \eta$ (b)	110
Abbildung 7.31: Einfluss des Wasserdampf-(a) bzw. Wasserstoffpartialdrucks (b) auf den Ethanumsatz.....	112
Abbildung 7.32: Einfluss des Ethanpartialdrucks auf den Ethanumsatz (a) und Bestimmung von n (b).....	114
Abbildung 7.33: Einfluss der Temperatur auf Ethanumsatz (a) und Bestimmung von k_0 und E_A (b).....	115
Abbildung 7.34: Zusammenstellung der Aktivierungsenergie der Dampfreformierung verschiedener Alkane am Ni-basierten Katalysator in Abhängigkeit von der C-Zahl)	116
Abbildung A.1: Aufbau des Rohrreaktors der Laboranlage für reaktionstechnische Untersuchungen mit verschiedenen Modellgasen (mit nebenstehender Darstellung der Anordnung der Katalysatorschüttung).....	133
Abbildung A.2: Simulierter Ethan-Umsatz entlang des Reaktors bei verschiedenen Temperaturen (p=1,2 bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 500$ ml/min, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =29,1, CO=3,7, CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =1,3, C ₃ H ₈ =0, C ₄ H ₁₀ =0, C ₇ H ₈ =0, H ₂ O=48,1 Rest N ₂).....	138
Abbildung A.3: Simulierter Ethen-Molanteil entlang des Reaktors bei verschiedenen Temperaturen (gleiche Bedingungen wie Abbildung A.2).....	138

Abbildung A.4: Simulierter Wasserstoff-Molanteil entlang des Reaktors bei verschiedenen Temperaturen (gleiche Bedingungen wie Abbildung A.2).....	139
Abbildung A.5: Die Sensitivitätsanalyse bezogen auf Ethan bei Reaktortemperatur von 860°C und Gasverweilzeit von 0.78 s.	140
Abbildung A.6: GC/MS-Analyse vom destillierten Wasser aus DVGW-Labor.....	144
Abbildung A.7: GC/MS-Analyse vom Kondensat-Wasser-Gemisch in den beiden Kühlfallen für den Versuch zu homogenen Gasphasenreaktion mit dem ARENA-Modellgas (Tabelle 4.5)	145
Abbildung A.8: Thermodynamisch berechnete Rußausbeute für Modellgas 1 bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfanteilen (p=1,2 bar, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =29,1, CO=3,7, CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =1,3, C ₃ H ₈ =0, C ₄ H ₁₀ =0, C ₇ H ₈ =0, H ₂ O=5 bis 25%, Rest N ₂)	156
Abbildung A.9: Thermodynamisch berechnete Rußausbeute für Modellgas 2 bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfanteilen (p=1,2 bar, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H ₂ =29,1, CO=3,7, CO ₂ =11,9, CH ₄ =4,8, C ₂ H ₆ =0, C ₃ H ₈ =0,8, C ₄ H ₁₀ =0, C ₇ H ₈ =0, H ₂ O=5 bis 25%, Rest N ₂)	156
Abbildung A.10: Gleichgewichtskoeffizienten verschiedener Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen (p=1 bar)	157

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Elementare Zusammensetzung der biogenen Festbrennstoffe.....	17
Tabelle 3.2: Gehalte an Hauptelementen in naturbelassenen Biomasse-Feststoffen im Vergleich zu Stein- und Braunkohle [14]	18
Tabelle 3.3: Qualitätsrelevante Eigenschaften mit ihren jeweiligen Auswirkungen [14]	21
Tabelle 3.4: Charakteristische Daten unterschiedlicher Vergasungstechniken [14] [29], [31], [35] - [43].....	35
Tabelle 3.5: Grenzwerte der Verunreinigungen für verschiedene Gasnutzungen – die Werte sind als Anhaltswerte zu verstehen [44] [47]-[49].....	36
Tabelle 3.6: Die Mechanismen der Kohlenstoffbildung.....	45
Tabelle 4.1: Parametereinstellungen bei experimenteller Bestimmung der Kohlenstoffablagerungen	58
Tabelle 4.2: Die durchgeführten Versuche zur Kohlenstoffbildung bei SOFC-Betrieb mit VERENA-Gas (Zusammensetzung siehe Abbildung 4.8)	60
Tabelle 4.3: Erweiterung der Versuche mit VERENA-Gas (Wasserdampfanteil y _{H₂O} = 30 mol% - 50 mol%)	60
Tabelle 4.4: Die Zusammensetzungen unterschiedlicher Modellgase im Überblick.....	62
Tabelle 4.5: Parameter der Versuche zu homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Modellgase	63

Tabelle 4.6: Erweiterung der Versuche zu homogenen Gasphasenreaktionen mit Modellgas 1 (Verweilzeitvariation).....	64
Tabelle 4.7: Erweiterung der Versuche zu homogenen Gasphasenreaktionen mit Modellgas 1 (Wasserstoffanteilvariation).....	64
Tabelle 4.8: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit Modellgas 1.....	64
Tabelle 4.9: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit Modellgas 2.....	65
Tabelle 4.10: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit Modellgas 3.....	65
Tabelle 4.11: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit VERENA-Modellgas (ohne Toluol)	65
Tabelle 4.12: Messeinstellungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung der Ethanreformierung	66
Tabelle 4.13: Messeinstellungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung von Wasserdampf.....	66
Tabelle 4.14: Messeinstellungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung von Wasserstoff	67
Tabelle 4.15: Messeinstellungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie	67
Tabelle 7.1: Die kinetischen Parameter der für die Beschreibung der homogenen Umsetzung von Ethan maßgeblichen Reaktionen (Geschwindigkeitskonstante: $k_{fk} = A_k T^{n_k} \exp(-E_{Ak} / RT) \text{ s}^{-1}$ oder $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	83
Tabelle 7.2: Die Zusammensetzung des Modellgases 1 in mol %.....	109
Tabelle 7.3: Die Reaktionskinetischen parameter der Ethandampfreformierung am Ni-basierten Katalysator (Vergleich eigener Messung mit den aus der Lliteratur)	116
Tabelle A.1: Die technischen Daten des zu reaktionstechnischen Untersuchungen verwendeten Reaktors und des Katalysators	134
Tabelle A.2: Bedingungen für die Gaschromatographische Analyse mit dem Varian Micro-GC CP-4900	136
Tabelle A.3: Bedingungen für die Gaschromatographische Analyse mit dem KW-GC 5890.	136
Tabelle A.4: Die ROP-Analyse für die Hauptkomponenten bei der Reaktortemperatur 860°C und einer Gasverweilzeit von 0.78 s.....	141
Tabelle A.5: Die verwendeten Daten zur Berechnung dimensionloser Zahl M_w und $Da_{II} \eta$	150
Tabelle A.6: Die berechneten Bo-Zahlen für die homogene Gasphasereaktion bzw. die heterogene Ethandampfreformierung	154

1 Einleitung

Angesichts der steigenden Verwendung fossiler Brennstoffe und des damit verbundenen Anstiegs der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre ist es notwendig, in den kommenden Jahrzehnten ein zukunftsfähiges und nachhaltiges Energiesystem aufzubauen. In diesem könnte die Brennstoffzelle, insbesondere wenn sie mit Brenngas aus der Biomassevergassung gespeist wird, eine wichtige Rolle spielen. Über diesen Weg können erneuerbare Primärenergieträger in bestehende Energiesysteme effizient eingeführt und dadurch fossile Brennstoffe substituiert werden.

Primärenergieverbrauch und CO₂-Emission. Der globale Primärenergieverbrauch ist in den letzten Jahrzehnten besonders stark und insbesondere seit Beginn des 21. Jahrhunderts rasant angestiegen. Dabei nahm die Verwendung von Erdöl, Kohle und Erdgas als Energieträger weiter zu, während die Nutzung der Kernenergie in dieser Zeit weitgehend konstant blieb. Die Erneuerbaren Energien nahmen nach wie vor nur eine untergeordnete Rolle ein [1]. Allerdings haben der immer mehr spürbarer werdende Klimawandel und die jüngste Atomkrise in Japan die Menschheit nochmals dazu gezwungen, eine wirtschaftliche, sichere und umweltverträgliche Energieversorgung als Grundlage für die Funktionsfähigkeit der Weltwirtschaft, für den Wohlstand der Menschen und für die Zukunftschancen nachfolgender Generationen zu schaffen.

Die Entwicklung des globalen Primärenergieverbrauchs und die künftigen Anteile der einzelnen Energieträger daran werden in den kommenden Jahren wesentlich von zwei gegensätzlichen Faktoren bestimmt. Zum einen erfordert das schnelle Wirtschaftswachstum der aufstrebenden Länder immer mehr bedarfangepasste und preiswerte Energie (Erdöl, Erdgas, Kohle und Kernenergie). Zum anderen erfordert der Klimaschutz eine Reduzierung des Ausstoßes von Kohlendioxid und damit eine Reduzierung der Verbrennung fossiler Energieträger [1]. Eine von Greenpeace und dem European Renewable Energy Council (EREC) vorgelegte Studie mit dem Titel „Energie [R]evolution - Ein nachhaltiger Weg zu einer sauberen Energiezukunft für die Welt“ zeigte nachvollziehbar, dass bis 2050 erneuerbare Energien 80 Prozent des weltweiten Energiebedarfs decken könnten (Abbildung 1.1). Zusammen mit

Energiesparmaßnahmen ließen sich die globalen CO₂-Emissionen so um mehr als 80 Prozent reduzieren (Abbildung 1.2) [2].

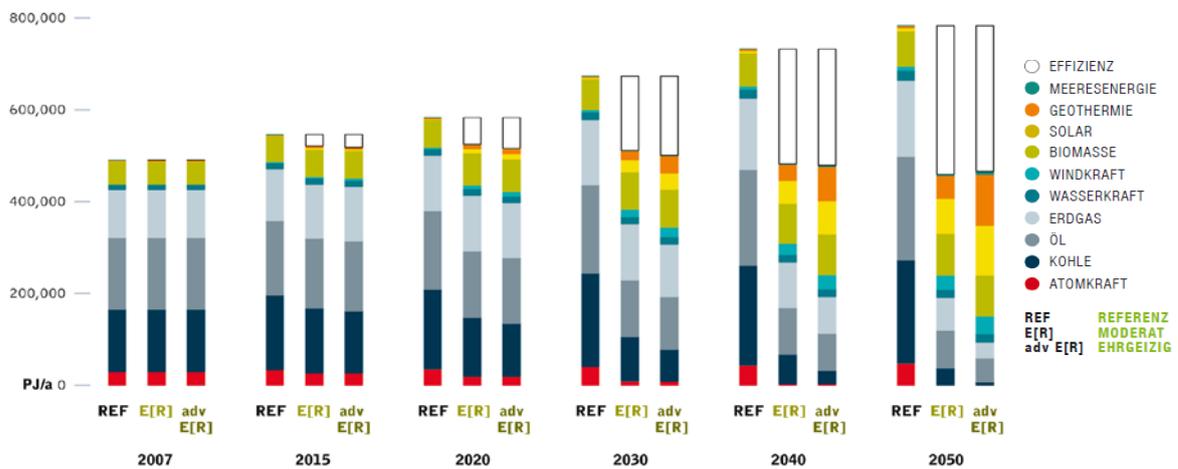


Abbildung 1.1: Entwicklung des globalen Primärenergieverbrauchs nach Energieträgern im Szenarienvergleich [2]

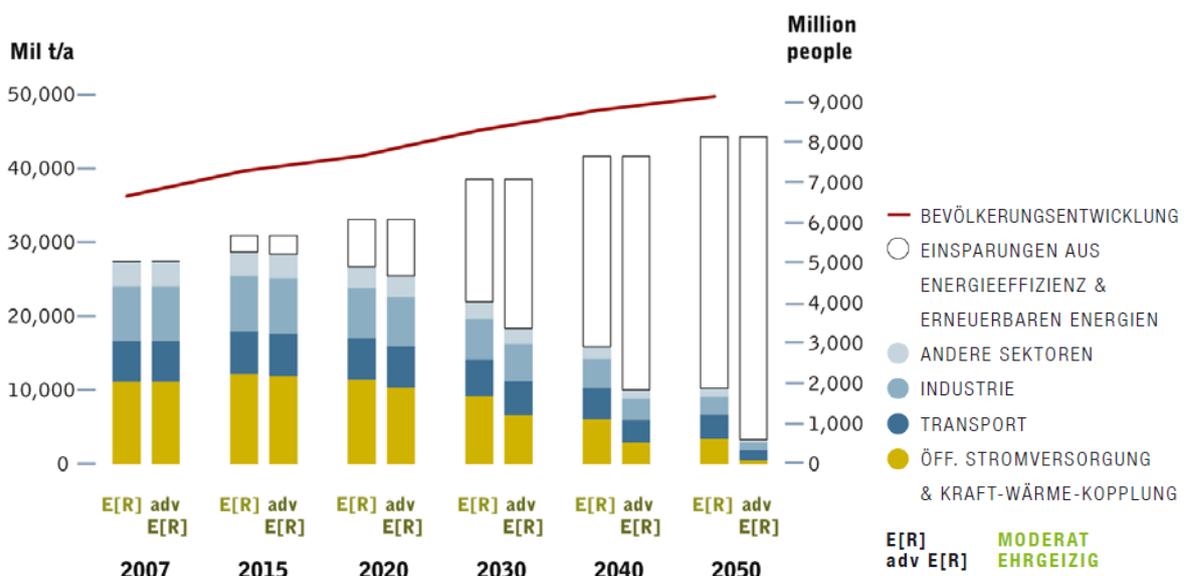


Abbildung 1.2: Entwicklung der globalen CO₂-Emissionen nach Sektoren im Szenarienvergleich [2]

Biomasse als erneuerbarer Energieträger. Zum Erreichen der o. g. ehrgeizigen Ziele ist sowohl im moderaten als auch im ehrgeizigen Szenario ein verstärkter Einsatz der erneuerbaren Energieträger notwendig. Ohne gleichzeitige Erhöhung der Energieeffizienz und verstärktes Energiesparen ist es jedoch nicht möglich, den Anteil der Erneuerbaren Energien am weltweiten Energieverbrauch derart auszubauen [2]. Erste Ansätze für diese neue

Energiepolitik gibt es bereits in einigen Regionen. Beispielweise trugen die erneuerbaren Energien in Deutschland mit politischer Unterstützung (Erneuerbare-Energie-Gesetz, EEG) immer stärker zur Bereitstellung von Primärenergie bei. In der Zeit zwischen 1990 und 2009 erhöhte sich der Anteil erneuerbarer Energieträger, vor allem Biomasse, am Primärenergieverbrauch von 1,3 % auf rund 8,9 % [3].

Unter den erneuerbaren Energieträgern hat Biomasse folgende wesentlichen Vorteile für die Wärme- und Stromerzeugung im Vergleich zu Photovoltaik, Wind- und Wasserkraft und Geothermie:

- Biomasse als Energieträger ist weniger abhängig von den geographischen Gegebenheiten und damit breiter gestreut verfügbar. Die Leistungsschwankungen, die für andere regenerative Energien typisch sind, erschweren deren technische Nutzbarmachung und erfordern zusätzliche Speicher-Systeme.
- Biomasse als Energieträger ist besser geeignet für die dezentrale Energieversorgung (BHKW) und für die Herstellung von Biokraftstoffen (BTL), damit sind Investitionen für Strom- und Wärmetransport einzusparen.
- Dezentral erzeugte Energie aus Biomasse schließt nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch sinnvolle Kreisläufe. Die gesamte Wertschöpfungskette von Gewinnung und Bereitstellung bis zu Verwertung der Biomasse bleibt in der Region und kommt der einheimischen Wirtschaft zugute.

Biomass Integrated Gasification Fuel Cell System. Ein Ansatz zur energetischen Nutzung der Biomasse ist die Kopplung der Hochtemperaturbrennstoffzelle mit der Biomassevergasung, der gemeinhin als "Biomass Integrated Gasification Fuel Cell Systems" (B-IGFC) bezeichnet wird. Aufgrund Ihrer geringeren Anforderungen an die Brenngasreinheit im Vergleich zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen und der Möglichkeit, die kohlenwasserstoffhaltigen Rohgase zu wasserstoff- und kohlenstoffmonoxidreichen Brenngasen intern zu reformieren [4] oder die Kohlenwasserstoffe direkt elektrochemisch umzusetzen [5], scheinen

Festkeramikbrennstoffzellen (SOFC) sehr geeignet für den Einsatz in B-IGFC Systemen zu sein. Ein weiterer Vorteil dieser speziellen Kopplung liegt in dem theoretisch erreichbaren sehr hohen Wirkungsgrad der SOFC. Diese kämme einer Stromerzeugung aus Biomasse über die Vergasung zugute. Wird die SOFC mit einem nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerk (GuD) kombiniert, kann sie – im Erdgasbetrieb- sogar in den Systemwirkungsgradsbereich von 60-70% vorstoßen [6].

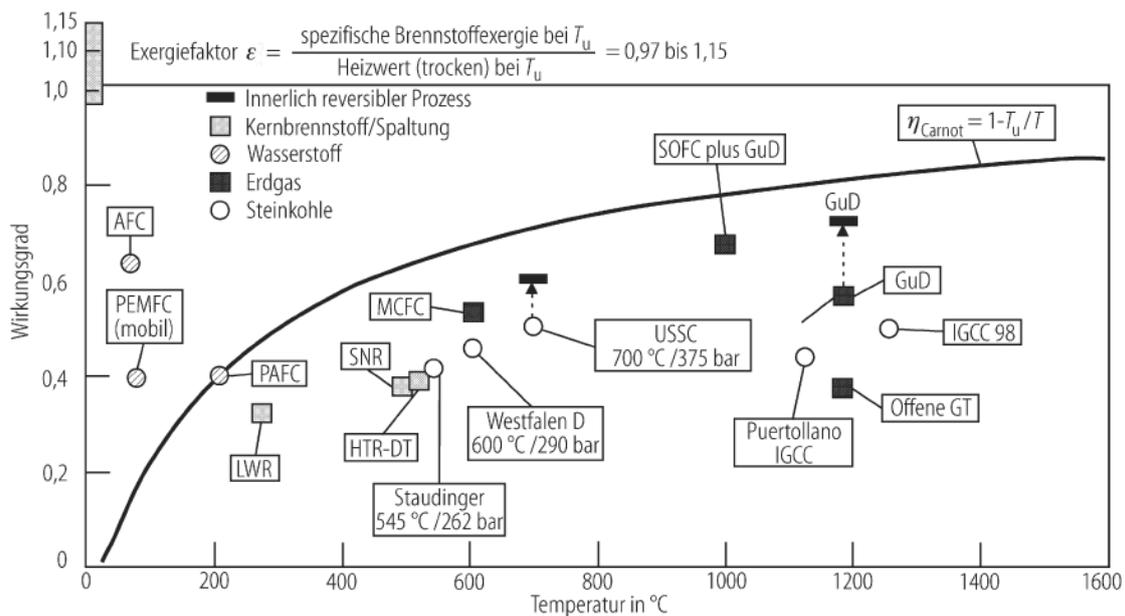


Abbildung 1.3: Kraftwerkswirkungsgrade als Funktion der maximalen Temperatur der Arbeitsmittel [6]

Bislang wurden nur wenige Untersuchungen zum B-IGFC-System durchgeführt (Kap. 3.3). In den meisten untersuchten Systemen wurde eine Gaskonditionierungseinheit, welche je nach der Rohgasqualität der Biomassevergasung mehr oder weniger aufwendig ist, der SOFC vorgeschaltet, um ihre Degradation durch die Verunreinigungen zu verhindern. Die Zusammensetzung des Brenngases ist entscheidend für dessen chemische und elektrochemische Umwandlung in der SOFC und beeinflusst deren Betriebsstabilität und Leistungsfähigkeit. Jedoch fehlt es noch am genauen Verständnis,

- welche Reaktionen in der Gasphase und an der katalytischen Anodenoberfläche stattfinden und wie sie den SOFC-Betrieb beeinflussen;
- welche Kohlenwasserstoffe und wie stark sie zu den Kohlenstoffablagerungen und damit der Degradation der SOFC führen können;
- wie sich die Rußablagerungen ausbilden;
- welche Maßnahmen zu ergreifen sind, um einen stabilen Betrieb der SOFC mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen zu gewährleisten.

Deswegen sollen systematische Untersuchungen zu chemischen Reaktionen unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffablagerungen an SOFC-Einzelzellen durchgeführt werden, um Erkenntnisse zu gewinnen, die zu einem stabilen und effizienten Betrieb des B-IGFC-Systems führen können.

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Bezüglich des Betriebs der SOFC mit kohlenwasserstoffhaltigem Rohgas aus Biomassevergasung sind in der Literatur nur wenige Hinweise zu finden. Jedoch allgemein bekannt ist, dass die Empfindlichkeit der SOFC gegenüber derartigem Brenngas stark von seiner Kohlenwasserstoffzusammensetzung abhängig ist. Eine systematische Untersuchung der Auswirkungen der im Rohgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen auf die Kohlenstoffablagerungen wurde im Lauf der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen werden in Kap. 7 vorgestellt.

Ziel der Untersuchungen. Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, für verschiedene Kohlenwasserstoffe, die häufig im Vergasungsrohgas vorkommen, die homogenen Gasphasenreaktionen und die darauf folgenden heterogenen katalysierten Reaktionen am Anodenkatalysator systematisch zu untersuchen, um die Kohlenstoffabscheidung im Gaszuführrohr und im Gaskanal der SOFC zu verstehen. Mit diesen Kenntnissen könnte der Betrieb der SOFC mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen optimiert werden.

Umfang der Untersuchungen:

- Als erster Schritt sollte nachgewiesen werden, ob es möglich ist, das Rohgas aus hydrothermalen Biomassevergasung direkt, ohne vorherige Entfernung von Kohlenwasserstoffkomponenten, in einer SOFC zur Strom- und Wärmeerzeugung einzusetzen. Vorbereitend wurden zunächst die thermodynamischen Gleichgewichte zwecks Vorhersage der Kohlenstoffbildung für ein Modellgas, dessen Zusammensetzung der des Vergasungsrohgas ähneln, berechnet. Basierend auf den Rechenergebnissen wurden die Experimente bezüglich der Rußablagerungen für das reale Rohgas an einem Einzelzellenteststand durchgeführt. Die Betriebstemperatur und der Wasserdampfanteil¹ wurden in einem thermodynamisch gesehen rußfreien Bereich variiert wurde.

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

- Um den Einfluss einzelner im Rohgas enthaltener Kohlenwasserstoffe auf die Rußbildung zu ermitteln, wurden die gleichen Messungen wie mit dem realen Rohgas mit mehreren Modellgasen, denen die interessierenden Kohlenwasserstoffe beigemischt wurden, durchgeführt.
- Zum Erreichen eines möglichst hohen Systemwirkungsgrades wird das Rohgas der Biomassevergasung häufig heiß gereinigt (Entfernung von Staub, Schwefel- und Chlorverbindungen, Erdalkali- und Alkalimetaldämpfen, Kap. 3.3), d. h. die Gastemperatur bleibt im Zuführrohr und in den Anodengaskanälen immer über 600 °C. Auf diesem Temperaturniveau könnten dort homogene Gasphasenreaktionen stattfinden. Sie beeinflussen einerseits die Gaszusammensetzung unmittelbar vor dem Erreichen der Anodenoberfläche und somit die nachfolgenden heterogen katalysierten Reaktionen. Andererseits entstehen evtl. auch polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Gasphase, die dann je nach Verweilzeit und Temperatur polymerisieren und sich später an den Rohr- und Kanalwänden ablagern. Um solche Einflüsse der im Rohgas üblicherweise enthaltenen Kohlenwasserstoffe separat zu analysieren, wurden für verschiedene Modellgase homogene Reaktionen in der Gasphase untersucht. Dabei wurden vor allem der Eduktumsatz und die Produktverteilung in Abhängigkeit der Temperatur und Verweilzeit in einem Laborreaktor am Engler-Bunte-Institut (EBI) untersucht. Darüber hinaus wurde hierbei besonderes Augenmerk auf den Einfluss von Wasserstoff auf die homogene Rußbildung gelegt, da Wasserstoff die wichtigste Komponente des Vergasungsrohrgases ist und laut Bajohr die Bildung von Aufbauprodukten hemmt [7].
- Die experimentellen Untersuchungen begleitend wurden Simulationen mit Hilfe der Software CHEMKIN® durchgeführt, um die Reaktionsabläufe als auch den Rohrreaktor abzubilden.
- Zum Schluss sollte die heterogen katalysierte Dampfreformierung eines Modellgases, welches neben Methan nur noch Ethan als Vertreter der

Alkan-Kohlenwasserstoffe enthält und damit einen stabilen Betrieb der SOFC bei bestimmten Bedingungen erlaubt, untersucht werden. Um den Einfluss von Stofftransport auf die Reaktionsrate auszuschließen, d. h. die Reformierung weitestgehend unabhängig von der Anodenstruktur zu analysieren, wurde die SOFC-Anode in kleine Partikel der Siebfraktion von 75 bis 125 μm gemahlen. Dadurch kann, wie später gezeigt wird, die Dampfreformierung bezüglich Ethan ohne geschwindigkeitslimitierende Stofftransporteffekte untersucht werden.

3 SOFC im Betrieb mit Brenngasen aus Biomassevergasung

In diesem Kapitel wird der technische Hintergrund des Systems „Biomass Integrated Gasification Fuel Cell“ (B-IGFC) zur effizienten und umweltfreundlichen Strom- und Wärmeerzeugung erläutert. Dazu werden zunächst die funktionalen und die thermodynamischen Grundlagen zur Brennstoffzelle behandelt. Anschließend werden einige Grundlagen der Biomassevergasung und ausgewählte Verfahren zur Bereitstellung eines Brenngases für eine Brennstoffzelle vorgestellt. Zum Schluss wird der Stand der Technik zur Kopplung der SOFC mit Biomassevergasung anhand einiger sich in der Entwicklung befindender Systeme vorgestellt.

3.1 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Brennstoffzellen sind Energiewandler, in denen die chemische Energie der Brennstoffe kontinuierlich und direkt in elektrische umgewandelt werden kann. Seit dem Aufbau der ersten einfachen Brennstoffzelle im Jahr 1838 [8] ist ein breites Spektrum verschiedener Typen entwickelt worden. Diese lassen sich üblicherweise nach der Art ihres Elektrolyten und ihrer Betriebstemperatur in sogenannte Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen unterteilen. Unter Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind Alkalische Brennstoffzelle (AFC), Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC), Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) und Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) zu verstehen, während Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) als Hochtemperatur-Brennstoffzellen bezeichnet werden. Von diesen wird die SOFC wegen ihrer hohen Betriebstemperatur (650 - 1000°C), ihrer Toleranz gegenüber CO und aufgrund der Möglichkeit der internen Reformierung von Kohlenwasserstoffen als vielversprechend für die Kopplung mit Vergasung in KWK-Prozessen zur energetischen Nutzung von Biomassen diskutiert.

3.1.1 Funktionsweise der SOFC

Die Einzelzelle der SOFC besteht aus einer dreischichtigen keramischen Verbundstruktur (Elektrolyt, Anode und Kathode). Der Anode wird Wasserstoff

oder ein Gemisch aus Synthesegas und Kohlenwasserstoffen als Brennstoff zugeführt, während die Kathode mit O_2 bzw. Luft als Oxidationsmittel angeströmt wird. Der gasdichte Elektrolyt trennt die beiden porösen Elektroden räumlich und leitet nur die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Die elektrochemischen Reaktionen finden jeweils an den Dreiphasengrenzen (den Berührungspunkten von Elektroden, Elektrolyt und Gasraum) statt. Kathodenseitig wird O_2 dissoziiert und dann ionisiert, d. h. es entstehen aus O_2 unter Aufnahme von Elektronen O^{2-} -Ionen, die durch den Elektrolyten wandern und an der Anode unter Abgabe von Elektronen mit Wasserstoff Wasser bilden. Die hierbei abgegebenen Elektronen werden von der Anode über einen äußeren Stromkreis, in dem sich die elektrische Last befindet und dadurch der erzeugte Strom nutzbar gemacht wird, zur Kathode geführt. Die Summe der elektrochemischen Reaktionen für Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel werden in den folgenden Gleichungen beschrieben (Abbildung 3.1) [9]:

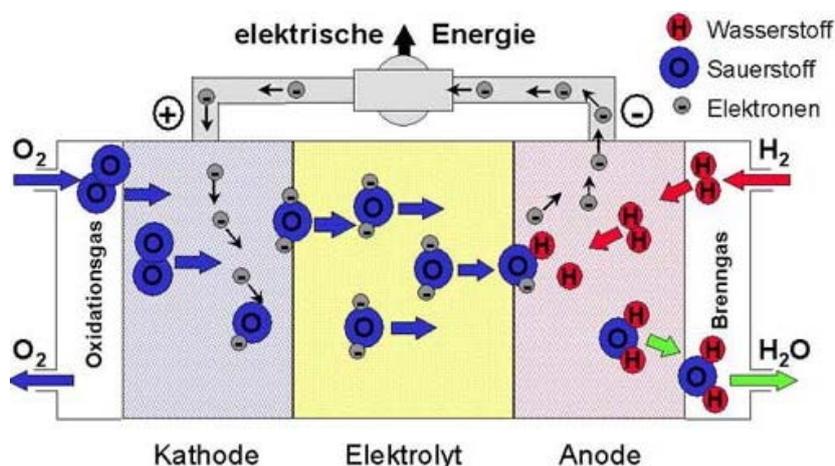
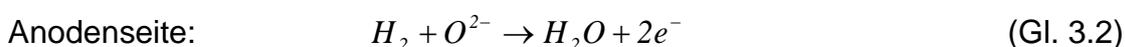
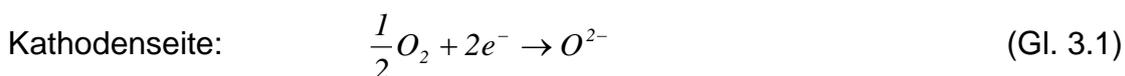


Abbildung 3.1: Funktionsprinzip der SOFC [9]

3.1.2 Arbeitsspannung der Brennstoffzelle

Im Idealfall stellt sich zwischen den Elektroden eine maximale Zellspannung ein, die sich thermodynamisch nach der Nernst-Gleichung aus der Differenz der chemischen Potentiale berechnet:

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die maximale Zellspannung einer wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$U_{th} = U^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O} \sqrt{p^0}} \right) \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Die Nernstgleichung beschreibt nur die thermodynamische Zellspannung im Gleichgewichtszustand. Im realen Betrieb kann schon die Leerlaufspannung U_L , die zwischen den Elektroden einer realen Zelle ohne elektrische Belastung gemessen wird, aufgrund der Undichtigkeiten im Zell- bzw. Stackaufbau und interner Kurzschlüssen unter der theoretischen Zellspannung liegen. Arbeitet eine Brennstoffzelle bei elektrischer Belastung mit einem Laststrom I_{Last} , wird die Leerlaufspannung aufgrund der Veränderung der Gaszusammensetzung in/an den Elektroden sowie verlustbehafteter Transportprozesse in der Zelle herabgesetzt. Eine elektrische Belastung führt zu einem Sauerstoffionentransport durch den Elektrolyten, während in den Elektroden sowie im äußeren Lastkreis ein elektrischer Strom fließt. Die Ladungsträger- und die Gastransportprozesse, sowie die elektrochemischen Reaktionen führen zu Verlusten, die von Werkstoff- und Gefügeeigenschaften der Zelle abhängig sind. Im Allgemein lassen sich die Verluste in drei Bereiche aufteilen:

- Aktivierungsverluste (Limitierung bei den an den Elektroden ablaufenden Reaktionen)
- Ohm'sche Verluste (elektrischer Widerstand der Elektroden, des Elektrolyten und Kontaktwiderstand zwischen den Elektroden und einem elektronenleitenden Material)
- Diffusionsverluste (Limitierung beim Gastransport).

In einem realen Brennstoffzellen-System weisen die einzelnen Verlustanteile meist nichtlineare Abhängigkeiten von den verschiedenen Betriebsparametern (Laststrom, Gaszusammensetzungen, Gasflüsse, Druck, Temperatur) auf. In Abbildung 3.2 sind die verschiedenen Verlustanteile den einzelnen Verlustmechanismen zugeordnet. Basierend auf den oben vorgestellten

Verlustmechanismen kann die Arbeitsspannung einer Brennstoffzelle U_a mit Gleichung 3.5 laststromabhängig berechnet werden, wobei alle Verluste durch einen summarischen Innenwiderstand R_i beschrieben werden, der sich aus den Beiträgen $R_{i,k}$ der einzelnen Anteile zusammensetzt [9] [10]:

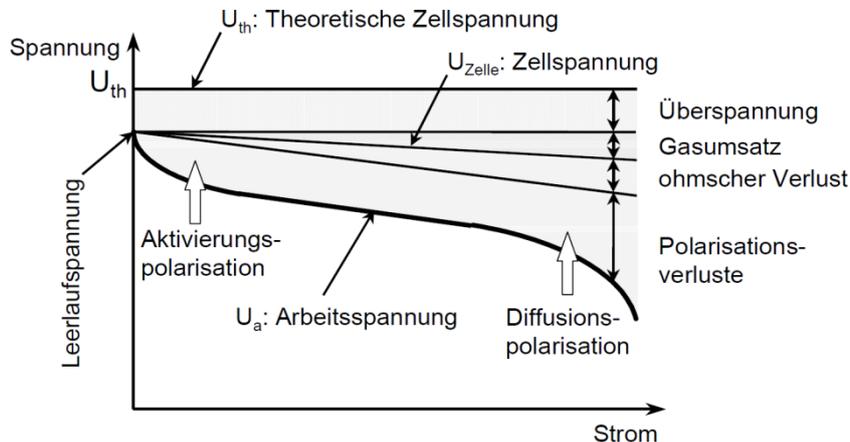


Abbildung 3.2: Zellspannung und Verluste einer Brennstoffzelle [9]

$$U_a = U_L - R_i I_{Last} = U_L - I_{Last} \sum_k R_{i,k} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Die einzelnen Widerstandsbeiträge können mittels Impedanzmessungen experimentell bestimmt werden.

3.1.3 Brennstoffzellenstacks und -systeme

Brennstoffzellenstacks. Die Einzelzelle ist das Kernstück der SOFC. Eine Zelle liefert bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C unter ständiger Zufuhr der Brenngase bei einer Zellspannung von 0,7 bis 0,9 V einen Strom von 100 bis 500 mA/cm². Um technisch nutzbare Spannungen und Leistungen zu erreichen, müssen viele Einzelzellen seriell zu einer Einheit, dem sogenannten Stack, zusammengeschaltet werden. Derzeit werden vier Stackanordnungen für die SOFC entwickelt: das Röhrenkonzept (Westinghouse), das serielle Röhrenkonzept (Mitsubishi), das monolithische Konzept (Argonne National Laboratory) und das planare Konzept (Siemens, Dornier) [9].

Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Aufbau eines Stacks aus den elektrisch bipolar verschalteten Einzelzellen nach dem planaren Konzept. Hierbei dienen die sogenannten bipolaren Platten nicht nur als elektrische Verbinder

zwischen benachbarten Einzelzellen sondern auch als Gasverteiler. Die Gaskanäle sind in den bipolaren Platten über Kreuz angeordnet, so dass das Brenngas und das Oxidationsmittel getrennt durch den Stack geführt werden können.

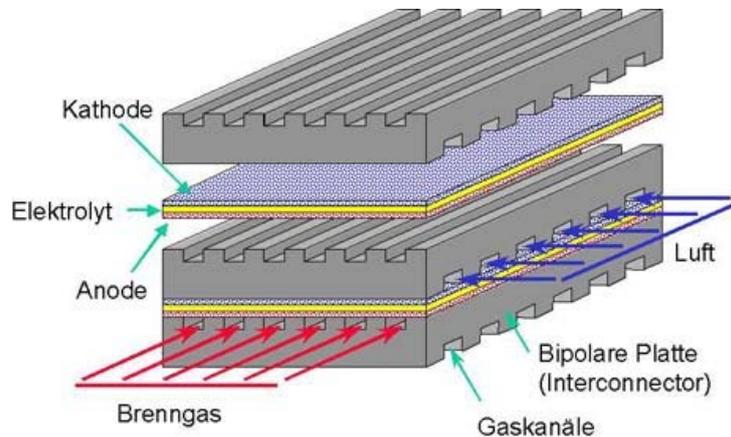


Abbildung 3.3: Schematisch Darstellung eines Brennstoffzellenstacks nach dem planaren Konzept [9]

Brennstoffzellensysteme. Um mit Brennstoffzellen technisch nutzbare Leistungen zu erzielen, müssen sie mit weiteren Komponenten zu einem System verschaltet werden. Die Systemtechnik umfasst zum einen verfahrenstechnische Anlagen, wie die Zuführung, Abführung und Aufbereitung der Betriebsgase und der Abwärme, zum anderen die Elektrotechnik, d.h. den Wechselrichter, Betriebsführung, Netzanbindung, usw. Neben H_2 und CO wird noch eine Reihe anderer Brenngase in der SOFC direkt oder indirekt energetisch genutzt. Die Komplexität der Brennstoffzellensysteme hängt deshalb stark von den eingesetzten Brennstoffen und ihren Anwendungen ab. Beispielhaft zeigt Abbildung 3.4 ein kompaktes System zur Hausenergieversorgung (ca. 1kW Leistung), in dem Erdgas als Brenngas für die SOFC verwendet wird. In diesem Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) Prozess wird die Dampfreformierung durch eine partielle Oxidation ersetzt, da dadurch ein zusätzlicher Wasserkreislauf entfällt. Man verzichtet auf einen Warmwasserspeicher und erhitzt das Heizwasser direkt mittels eines Wärmeübertragers über das SOFC-Abgas.

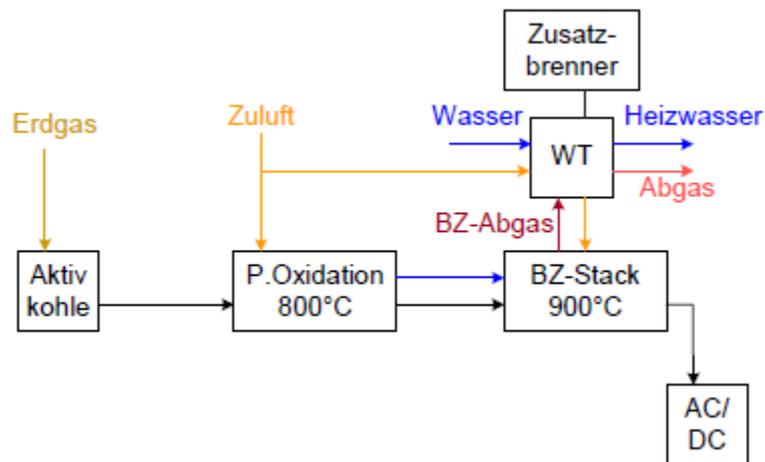


Abbildung 3.4: Fließbild der 1kW-Hausenergieversorgungsanlage von Sulzer Hexis, [9]

Da die vorliegende Arbeit auf die Kopplung von SOFC mit Biomassevergasung fokussiert, werden in Kap. 3.3 mehrere solcher Systeme näherer vorgestellt.

3.2 Brenngaserzeugung aus Biomassen

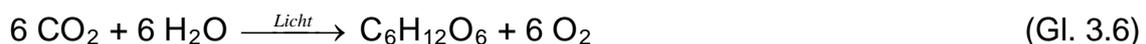
Die Brennstoffzelle benötigt als Brenngas in der Regel Wasserstoff, der jedoch zurzeit nicht ausreichend verfügbar ist und ferner hohe technische Anforderungen an seine Lagerung bzw. den Transport stellt. Im Gegensatz zur Niedertemperaturbrennstoffzelle wie PEMFC, welche Wasserstoff mit hoher Reinheit benötigt, kann theoretisch das Produktgas der Biomassevergasung als Brennstoff in der SOFC eingesetzt werden. Aufgrund ihrer hohen Betriebstemperatur erlaubt die SOFC eine vollständige Reformierung der im Vergasungsrohgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf an der Anode bzw. deren aktiver Beschichtung. Die endotherme Reformierung trägt zur lokalen Kühlung des Elektrolyten bei (Wärme von ohmschen Durchleitungsverlusten). CO reagiert aber praktisch nicht direkt mit den transportierten O_2 -Ionen, sondern wird durch die Shiftreaktion mit H_2O zu CO_2 und H_2 umgesetzt, und letzterer wird wieder elektrochemisch oxidiert. Zur Reformierung muss lokal ausreichend Wasserdampf zur Verfügung stehen, damit eine Kohlenstoffabscheidung verhindert werden kann [11].

3.2.1 Biomasse

Definition. Der Begriff Biomasse umfasst sämtliche Stoffe organischer Herkunft (d. h. kohlenstoffhaltige Materie) wie die in der Natur lebende Phyto-

und Zoomasse (Pflanzen und Tiere), die daraus resultierenden Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle (z. B. tierische Exkreme), abgestorbene (aber noch nicht fossile) Phyto- und Zoomasse (z. B. Stroh) sowie im weiteren Sinne alle Stoffe, die beispielsweise durch eine technische Umwandlung und/oder eine stoffliche Nutzung entstanden sind bzw. anfallen (z. B. Papier und Zellstoff, Schlachthofabfälle, organische Hausmüllfraktion, Pflanzenöl, Alkohol). Gemäß der europäischen Terminologienorm CEN/TS 14 588 wird Biomasse aus wissenschaftlich-technischer Sicht definiert als Material biologischer Herkunft mit Ausnahme von Material, das in geologische Formationen eingebettet und/oder zu fossilen Brennstoffen umgewandelt ist [12].

Entstehung. Der wichtigste Prozess bei der Bildung von Biomasse ist die Photosynthese. Hierbei wird Sonnenenergie von Pflanzen absorbiert und in chemische Energie umgewandelt. Dazu werden CO₂ aus der Luft, H₂O und Nährstoffe genutzt, um organische Verbindungen wie Kohlenhydrate (Zucker), Fette und Proteine zu synthetisieren. Da Zucker den größten Anteil der Biomasse ausmachen, wird die chemische Reaktion der Photosynthese meist mit dem häufigsten Einfachzucker (Glucose) als Produkt beschrieben.



Klassifikation. Im Rahmen der europäischen Normungsaktivitäten für Biomasse-Festbrennstoffe wurde ein einheitliches Kennzeichnungssystem entwickelt [13]. Demnach werden zunächst zwei Hauptgruppen, Primär- und Sekundärbiomasse, unterschieden. Die genannten Hauptgruppen werden in eine Vierzahl weiterer Gruppen und Untergruppen unterteilt (Abbildung 3.5):

- Primärbiomasse entsteht durch die direkte photosynthetische Ausnutzung der Sonnenenergie, dazu zählt im Wesentlichen die gesamte Pflanzenmasse wie z. B. holz-, halmgut- und krautartige Biomasse, Biomasse von Früchten sowie aquatische Pflanzen (z. B. Algen).
- Sekundärbiomasse bezieht dagegen ihre Energie nur indirekt von der Sonne. Sie werden durch den Ab- oder Umbau organischer Substanz in

höheren Organismen (z. B. Tiere) gebildet. Zu ihnen gehören beispielweise die gesamte Zoomasse, deren Exkremente (z. B. Gülle und Festmist) und Klärschlamm.

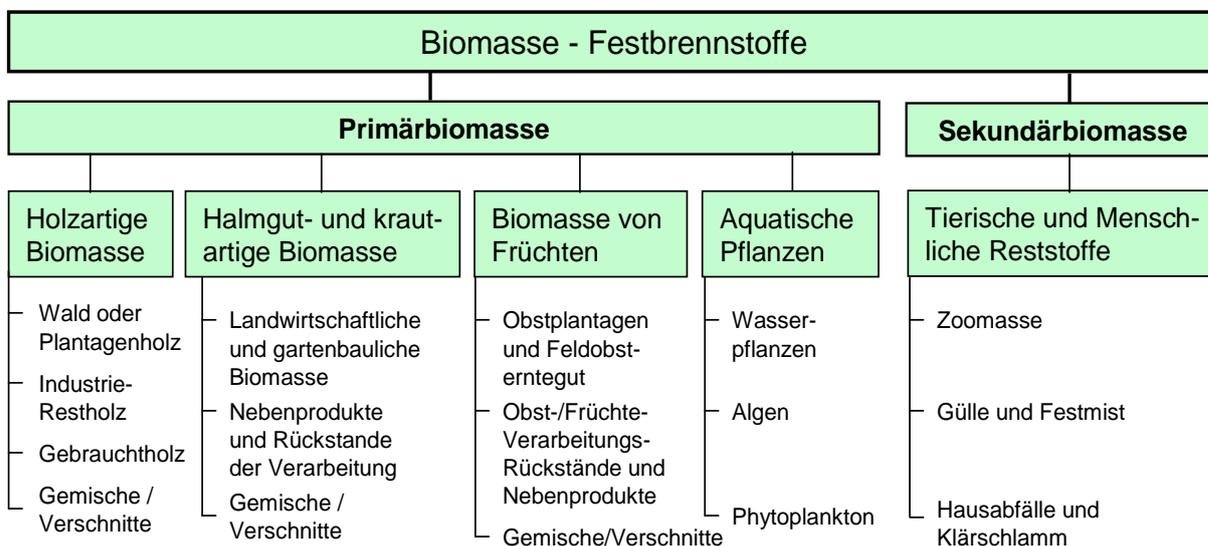


Abbildung 3.5: Klassifikation biogener Festbrennstoffe gemäß CEN/TS 14 961 [13]

Elementare Zusammensetzung. Im Hinblick auf die thermochemischen bzw. schadstoffbildenden Prozesse und die Nutzungsmöglichkeiten der anfallenden Rückstände (d. h. Asche) ist für die energetische Nutzung der Biomassen deren Elementarzusammensetzung von Bedeutung. Deshalb werden nachfolgend nicht nur die Zusammensetzungen biogener Festbrennstoffe diskutiert, sondern auch ihre Auswirkungen auf die thermochemische Umwandlung.

Pflanzliche Biomasse setzt sich aus einer Vielzahl chemischer Elemente zusammen. Von den auf der Erde natürlich vorkommenden Elementen gelten 25 für die Pflanzen als biologisch notwendig, die sich in sogenannte Haupt- und Spurenelementen unterteilen lassen (Tabelle 3.1).

Die Hauptelemente sind wesentlich am stofflichen Aufbau der Biomasse beteiligt und/oder spielen für den Aufbau funktionaler Moleküle/Baugruppen eine wichtige Rolle. Darunter sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die chemischen Bauelemente der drei Biopolymere Cellulose, Hemicellulose und Lignin, aus denen die biogenen Festbrennstoffe primär bestehen. Bei der thermochemischen Konversion liefern der Kohlenstoff und der Wasserstoff Energie durch Oxidation, während der Sauerstoff lediglich als Oxidationsmittel dient. Stickstoff befindet sich vor allem in Biomassen mit einem hohen

Eiweißgehalt und wirkt sich direkt auf die Stickstoffoxid(NO_x)-Bildung aus. Ähnlich wie beim Stickstoff- kommt es auch beim Kaliumgehalt in der Biomasse zu deutlichen Unterschieden zwischen den regelmäßig gedüngten Feldkulturen und den meist ungedüngten Holzkulturen. Anders jedoch als beim Stickstoff kommt das Kalium weniger in den generativen Organen vor, sondern vermehrt in Stängeln und Blättern [14]. Aufgrund der Bildung gasförmiger Alkalichloride bei der Verbrennung ist Kalium an Korrosionsvorgängen in Wärmeübertragern und abgasführenden Bestandteilen von Feuerungsanlagen beteiligt [15]. Außerdem beeinflusst Kalium auch das Erweichungsverhalten der Asche durch Schmelzpunktniedrigung, was Auswirkung auf die technische Auslegung einer Feuerungs- bzw. Vergasungsanlage hat [16]. Kalzium, Magnesium und Phosphor sind auch in gedüngten halmgut- und krautartigen Biomassen enthalten. Sie finden sich in ihren oxidierten Formen vor allem in der Asche wieder. Anders als Kalium wirkt Kalzium auf die Biomasse schmelzpunkterhöhend, während Magnesium kaum Einfluss zeigt. Schwefel und Chlor als Begleitstoff in Düngemitteln befinden sich in Biomassen aus gedüngten Feldkulturen in deutlich höheren Anteilen als im Holz. Sie verursachen bei Vergasung bzw. Verbrennung die sogenannten Sauregas-Emission (H_2S , SO_2 , und HCl). Weitergehend kann Schwefel indirekt für erhöhte Korrosion verantwortlich sein. Das liegt bei höheren SO_2 -Konzentrationen im Abgas an einer höheren Sulfatbindung der vorhandenen Alkali- und Erdkalichloridionen, wodurch korrosionsförderndes Chlor freigesetzt wird [15]. Außerdem ist die Bildung von Dioxinen/Furanen während der Verbrennung der chlorbelasteten bzw. chlorreichen Biomasse problematisch, und dadurch sind häufig Sekundärmaßnahmen erforderlich.

Tabelle 3.1: Elementare Zusammensetzung der biogenen Festbrennstoffe

Hauptelemente	C H O N K Ca Mg P S Cl
Spurenelemente	Si Na Fe Mn Zn Cu Mo Co Pb Al Cr Cd Ni Hg As

In Tabelle 3.2 sind die Gehalte an Hauptelementen einiger holz- und halmgutartigen Biomassen im Vergleich zu denen von Stein- und Braunkohle aufgelistet.

Tabelle 3.2: Gehalte an Hauptelementen in naturbelassenen Biomasse-Feststoffen im Vergleich zu Stein- und Braunkohle [14]

Brennstoff/Biomasseart	C	H	O	N	K	Ca	Mg	P	S	Cl
in % der Trockenmasse										
Steinkohle	72,5	5,6	11,1	1,3					0,94	<0,13
Braunkohle	65,9	4,9	23,0	0,7					0,39	<0,1
Fichtenholz (mit Rinde)	49,8	6,3	43,2	0,13	0,13	0,70	0,08	0,03	0,015	0,005
Buchenholz (mit Rinde)	47,9	6,2	45,2	0,22	0,15	0,29	0,04	0,04	0,015	0,006
Pappelholz (Kurzumtrieb)	47,5	6,2	44,1	0,42	0,35	0,51	0,05	0,10	0,031	0,004
Weidenholz (Kurzumtrieb)	47,1	6,1	44,3	0,54	0,26	0,68	0,05	0,09	0,045	0,004
Rinde (Nadelholz)	51,4	5,7	38,7	0,48	0,24	1,27	0,14	0,05	0,085	0,019
Roggenstroh	46,6	6,0	42,1	0,55	1,68	0,36	0,06	0,15	0,085	0,40
Weizenstroh	45,6	5,8	42,4	0,48	1,01	0,31	0,10	0,10	0,082	0,19
Triticalestroh	43,9	5,9	43,8	0,42	1,05	0,31	0,05	0,08	0,056	0,27
Gerstenstroh	47,5	5,8	41,4	0,46	1,38	0,49	0,07	0,21	0,089	0,40
Rapsstroh	47,1	5,9	40,0	0,84	0,79	1,70	0,22	0,13	0,27	0,47
Maisstroh	45,7	5,3	41,7	0,65					0,12	0,35
Sonnenblumenstroh	42,5	5,1	39,1	1,11	5,00	1,90	0,21	0,20	0,15	0,81
Hanfstroh	46,1	5,9	42,5	0,74	1,54	1,34	0,20	0,25	0,10	0,20
Roggenganzpflanzen	48,0	5,8	40,9	1,14	1,11		0,07	0,28	0,11	0,34
Weizenganzpflanzen	45,2	6,4	42,9	1,41	0,71	0,21	0,12	0,24	0,12	0,09
Triticaleganzpflanzen	44,0	6,0	44,6	1,08	0,90	0,19	0,09	0,22	0,18	0,14
Roggenkörner	45,7	6,4	44,0	1,91	0,66		0,17	0,49	0,11	0,16
Weizenkörner	43,6	6,5	44,9	2,28	0,46	0,05	0,13	0,39	0,12	0,04
Triticalekörner	43,5	6,4	46,4	1,68	0,62	0,06	0,10	0,35	0,11	0,07
Rapskörner	60,5	7,2	23,8	3,94					0,10	
Miscanthus	47,5	6,2	41,7	0,73	0,72	0,16	0,06	0,07	0,15	0,22
Landschaftspflegeheu	45,5	6,1	41,5	1,14	1,49	0,50	0,16	0,19	0,16	0,31
Rohrschwengel	41,4	6,3	43,0	0,87	1,94	0,38	0,17	0,17	0,14	0,50
Weidelgras	46,1	5,6	38,1	1,34					0,14	1,39
Straßengrasschnitt	37,1	5,1	33,2	1,49	1,30	2,38	0,63	0,19	0,19	0,88

Unter den Spurenelementen versteht man alle verbleibenden Elemente von den in Tabelle 3.1 aufgelisteten, bei denen es sich in der Mehrzahl um Schwermetalle handelt [14]. Die wichtigsten chemischen Prozesse, die für die Aufnahme der Schwermetalle von pflanzlichen Biomassen verantwortlich sind, treten bei der Absorption von Metallen aus der flüssigen Bodenlösung an der Wurzeloberfläche auf. Einen anderen bedeutenden Weg für das Eindringen einiger Spurenelemente wie Cadmium, Blei und Zink in die Nahrungskette stellt die Adsorption atmosphärischer Schadstoffe in beträchtlichen Mengen über die Oberfläche der Blätter dar [17]. Solche Schwermetalle bestimmen im Wesentlichen die Eigenschaften und Verwendbarkeiten der bei der

thermochemischen Konversion anfallenden Aschen. Einige Schwermetalle wirken nicht nur bei der Vergasung sondern auch bei der Bildung von Dioxinen und Furanen katalytisch.

Brennstofftechnische Eigenschaften. Bei den brennstofftechnischen Eigenschaften handelt es sich um solche Kenngrößen, welche die Möglichkeiten und Grenzen der thermochemischen Umwandlung bestimmen oder dabei eine entscheidende Rolle spielen. Neben dem Heiz- bzw. Brennwert zählen hierzu der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, der Wasser- und Aschegehalt sowie das Ascheerweichungsverhalten [14].

Gemäß DIN 51900-1 wird der Brennwert definiert als massenspezifische Wärmemenge, die bei vollständiger Verbrennung unter konstantem Volumen vom System abgegeben wird. Dabei wird grundsätzlich vorausgesetzt, dass

- die Temperatur des Brennstoffs vor dem Verbrennen und die seiner Verbrennungserzeugnisse 25°C beträgt;
- das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das durch Verbrennung gebildete Wasser nach der Verbrennung im flüssigen Zustand vorliegen;
- die Verbrennungserzeugnisse von Kohlenstoff und Schwefel als Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid im gasförmigen Zustand vorliegen und
- eine Oxidation von Stickstoff nicht stattgefunden hat.

Im Gegensatz zum Brennwert wird beim Heizwert die Kondensationswärmemenge des vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandenen und des durch Verbrennung gebildeten Wassers nicht berücksichtigt, d. h. Wasser liegt bei 25°C hypothetisch gasförmig vor. Für die Bewertung der im Brennstoff chemisch gebundenen Energiemenge, stellt der Heizwert die maßgeblich Bestimmungsgröße dar, da das Abgas nach der energetischen Nutzung der biogenen Brennstoffe aufgrund der Anlagegegebenheiten im Regelfall nicht so und nicht soweit abgekühlt wird, dass die Kondensationswärme technisch genutzt werden kann.

Bei flüchtigen Bestandteilen handelt es sich um die gasförmigen Substanzen, die bei der pyrolytischen Zersetzung der trockenen biogenen Festbrennstoffe unter definierten Bedingungen entstehen. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen erlaubt Rückschlüsse z. B. auf den Heizwert, die Flammenbildung (bei Verbrennung) bzw. die Gasbildung (bei Vergasung). Er ist somit ein Brennstoffmerkmal, das für die Anlagenkonstruktion maßgeblich ist.

Beim Wassergehalt eines Festbrennstoffs kann grundsätzlich zwischen grober, hygroskopischer und chemisch gebundener Feuchtigkeit unterschieden werden. Der Heizwert eines biogenen Festbrennstoffs wird wesentlich stärker vom Wassergehalt beeinflusst als von der Art der Biomasse. Deshalb werden die Heizwerte unterschiedlicher Brennstoffarten stets für absolut trockene Biomasse verglichen. Gelegentlich wird auch der wasser- und aschefreie (waf) Wert angegeben. Dennoch wird Biomasse nicht absolut wasserfrei sondern mit gegebenem Wassergehalt angeliefert und genutzt. Zur näherungsweisen Umrechnung wird die Gleichung 3. 7 verwendet [14].

$$H_I = \frac{H_{I(wf)}(100 - w) - 2,443w}{100} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

H_I : der Heizwert der Biomasse bei einem bestimmten Wassergehalt w ; Einheit in MJ/kg

w : der Wassergehalt der Biomasse (%)

wf: wasserfrei

2,443: Verdämpfungsenthalpie von Wasser bei 25°C; Einheit in MJ/kg

Der anorganische Rückstand, der nach der Verbrennung eines biogenen Festbrennstoffs zurückbleibt, wird als Asche bezeichnet. Dieser Rückstand kann entweder direkt von der Biomasse stammen oder auf die hinzugekommenen mineralischen Verunreinigungen während der Breitstellung der Biomasse zurückgeführt werden. Neben Wassergehalt beeinflusst Aschegehalt auch den Heizwert. Darüber hinaus wirkt sich der Aschegehalt sowohl auf die Umweltbelastung als auch auf die technische Auslegung von Vergasern und Feuerungsanlagen aus.

Tabelle 3.3: Qualitätsrelevante Eigenschaften mit ihren jeweiligen Auswirkungen [14]

Qualitätsmerkmal	Wichtige Auswirkungen
<i>Elementgehalte</i>	
Kohlenstoff (C)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf, Partikelemissionen
Wasserstoff (H)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf
Sauerstoff (O)	Heizwert, Brennwert, Luftbedarf
Stickstoff (N)	NO _x -, und N ₂ O-Emissionen
Kalium (K)	Ascheerweichungsverhalten, Hochtemperaturkorrosion, Partikelemissionen
Magnesium (Mg)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung, Partikelemissionen
Kalzium (Ca)	Ascheerweichungsverhalten, Ascheeinbindung von Schadstoffen, Ascheverwertung, Partikelemissionen
Schwefel (S)	SO _x -Emissionen, Hochtemperaturkorrosion, Partikelemissionen
Chlor (Cl)	Emissionen von HCl und halogenorganischen Verbindungen (z. B. PCDD/F), Hochtemperaturchlorkorrosion, Partikelemissionen
Schwermetalle	Ascheverwertung, Schwermetallemissionen, z. T. katalytische Wirkung (z. B. bei PCDD/F-Bildung), Partikelemissionen
<i>Brennstofftechnische Eigenschaften</i>	
Wassergehalt	Heizwert, Lagerfähigkeit (Verluste durch biologischen Abbau, Selbstentzündung), Brennstoffgewicht, Verbrennungstemperatur
Heizwert	Energieinhalt des Brennstoffs, Anlagenauslegung
Aschegehalt	Partikelemission (Staub), Rückstandsbildung und -verwertung
Ascheerweichungsverhalten	Schlackebildung und -ablagerungen, Betriebssicherheit und -kontinuität, Wartungsbedarf

Bei der technischen Realisierung der thermochemischen Biomasskonversion spielt das Ascheerweichungsverhalten eine wichtige Rolle, denn es muss verhindert werden, dass es bei der meist hohen Temperatur in der Oxidationszone zum Verkleben bzw. völligen Aufschmelzen der Aschepartikel kommt. Dies kann zu erheblichen technischen und operativen Problemen in der Konversionsanlage führen. Zur Übersicht werden sind die elementare Zusammensetzung und die brennstofftechnischen Eigenschaften der biogenen Festbrennstoffe im Hinblick auf ihre Auswirkung auf die thermochemische Konversion in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

3.2.2 Biomassevergasung

Zur energetischen und stofflichen Nutzung von Biomassen stehen sich im Prinzip zahlreiche Konversionsverfahren zur Verfügung, die sich im Wesentlichen in drei Kategorie unterscheiden lassen:

- Biochemische Konversion (Fermentation, Verdauung)
- Physikalische/chemische Konversion (Extraktion)
- Thermochemische Konversion (Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung)

Die thermochemische Konversion erlaubt eine komplette Umsetzung von Lignin und wird deshalb als ein geeignetes Verfahren für die zellulosereichen Biomassen diskutiert. Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung unterscheiden sich nach dem Oxidationsgrad der Produkte, d. h. danach, wie viele Luft- oder Sauerstoff während der Konversion zugeführt wird.

Unter Biomassevergasung wird ein Prozess verstanden, bei dem Biomasse mit Hilfe eines Vergasungs- oder Oxidationsmittels (meist Luft, Sauerstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf) durch eine Teilverbrennung in ein Produkt- oder Brenngas umgewandelt wird. Über die Vergasung kann die als Festbrennstoff vorliegende Biomasse in einen gasförmigen, von der Zusammensetzung her einheitlicheren Sekundärbrennstoff umgewandelt werden, der in verschiedenen Nutzungsoptionen wie beispielweise der Stromerzeugung (BHKW) oder als Kraft- und Treibstoff (SNG, FT-Diesel) oder für die Nutzung als Synthesegas für die chemische Synthese (Biomethanol und -ethanol) räumlich und zeitlich entkoppelt eingesetzt werden kann. Eine Sonderform der technischen Umsetzung der Biomassevergasung ist die sogenannte hydrothermale Vergasung. Ziel dieses Verfahrens ist die Konversion von nasser Biomasse zu Wasserstoff (H_2) und/oder Methan (CH_4). Der organische Anteil der Biomasse reagiert hierbei nahezu vollständig mit überkritischem Wasser bei ca. 400 bis 700 °C und Drucken von etwa 200 bis 300 bar (Details siehe Abschnitt "Hydrothermale Vergasung").

Als Rohstoffe kommen bei der Biomassevergasung vor allem lignocellulosereiche Agrarrohstoffe sowie Forstholz in Betracht. Bei ersterem handelt es sich vor allem um halmgutartige Biomasse wie Getreide- und Maisstroh sowie andere Restprodukte des landwirtschaftlichen Getreideanbaus. Hinzu kommen Energiepflanzen wie Riesen-Chinaschilf (*Miscanthus*) sowie Pappel- und Weidenholz aus dem Anbau in Kurzumtriebsplantagen. Auch die Nutzung von organischen Abfallströmen

aus Industrie und Haushalt zur Biomassevergasung befindet sich in der Diskussion.

Prozesse der Biomassevergasung. Der Ablauf der Biomassevergasung kann in vier unterschiedliche Prozesse, die sich sowohl durch die physikalischen und chemischen Reaktionen als auch im Temperaturniveau unterscheiden, aufgeteilt werden (Abbildung 3.6):

- Aufheizung und Trocknung: Entweichung von grober und hygroskopischer Feuchte ($\lambda = 0$, Temperatur von bis zu 200 °C)
- Pyrolytische Zersetzung: Entstehung von Pyrolysekoks, Teer (Pyrolyseöle) und Pyrolysegase ($\lambda = 0$, Temperatur von 200 bis zu 650 °C)
- Vergasung: Umsetzung der gasförmigen, flüssigen und festen Produkte der pyrolytische Zersetzung in brennbare Gase und Dämpfe ($0 < \lambda < 1$, Temperatur von 700 bis zu 1000 °C)
- Oxidation: partielle Oxidation der brennbaren Gase, Dämpfe und Restkohlenstoffe ($0 < \lambda < 1$, Temperatur größer als 1000 °C)

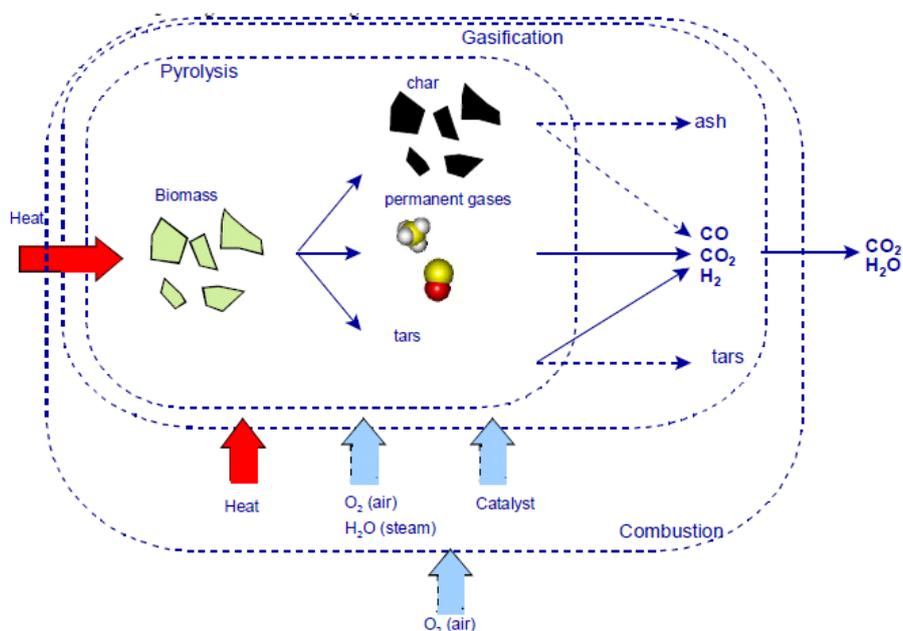
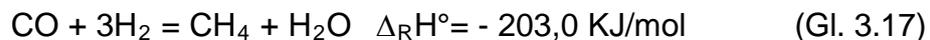
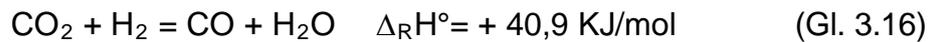
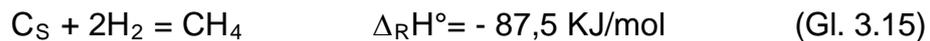
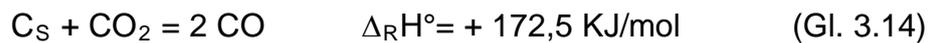
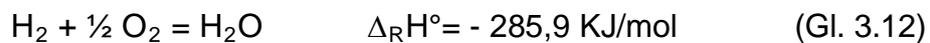
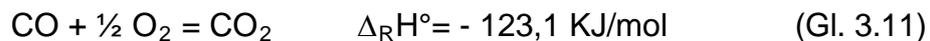
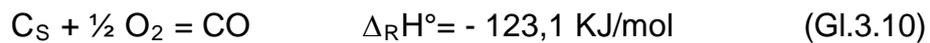
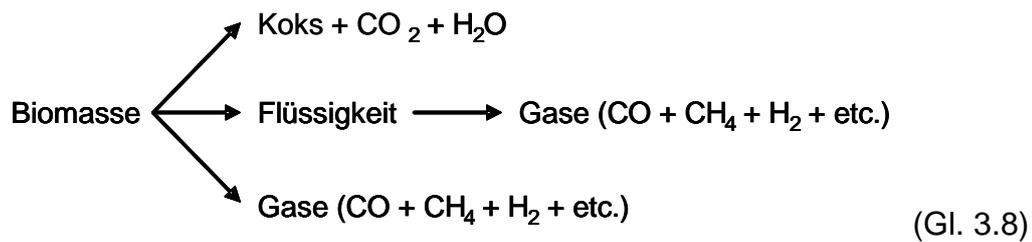


Abbildung 3.6: schematische Darstellung der Prozesse der Biomassevergasung [18]

Die wesentlichen ablaufenden Reaktionen während der Biomassevergasung können dem jeweiligen Prozess zugeordnet werden.

Pyrolytische Zersetzung:



Vergasungskonzept. Nach der Art der Wärmebereitstellung für den Vergasungsprozess lassen sich die Vergasungskonzepte in allotherm und autotherm unterscheiden. Bei der allothermen Vergasung wird die Wärme von außen zugeführt, während bei der autothermen die Wärme im Prozess durch Teilverbrennung des Einsatzmaterials bereitgestellt.

Wesentlicher Vorteil des allothermen Verfahrens ist die Erzeugung von Produktgas mit hohem Heizwert (hauptsächlich Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe), da durch den allothermen Wärmeeintrag das Produktgas nicht durch die Verbrennungsprodukte verdünnt bzw. energetisch abgereichert wird. Als Vergasungsmittel werden hierbei Wasserdampf und Kohlendioxid verwendet. Dem gegenüber kommen bei der autothermen Vergasung Luft (Sauerstoff) und Wasserdampf zur Anwendung. Von Vorteil ist hierbei die Einsparung eines externen Wärmebereitstellungssystems, was jedoch mit einem heizwertärmeren Produktgas verbunden ist (Abbildung 3.7).

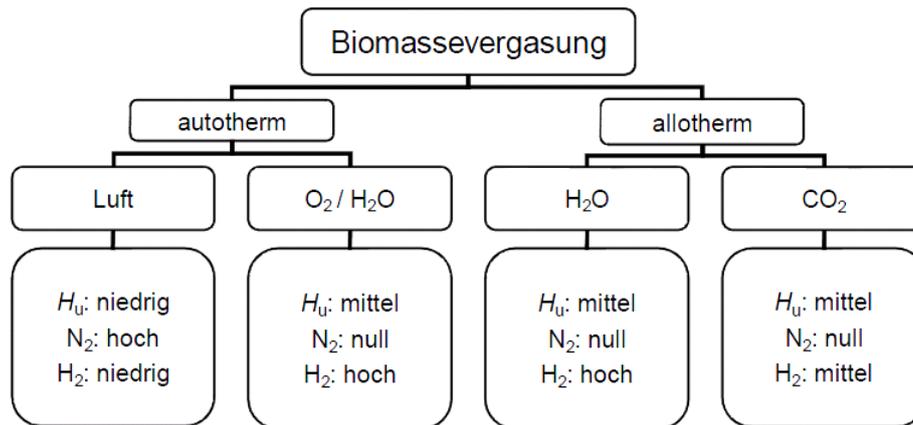


Abbildung 3.7: Konzepte der Biomassevergasung [14]

Vergasertypen. Es sind in der Literatur verschiedene Kriterien vorgeschlagen, nach denen sich die Vergasertypen klassifizieren lassen. Davon hat sich eine Unterteilung nach der Art des Kontakts zwischen dem Vergasungsmittel und der Biomasse in Festbettvergaser (fixed bed), Wirbelschichtvergaser (moving bed gasifier) und Flugstromvergaser (entrained flow gasifier) weitgehend verbreitet. Abbildung 3.8 zeigt die zu dieser Klassifizierung gehörenden Prozessführungen schematisch.

Festbettvergaser. Die wesentlichen Varianten des Festbettvergasers sind Gleichstrom-, Gegenstrom-, Doppelfeuervergaser sowie mehrstufiger Vergaser. Die ersten zwei Vergaser unterscheiden sich darin, dass das Vergasungsmittel im Gleich- oder im Gegenstrom in Relation zum sich nach unten bewegendem Festbrennstoff geführt wird. Hierbei beeinflusst die Bewegungsrichtung von Brennstoff- und Gasstrom die Reihenfolge der im Vergaser räumlich getrennt ablaufenden Teilprozesse (Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung, Oxidation und Reduktion).

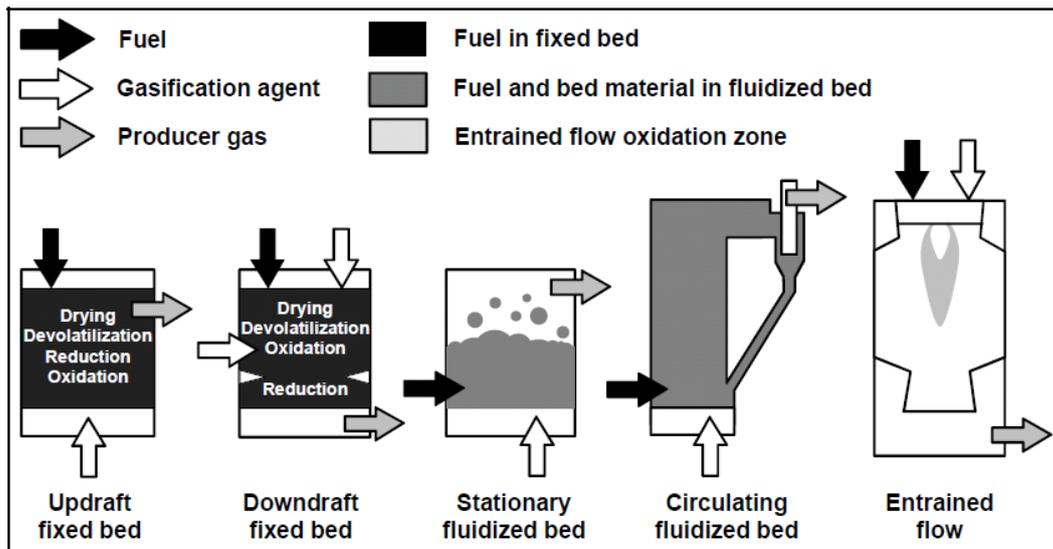


Abbildung 3.8: Schema der Vergasertypen nach den fluidodynamischen Eigenschaften [19]

Gegenstromvergaser. Im Gegenstromvergaser (updraft gasifier) bildet sich eine Oxidationszone am unteren Ende, wo das Vergasungsmittel eingeblasen wird. Unter Einwirkung von Oxidationsmittel wird in diesem Raum der Restkoks zu CO , CO_2 und H_2O umgesetzt, und gleichzeitig entsteht die notwendige Wärme für die Vergasung der Biomasse, die Verflüssigung bzw. Verschlackung der thermisch nicht zersetzbaren Aschkomponenten. Das die Oxidationszone verlassende Produktgas steigt weiter auf und wird mit den sich von oben absinkenden Kokspartikeln reduziert zu CO , H_2 und CH_4 . Aus diesem Grund wird dieser Raum als Reduktionszone bezeichnet. Auf seinem weiteren Weg durch den Reaktor bis zum Gasauslass am oberen Ende des Vergasers passiert das Produktgas zunehmend kälter werdende Reaktorzonen. Es strömt dabei zunächst durch die Zone der pyrolytischen Zersetzung (teilweise auch als Verkohlungs- oder Schwelzone bezeichnet); hier findet die thermochemische Aufspaltung des Biobrennstoffes unter Einwirkung der im Gas enthaltenen thermischen Energie statt. Schließlich durchströmt das Produktgas die Aufheizungs- und Trocknungszone. Folglich sinkt die Gastemperatur mit zunehmender Entfernung von der Oxidationszone. Das Gas verlässt den Vergaser schließlich mit relativ niedrigen Temperaturen (100 bis 200 °C) [14]. Zu den wesentlichen Vorteilen der Gegenstromvergaser zählen der vergleichsweise hohe Kaltgaswirkungsgrad (bis zu 90%) [21], die geringen Alkalimetall- und Partikelgehalte im Produktgas infolge der niedrigen Produktgastemperatur am

Gasaustritt bzw. eines weitgehend verminderten Austragens der Asche oder Flugkoks aus dem Vergaser durch den Rohgasstrom [20]. Außerdem haben Gegenstromvergaser weitere Vorteile, z. B. Einsatz unterschiedlicher fester Biomassen in sehr verschiedenartigen Teilchengrößen (ca. 20 bis 200 mm) mit hohen Wassergehalten (bis 60 %) [20], vergleichsweise hoher Brennstoffleistung von ca. 20 MW [22] und niedrige Investition aufgrund des relativ einfachen Reaktorkonzepts. Nachteile dieser Prozessführung sind die hohen Gehalte an den unerwünschten, kondensierbaren Bestandteilen und an Wasserdampf im Produktgas.

Gleichstromvergaser. Beim Gleichstromvergaser (downdraft gasifier) wird der Brennstoff zwar wie beim Gegenstromvergaser am oberen Ende des Vergasers eingebracht, aber das Vergasungsmittel entweder gleich wie der Brennstoff oder meistens unmittelbar unterhalb der Entgasungszone im unteren Reaktorbereich zugeführt. Dabei durchläuft der einzusetzende Brennstoff von oben nach unten folgende Teilprozesse der Vergasung: Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung, Oxidation, Reduktion. Da die in der Zone der pyrolytischen Zersetzung bzw. Trocknung entstehenden flüchtigen Bestandteile bzw. der Wasserdampf durch die Oxidations- und Reduktionszone geleitet und dort weiter umgesetzt werden, führt diese Prozessführung im Produktgas zu vergleichsweise geringen Anteilen an Teerverbindungen und einem niedrigen Wasserdampfanteil. Von Nachteilen hierbei sind hohe Partikelgehalte, hohe thermische Energie (600 bis 800°C) [14] im Produktgas und damit ein niedriger Kaltgaswirkungsgrad (70 bis 80%) [21]. Des Weiteren stellt der Gleichstromvergaser relativ hohe Anforderungen an die Stückigkeit (z. B. 3 cm x 3 cm x 5 cm) [14] und den Wassergehalt (< 20 %) [23] des biogenen Festbrennstoffs. Die Sicherstellung eines durchlässigen Brennstoffbettes im Vergaser mit der für einen problemlosen Betrieb benötigten Temperatur- und Luftverteilung reduziert die Leistungsgröße auf ca. 2 MW Brennstoffleistung. Alkalimetall kann sich evtl. im heißen Produktgas wiederfinden und Verschlackung kann möglicherweise auftreten aufgrund der hohen Temperaturen in der Oxidationszone.

Neben den beiden Vergasertypen gibt es eine Reihe von Entwicklungen, z. B. Doppelfeuervergaser, welche die Vorzüge der Gegenstrom- und Gleichstromvergaser kombiniert, und die mehrstufigen Vergaser, bei denen

versucht wird, die Teilprozesse der Vergasung räumlich getrennt ablaufen zu lassen.

Wirbelschichtvergaser. Im Wirbelschichtvergaser (fluidized bed gasifier) befindet sich ein auf einem Düsenboden liegendes Bett aus feinkörnigem inertem Material, z. B. Sand, welches durch die Anströmung des Vergasungsmittels von unten aufgewirbelt und fluidisiert wird. Die Brennstoffteilchen, die kontinuierlich und meist im unteren Reaktorbereich zugeführt werden, vermischen sich mit dem Bettmaterial vollständig. Infolge besseren Stoff- und Wärmetransports gegenüber dem Festbettvergaser sind die Temperaturen im Fluidbett nahezu konstant im gesamten Reaktionsraum. Die Temperaturen im Wirbelschichtvergaser werden üblicherweise unter 900°C gehalten, um die Verschlackung des Bettmaterials und die Agglomerationsbildung der biogenen Brennstoffe mit niedrigen Ascheerweichungstemperaturen zu vermeiden [24]. Wirbelschichten können stationär (bubbling fluidised bed gasifier) und zirkulierend (circulating fluidised bed gasifier) ausgeführt werden. Im ersten Fall wird Bettmaterial nicht gewollt mit dem Produktgas ausgetragen. Demgegenüber wird bei den beiden anderen Varianten Bettmaterial ausgetragen und nach dem Vergaser mittels eines Zyklons aus dem Produktgas abgetrennt und rückgeführt. Zusätzlich können Vergasungs- auch mit Verbrennungswirbelschichten kombiniert (sog. Zweibettwirbelschichtsystem) und dadurch Synergieeffekte genutzt werden (Abbildung 3.9) [25].

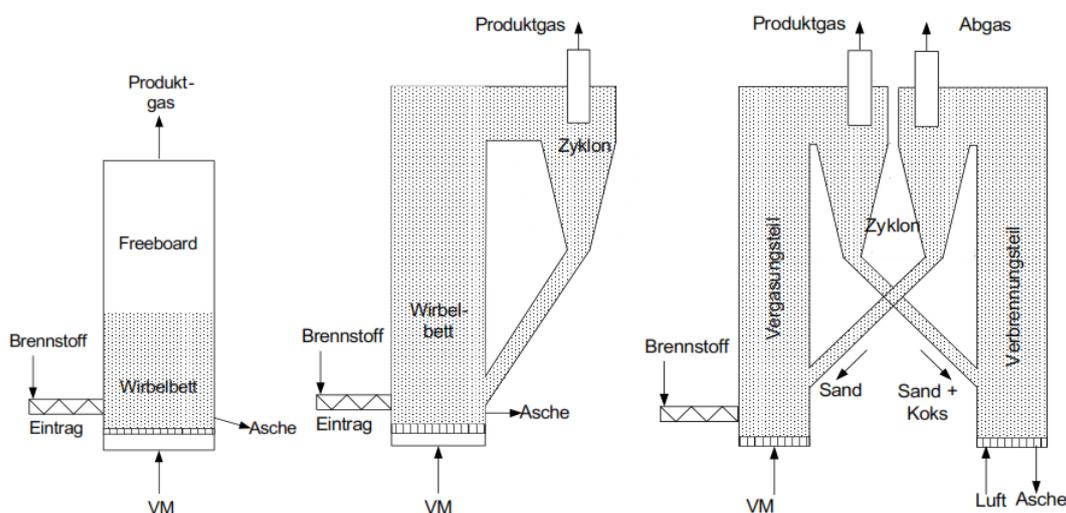


Abbildung 3.9: Varianten der Ausführungen des Wirbelschichtvergasers [14]

Bei den stationären Wirbelschichtvergasern wird die Strömungsgeschwindigkeit des Gases (meist zwischen 5 und 15-fachen der Lockerungsgeschwindigkeit) so gewählt, dass sich einerseits ein klar erkennbares Wirbelbett (Höhe meist zwischen 1 bis 2 m) ausbildet, andererseits das Bettmaterial nur geringfügig ausgetragen wird. Die intensive Durchmischung der Feststoffe in der Wirbelschicht führt dazu, dass sich nicht wie im Festbettvergaser separate Reaktionszonen im Vergasungsraum ausbilden können. Vielmehr befinden sich die nebeneinander in der Wirbelschicht vorhandenen Partikel in unterschiedlichen Phasen der thermochemischen Umsetzung. Die aus der Wirbelschicht austretenden Gase reagieren im Freeboard des Wirbelschichtreaktors aufgrund der dort vorliegenden hohen Temperaturen weiter. Dabei können sowohl homogene als auch heterogene Vergasungsreaktionen ablaufen [14]. Bedeutende Vorteile der stationären Wirbelschichtvergasers sind größere thermische Leistung (ca. 10-50 MW) und kompakte Konstruktion im Vergleich zu den Festbettvarianten [26]. Nachteile sind die hohen Teer-, Alkalimetall- und Partikelgehalte des Produktgases. Die kurze Verweilzeit und die relative niedrige Temperatur (im Vergleich mit der in der Oxidationszone der Gleichstromvergaser) führen dazu, dass die flüchtigen Bestandteile aus der pyrolytischen Zersetzung der Biomasse nicht ausreichend umgesetzt werden und somit das Produktgas einen hohen Anteil an Teer aufweist. Da die Temperaturen im Reaktionsraum bei ca. 800°C liegen, lässt sich ein deutlicher Anteil an Alkalimetall in die Gasphase überführen [27]. Ein weiterer Nachteil derartiger Vergaser besteht in den hohen Gastemperaturen, die beim Austritt des Produktgases aus dem Reaktor bei über 700 °C liegen. Dies lässt eine technisch aufwändige Wärmerückgewinnung notwendig erscheinen, da sonst nur vergleichsweise geringe Vergasungswirkungsgrade möglich sind [14].

Wird Bettmaterial mit einem kleineren Partikeldurchmesser von 0,2 bis 0,4 mm [14] eingesetzt, und liegen dabei die Gasgeschwindigkeiten in der Wirbelschicht über der Schwebegeschwindigkeit für die Einzelpartikel, existiert bei dieser Art Wirbelschicht keine erkennbare Bettoberfläche mehr, sondern das Wirbelbett ist über den gesamten Reaktor ausgedehnt, und das Bettmaterial wird zudem aus dem Reaktor ausgetragen (Abbildung 3.9). Durch die Aufwirbelung, Abtrennung und Rückführung entsteht dabei eine

geschlossene Zirkulation des Bettmaterials, woher der Name der zirkulierenden Wirbelschichtvergaser stammt. Ähnlich wie bei den stationären Wirbelschichtvergasern finden hier die Teilprozesse räumlich ungetrennt statt, jedoch wird der ausgetragene Pyrolysekoks in dem Reaktionsraum zurückgeführt und weiter vergast. Dadurch erhöht sich der Kaltwirkungsgrad infolge des minimalen Verlusts an Kohlenstoff. Ein wesentlicher Vorteil einer zirkulierenden im Vergleich zur stationären Wirbelschicht ist die höhere Querschnittsbelastung und damit geringere Querschnittsfläche bei gleicher Leistung. Deshalb eignen sich zirkulierende Wirbelschichtvergaser bevorzugt für Anlagen mit thermischen Leistungen von mehr als 10 MW bis weit über 100 MW [14].

Im Zweibettwirbelschicht-Vergaser findet die Oxidation von Koks, welches aus einer stationär bzw. zirkulierend betriebenen Vergasungswirbelschicht runterrutscht bzw. ausgetragen wird, und, falls erforderlich, von Zusatzbrennstoff in einer parallel betriebenen Verbrennungswirbelschicht statt. Der Transport der dadurch erzeugten Wärme in die Vergasungswirbelschicht kann entweder durch einen umlaufenden Wärmeträger oder mit Hilfe eines Hochtemperatur-Wärmeübertragers (z. B. Heatpipes) erfolgen (Abbildung 3.10). Mit einem derartigen Wirbelschichtsystem kann ein hochwertiges und wasserstoffreiches Produktgas ohne Sauerstoffbereitstellung erzeugt werden, da dies nicht mit dem an Kohlenstoffdioxid und an Stickstoff reichen Abgasstrom vermischt wird. Darüber hinaus ist der Produktgasstrom deutlich geringer als bei der herkömmlichen Luftvergasung, was die nachgeschaltete Gasreinigung des Produktgases in Bezug auf dessen Anwendung begünstigt. Außerdem lassen sich die Vergasungs- und die Verbrennungswirbelschicht unabhängig voneinander optimal gestalten. Nachteilig ist die erhöhte Komplexität derartiger Systeme mit einer zweiten Wirbelschicht und einem zusätzlichen Gasstrom aus der Verbrennungswirbelschicht (d. h. der Abgasvolumenstrom) und dass das Gas viele Kohlenwasserstoffe enthält [14].

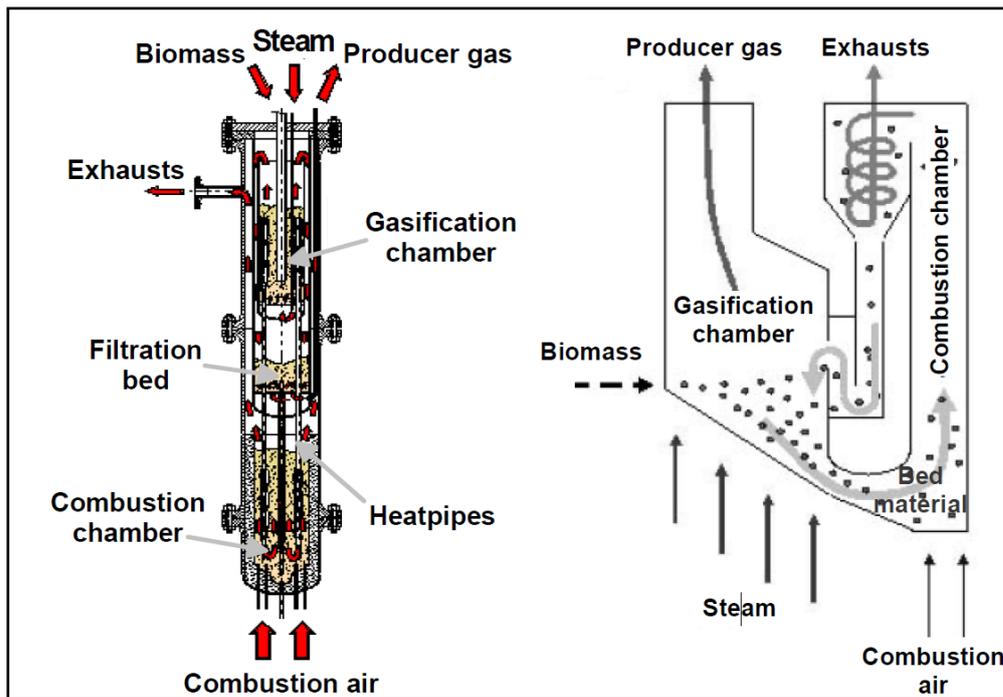


Abbildung 3.10: Varianten der Ausführungen des Zweibettwirbelschicht: Biomasse Heatpipe .Reformer (l.) [28], und Wirbelschichtvergaser mit interner Zirkulation (r) [29].

Flugstromvergaser. Biomassen müssen vor dem Einsatz im Flugstromvergaser entweder staubfein gemahlene oder durch pyrolytische Zersetzung in eine Slurry (d. h. das Gemisch aus Pyrolyseöl und Koks) übergeführt werden. Anschließend werden die aufbereiteten Brennstoffe mit dem Vergasungsmittel dem Vergaser im Gleichstrom zugeführt und dort aufgrund des Temperaturniveaus (über 1200°C) und geringer Partikelgröße rasch und nahezu vollständig vergast (Abbildung 3.11). Vorteil derartiger Vergaser ist ein Produktgas, das praktisch frei von Teer und Partikel ist. Die Asche wird geschmolzen und flüssig abgezogen. Negativ wirkt sich die hohe Temperatur jedoch auf den Kaltgaswirkungsgrad und den Alkalimetallgehalt im Produktgas aus. Dieses Verfahren gewinnt erst bei größeren Anlagenleistungen, die auch einen sehr hohen technischen Aufwand rechtfertigen, an Bedeutung. Deshalb liegt die Brennstoffleistung hier in einem Bereich von 100 MW bis 1000 MW [32].

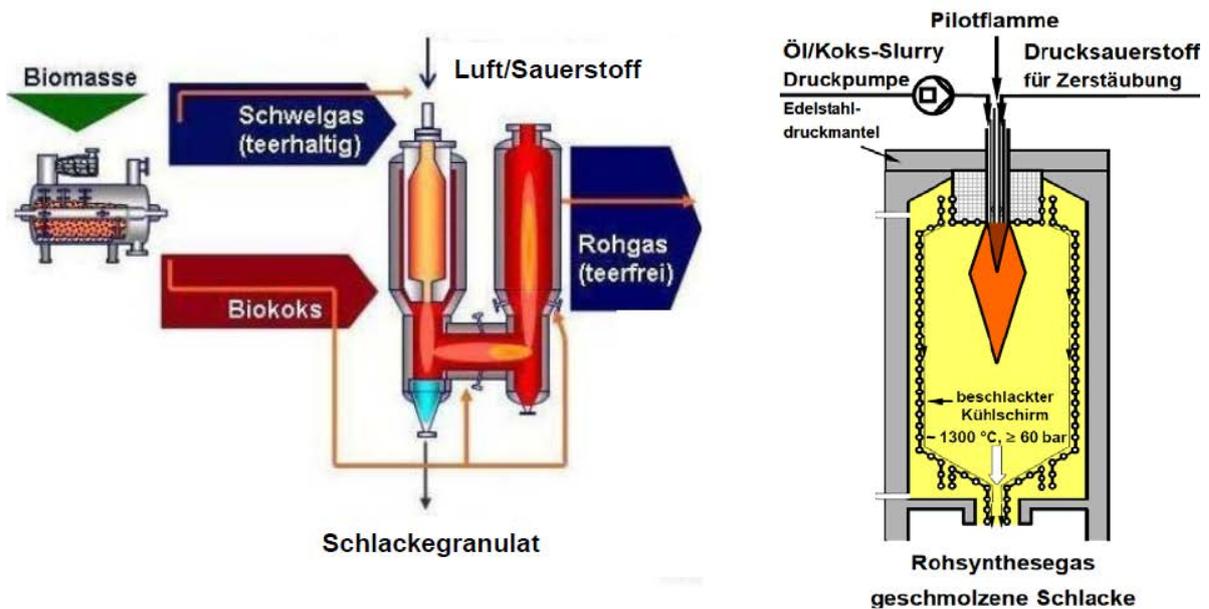


Abbildung 3.11: Varianten der Ausführungen der Flugstromvergasung: Carbo-V Vergaser (l.) [30], and GSP Vergaser (r.) [31].

Die **Hydrothermale Vergasung** ist eine besondere Variante der thermochemischen Umwandlung der Biomasse, bei der organische Substanzen mit überkritischem Wasser ($T > 374^\circ\text{C}$, $p > 221\text{ bar}$) ohne Zusatz von Sauerstoff nahezu vollständig reagieren. Kohlenstoff wird zu CO_2 oxidiert und Wasserstoff wird sowohl aus den organischen Substanzen als auch aus dem Wasser freigesetzt [33][34]. Deshalb stellt die hydrothermale Vergasung einen effizienten Prozess zur energetischen Nutzung feuchter Biomasse, z. B. Traubentrester, Biertreber, Schlempe, Pflanzenreste oder Klärschlamm, dar. Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wird eine nach dem hydrothermalen Prinzip arbeitende Pilot Anlage (Abbildung 3.12) betrieben. Das Einsatzmaterial, ein Biomasse-Slurry oder ein organisch belasteter wässriger Abfall, wird mit einer Hochdruck-Dosierpumpe auf einen Druck von 25-40 MPa gedrückt. Nach Vorwärmung wird es dem Reaktor zugeführt und dort für kurze Zeit auf 650°C erhitzt. Das Produkt wird abgekühlt und einem Abscheider zugeführt. Die Gasphase wird in einen CO_2 -Wäscher geleitet, wo das CO_2 von den anderen Produktgasen abgetrennt wird. Danach steht ein wasserstoffreiches Brenngas zur Verfügung, das in Gasmotor, Gasturbine oder Hochtemperaturbrennstoffzelle eingesetzt werden kann [35]. Ein wichtiger Unterschied zur klassischen Vergasung ist, dass im überkritischen Wasser aufgrund seines guten Lösungsvermögens für

organische Verbindungen Zwischenprodukte des Biomasseabbaus gelöst werden, wodurch sich die Koks- und Teerbildung bei geeigneter Reaktionsführung drastisch reduzieren lässt. Der hohe Umsatz der Schadstoffe sowie die geringe Teerbildung erlauben es bei diesem Verfahren, auf aufwändige Reinigungsverfahren weitestgehend zu verzichten. Neben dem geringeren Gasreinigungsaufwand ist ein weiterer positiver Aspekt dieses Verfahrens, dass das Wasser nicht nur Lösungsmittel für Teere, sondern auch gleichzeitig Reaktant ist. Damit können höhere Wasserstoffausbeuten und somit höhere Wirkungsgrade als bei der klassischen thermochemischen Vergasung realisiert werden. Die wesentlichen Vorteile der hydrothermalen Vergasung gegenüber anderen Verfahren sind [35]:

- geringe Bildung von Teer und von Koks (sauberes Produktgas)
- hohe H₂-Ausbeute
- Trocknung der „nassen Biomasse“ ist nicht notwendig
- anorganische Bestandteile werden vom wässrigen Effluent aufgenommen

Aus o. g. Vorteilen ergibt sich die Hoffnung, die hydrothermale Vergasung direkt mit der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC zur energetischen Nutzung von Biomassen zu koppeln. Die im Produktgas enthaltenen Rest-Kohlenwasserstoffe können zumindest theoretisch in der SOFC intern umgesetzt werden, so dass die Reinigung als auch die externe Reformierung des Vergasungsrohgasen gespart werden können. Dadurch wäre ein höherer Gesamtsystemwirkungsgrad zu erzielen. Aus diesem Grund konzentriert sich die vorliegende Arbeit darauf, den Einfluss solcher Kohlenwasserstoffe auf den SOFC-Betrieb zu untersuchen.

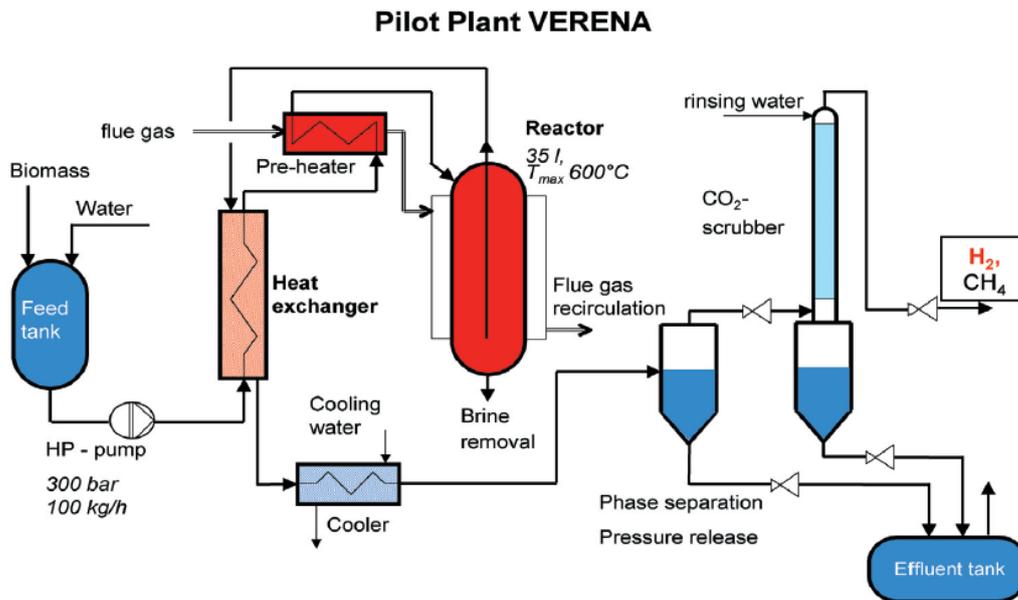


Abbildung 3.12: Vereinfachtes Fließbild der hydrothermalen Vergasung [35].

Tabelle 3.4 zeigt relevante technische Daten der oben vorgestellten Vergasertypen, die Zusammensetzungen und Anwendungen des Produktgases sowie beispielhaft die derzeit laufenden Anlagen. Es ist zu erkennen, dass die Qualität des Produktgases und damit auch dessen mögliche Anwendungen von vielen Faktoren, z. B. eingesetzten Brennstoffarten, verfahrenstechnischen Ausführungen und Prozessparametern, beeinflusst werden. Generell produzieren die hydrothermale, Mehrstufen- und die Flugstromvergasung ein Gas mit geringen Gehalten an teerartigen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Dies lässt sich bei den letzten beiden darauf zurückführen, dass die durch pyrolytische Zersetzung freigesetzten flüchtigen Bestandteile der Biomasse im heißen Reaktionsraum weitestgehend zu CO und H₂ vergast oder zu kleineren Kohlenwasserstoffen gecrackt werden. Da im Vergasungsrohgas enthaltene teerartige Kohlenwasserstoffkomponenten sehr wahrscheinlich Kohlenstoffablagerungen in der SOFC verursachen können, eignen sich für deren Einsatz nur solche Rohgase, die kaum oder gar keine höheren Kohlenwasserstoffkomponenten enthalten.

3 SOFC im Betrieb mit Brenngasen aus Biomassevergasung

Tabelle 3.4: Charakteristische Daten unterschiedlicher Vergasungstechniken [14] [29], [31], [35] - [43].

	Einheit	Gleichstrom	Gegenstrom	mehrstufige Vergasung	stationäre Wirbelschicht	zirkulierende Wirbelschicht	zweibett Wirbelschicht	Flugstrom Gas/Koks	Flugstrom Slurry	hydrothermale Vergasung ³
Feed Größe	mm	300-500	20-200	/	1-70	1-50	1-50	< 1	< 0,3	< 0,5
Feed Feuchte	% FM ¹	< 20	< 60	< 45	< 15	< 15	< 15	< 10	< 10	> 70
Aschegehalt	% TM ¹	< 5	< 15	< 10	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	/
Schmelztemperatur ⁴	°C	> 1250	> 1000	/	> 1000	> 1000	> 1000	< 1250	< 1250	/
Gastemperatur	°C	500-900	200-300	750°C	800-900	800-900	800-900	800-1000	1200-1300	600-650
Vergasungsmittel	/	Luft	Luft/H ₂ O	Luft	Luft/O ₂ /H ₂ O	Luft/H ₂ O	Luft/H ₂ O	O ₂	O ₂	H ₂ O
Kaltwirkungsgrad	%	65-75	85-90 (incl. Teer)	50-70	70-85	60-80	/	> 80	60-70	/
Gaszusammensetzung	H ₂	15-21	10-14	22-25	15-22	10-12	30-45	29-40	25-30	39,4
	CO	10-22	15-20	9-18	13-15	16-19	20-30	39-45	40-48	15,1
	CO ₂	11-13	8-10	13-20	13-15	14-18	15-25	18-20	12-20	15,8
	N ₂	37-63	53-65	35-38	44-57	48-52	3-5	0.1-9	10-12	2,6
	CH ₄	1-5	2-3	1,6-2,0	2-4	5-8	8-12	0.05-0.1	< 0.05	16,8
	C ₂₊	0.5-2	/	/	/	1.4-7.5	0,5-1,1	/	/	10,3
Partikelgehalt (waf ²)	g/Nm ³	0.02-8	0.1-3	< 5	20-100	8-100	10-20	< 0,05	< 0,05	~ 0
Teergehalt (waf)	g/Nm ³	0.01-6	10-150	< 1	2-50	1-20	0,5-2	~ 0	~ 0	~ 0
Alkalimetallgehalt	/	niedrig	sehr gering	niedrig	mittel	mittel	mittel	mittel	hoch	sehr gering
Brennstoffleistung	MW	0.1-2	0.1-10	0.1-2	1-50	20-100	10	> 100	> 100	100g/h, Suspension
tech. Komplexität	/	einfach	sehr einfach	komplex	mittel	mittel	komplex	komplex	komplex	komplex
Anwendungen	/	Feuerung Motor/Turbine	Feuerung Gasmotor	Gasturbine SOFC	Gasmotor Gasturbine	Zuheizung Gasturbine	Gasturbine SNG, BTL	BTL, Syngas	BTL, Syngas	Syngas SOFC
Beispiele	/	Waterwide Chiptec	Bioneer Harboore	Viking Bioenergy	Skive	Rüdersdorf Värnamo	Güssing SilvaGas	Carbo-V	Bioliq, KIT	ARENA, KIT

1. FM: feuchte Masse, TM: trockene Masse 2. waf: wasser- and aschefrei 3. Daten aus Versuchen mit Glycerin bei T = 584 °C und $\tau_{\text{mittel}} = 2 \text{ min}$ 4. Ascheschmelztemperatur

3.2.3 Gasnutzung

Über die Vergasung kann Biomasse sehr flexibel genutzt werden. In an die Vergasung anschließenden Prozessen können thermische und elektrische Energie, aber auch Chemiegrundstoffe oder Kraftstoffe erzeugt werden. Allerdings sind die meisten dieser Prozesse empfindlich gegenüber einigen der im Rohgas enthaltenen Verunreinigungen und setzen damit eine Gasreinigung und ggf. Gaskonditionierung voraus [44]. Der Aufwand der Gasreinigung bzw. Gaskonditionierung wird durch die jeweilige Gasqualität und Gasnutzung bestimmt (Tabelle 3.5). Beispielweise kann bei einer Verwendung des Produktgases als Brennstoff in Zementanlagen oder als Zufeuerung in Kraftwerken meist vollständig auf eine Gasreinigung verzichtet werden [42] [46]. Für Gasmotoren und Gasturbinen ist schon eine mehr oder minder aufwendigere Gasreinigung notwendig [38] [40] - [42], die bei einer Nutzung in einer Brennstoffzelle oder gar als Synthesegas noch deutlich umfangreicher würde [45].

In Bezug auf Hochtemperatur-Brennstoffzellen wie SOFC ist besonderes Hauptaugenmerk auf Verunreinigungen durch Partikel, Teere, Schwefel- und Halogenverbindungen zu legen. Aufgrund der in der SOFC verwendeten Katalysatoren und deren möglicher Desaktivierung durch Halogen- und Schwefelverbindungen sind die maximal zulässigen Eintrittskonzentrationen für SOFC auf einem sehr niedrigen Niveau von unter 1 ppm. Das im Rohgas enthaltene Ammoniak kann in der SOFC als Brennstoff umgesetzt und muss damit nicht aus dem Gas entfernt werden [49] [50].

Tabelle 3.5: Grenzwerte der Verunreinigungen für verschiedene Gasnutzungen – die Werte sind als Anhaltswerte zu verstehen [44] [47]-[49].

Anwendungen	Partikel	Teer	Alkali	NH ₃	H ₂ S	HCl	CO	Olefine	Aromate	zykl. KWSt
	mg/Nm ³						Vol.-%			
Co-Feuerung	/	< 600	unempfindlich, Emissionsgrenzen entscheidend							
Gasmotor	< 50	< 100	< 50	< 55	< 1150	< 500	/			
Gasturbine	< 1	< 5	< 0,2	/	< 1,5	< 0,81				
FT-Synthese	~ 0	< 0,1	< 0,003	< 0,76	< 1,5	< 0,016				
MeOH-Synthese	< 0,2	< 1	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1				
PAFC	/	/	/	< 0,2%	< 20 ppm	4 ppm	< 0,5	< 0,5	/	/
MCFC	< 10	< 0,1	< 0,1	< 7600	< 0,1	< 0,1	/	< 0,2	< 0,5	< 0,5
SOFC	wie bei MCFC		< 0,1	< 5000	< 1 ppm	< 1ppm	/	wie bei MCFC		

3.3 Koppelung von SOFC mit Biomassevergasung

Gegenüber den Niedertemperaturbrennstoffzellen, welche eine höhere Gasreinheit des Brennstoffs erfordern, ermöglichen die SOFCs, aufgrund ihrer hoher Toleranz gegen CO und weil niedere Kohlenwasserstoffe prinzipiell intern reformiert werden können, ein breites und flexibles Einsatzspektrum verschiedener Brennstoffe. Erdgasbetriebene SOFCs sind für die stationäre Anwendung bereits technisch fortgeschritten und befinden sich im Praxistest [51] [52]. Hingegen wird im Moment der Einsatz von Liquefied Petroleum Gas (LPG) [53] - [60], Vergasungsrohgas [38] [49] [62] - [64], Biogas [65] [66] und flüssiger Kraftstoffe [67] [68] als Brennstoff in der SOFC weiterhin noch im Labor bzw. Technikum intensiv beforscht. Generell zeigt sich, dass in Brennstoffzellen, die mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen betrieben werden, eine den Betrieb störende Kohlenstoffablagerung stattfinden kann. Die bislang bekannt gewordenen Untersuchungen über die Möglichkeiten zur Verhinderung der Kohlenstoffablagerung beim SOFC-Betrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen lassen sich generell in zwei Kategorie unterscheiden.

Brennstoffseite:

- Auswahl der Brennstoffe mit niedriger Neigung zur Kohlenstoffbildung
- Gasreinigung (Entfernung von Partikel, Teer, Schwefel- und Halogenverbindungen)
- Gaskonditionierung (Umsetzung leichter Kohlenwasserstoffe zu CO und H₂ durch Dampfreformierung, Partielle Oxidation oder Autotherme Reformierung)

Brennstoffzellenseite:

- Optimierung der Betriebsbedingungen: Temperatur und Steam to Carbon ratio (S/C)-Verhältnis
- Einsatz neuer Anodenmaterialien: Kupfer basierte Cermet- (Cu-Ce-YSZ) [69] oder Keramik-Anode Rh/Ni-GDC (Ce_{0,9}Gd_{0,1}O₂) [38] [70] [71] [72]

Im Folgenden werden einige Koppelungen von SOFC mit Biomassevergaser beispielhaft vorgestellt, bei denen verschiedene Konzepte zur Minimierung der Degradation von Brennstoffzellen eingesetzt worden sind.

Im Viking gasifier combined heat and power (CHP) System (Abbildung 3.13) wird Holzabfall in einem zweistufigen Festbettvergaser zu einem Brenngas umgewandelt, das in einer Gasnachbehandlungseinheit gereinigt und in einer SOFC eingesetzt wird. Unter den angegebenen Bedingungen, $T = 850^{\circ}\text{C}$, $S/C = 0,5$, Brennstoffnutzungsgrad $U_f = 30\%$ und Stromdichte $i = 260 \text{ mA cm}^{-2}$, wurde ein stabiler Betrieb über 150 Stunden erreicht. Zusätzlich zeigten Mikrostrukturaufnahmen weder Kohlenstoffablagerung noch Zerstörung der Zellmikrostruktur [38]. Wesentliche Maßnahmen gegen die Kohlenstoffablagerung in der SOFC waren:

- Zweistufige Vergasung (geringe Teer- und Partikelbelastung des Produktgases)
- Partikel Filter (nahezu vollständige Entfernung von Partikel und Alkalidämpfen)
- Zweistufige Aktivkohleadsorption (vollständige Entfernung von Schwefel- und Halogenverbindungen)
- $T = 850^{\circ}\text{C}$, $S/C = 0,5$ (thermodynamisch rußfreier Bereich)
- Neues Anodenmaterial (Ni-GDC Anode).

Von Austrian Bioenergie Centre (ABC), Biomasse Kraftwerk Güssing und Alpps Fuel Cell Systems wurde im Rahmen des K-Plus Programms eine SOFC mit Brenngas aus einem Zweibett-Wirbelschichtvergasungssystem betrieben (Abbildung 3.14). Dabei wurden störende Komponenten in einer Heißgasreinigung entfernt, um den Systemwirkungsgrad möglichst hoch zu halten [63]. Dieses Konzept setzt auf folgende Techniken für einen ungestörten SOFC-Betrieb:

- Zweibett Vergasung (geringe Teer- und Partikelbelastung des Produktgases)
- Zweistufige Partikelabscheidung (nahezu vollständige Entfernung von Partikel und Alkalidämpfen)
- Zweistufige Aktivkohleadsorption (vollständige Entfernung von Schwefel- und Chlorverbindungen)

- Katalytische Reformierung (Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zur CO und H₂)
- T = 850°C, großes S/C-Verhältnis (thermodynamisch rußfreier Bereich).

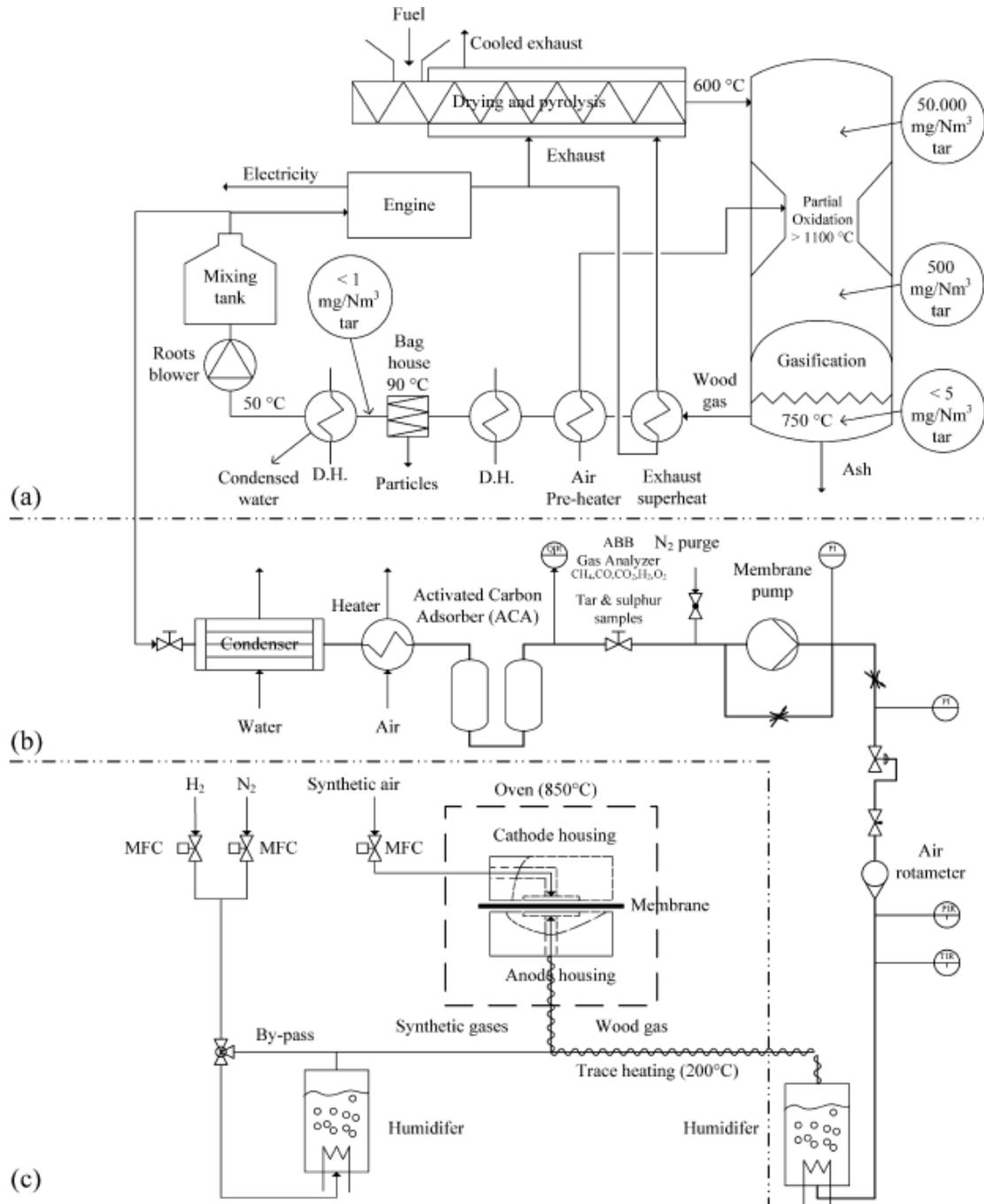


Abbildung 3.13: Das Fließschema des Viking gasifier combined heat and power (CHP) Systems, (a) Zweistufiger Festbettvergaser, (b) Gasreinigung und -konditionierung, (c) SOFC [38].

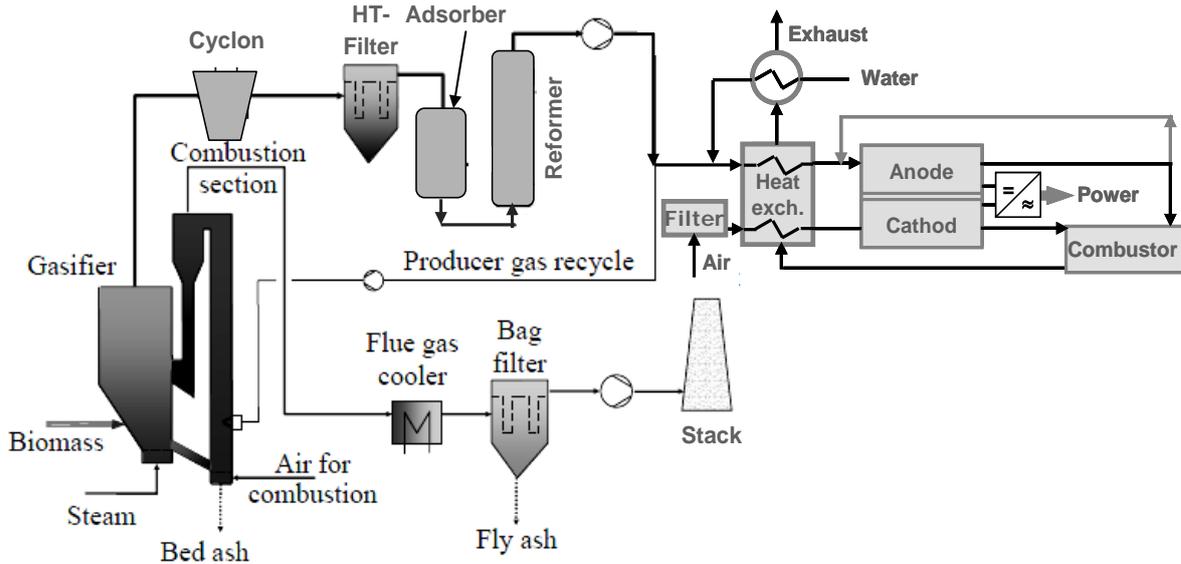


Abbildung 3.14: Das Fließschema der Kopplung von Güssing Vergaser mit SOFC (zusammengefasst aus [63] und [64]).

In einem weiteren EU Projekt, „Biomass Fuel Cell Utility System“ (BIOCELLUS), wurde ebenfalls eine Heißgasreinigung zur Reinigung des Rohgases einer Biomassevergasung vorgesehen. Nach Abkühlung des Rohgases von ca. 800°C auf eine Temperatur von unter 650°C, kondensieren die Alkalidämpfe an den Partikel und werden somit über die Heißgasfiltereinheit abgeschieden. Dem Gasfilter schließt sich ein Bett aus ZnO, CuO und aktiviertem Al₂O₃ zur Entfernung der schwefel- und chlorhaltigen Verbindungen aus dem entstaubten Gas an. Für den Betrieb der SOFC mit bzw. ohne Teer kann das Gas wahlweise über die 2 Vorreformierungsstufen oder im Bypass geführt werden (Abbildung 3.15). Voruntersuchungen zum Betrieb der SOFC mit einem teerbeladenen synthetischen Produktgas haben gezeigt, dass die Teere (simuliert durch die Modellkomponente Naphthalin) bis zu einem gewissen Grad bei einer Temperatur von 800 und 900°C in der SOFC umgesetzt werden können. Diese Versuche bestätigen, dass die Nickelhaltige Anode dabei als Katalysator funktioniert und die Reformierung bei Vorhandensein ausreichender Mengen an Wasserdampf ermöglicht. Darüber hinaus war eine deutliche Spannungserhöhung bei Betrieb mit Naphthalin gegenüber dem Betrieb ohne Naphthalin zu erkennen, was aus dem erhöhten Brennstoffangebot (H₂, CO) an der Anode durch die interne Reformierung resultiert. Allerdings ist bislang die Kohlenstoffablagerung in der SOFC bei

niedrigen Wasserdampfgehalten noch nicht untersucht. Weitere systematische Untersuchungen zum Einfluss der Teere auf das Betriebsverhalten einer SOFC wurden geplant, um dadurch die Abhängigkeit des Teerumsatzes hinsichtlich Temperatur, Gaszusammensetzung, Art der Teere sowie Teerbelastung herauszufinden [73].

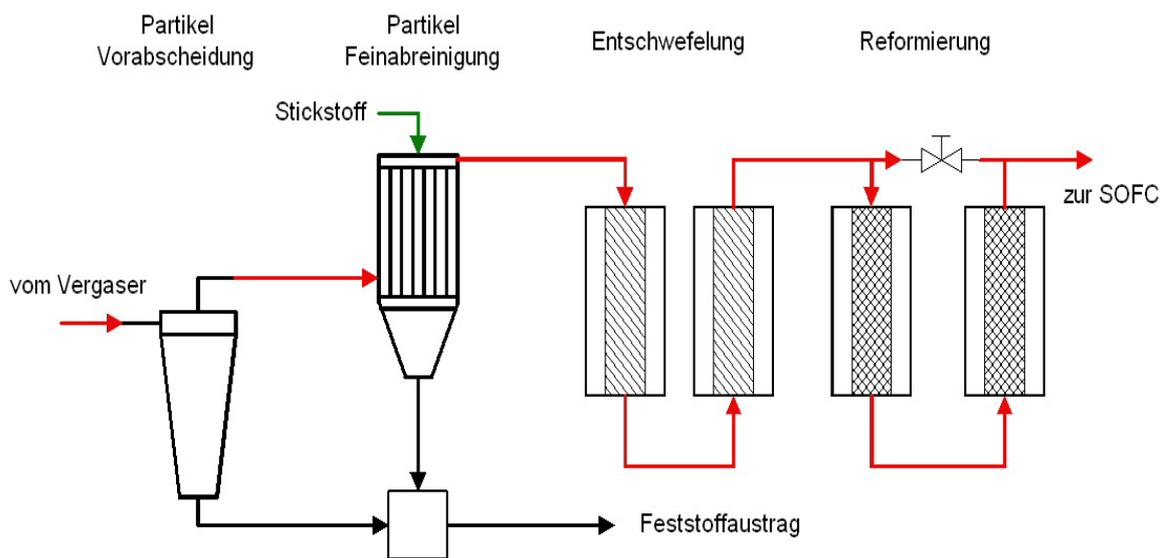


Abbildung 3.15: Das Fließschema der Gaskonditionierung zur Aufbereitung von Holzgas für den Einsatz des Produktgases in SOFC [49].

In den oben vorgestellten Systemen schien eine aufwendige Gaskonditionierung unverzichtbar zu sein, um die SOFC mit dem teerbeladenen Produktgas stabil zu betreiben.

3.4 Kohlenstoffablagerung im SOFC-Betrieb mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen

Desaktivierung des metallischen Katalysators durch Kohlenstoffablagerung stellt ein unausweichliches Problem bei Dampfreformierung, Methanisierung und anderen katalytischen Prozessen dar. Die Ablagerungen können generell die Oberfläche und die Poren des Katalysators und dadurch den Zugang zum Katalysator blockieren oder im schlimmsten Fall die Katalysatorstruktur mechanisch zerstören. Da unter ungünstigen Bedingungen die Desaktivierung bzw. strukturelle Zerstörung des Katalysators sehr schnell passieren kann, ist es technisch und wirtschaftlich bedeutsam, diesen Effekt zu verstehen und geeignete Maßnahmen dagegen zu ergreifen. Seit mehreren Dekaden wurde die

Kohlenstoffbildung bei katalytischen Prozessen, nicht katalytischen Gasphasenreaktionen und Verbrennungsprozessen untersucht. Der Kohlenstoffbildungsprozess ist hoch komplex und wird üblicherweise anhand eines Pseudo-Arrhenius Diagramms (Abbildung 3.16) erklärt, worin vier Mechanismen unterschieden werden [74].

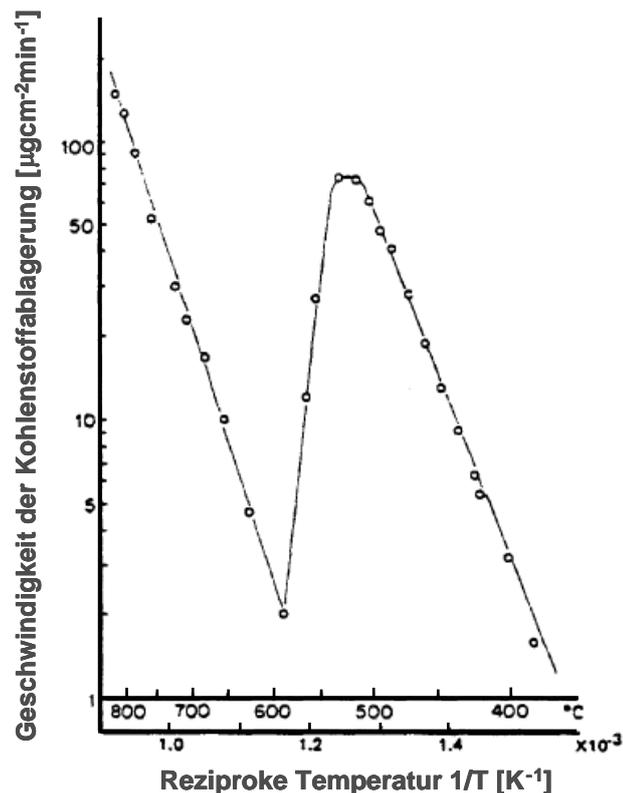


Abbildung 3.16: Kohlenstoffbildung von 1-Buten auf Nickelfolie [74] ($p_{C_4H_8} = 13,33$ kPa, $p_{H_2} = 3,33$ kPa)

1. Kohlenstoffbildung bei niedrigen Temperaturen ($< ca. 500^\circ C$)

In diesem Bereich steigt die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung mit steigender Temperatur. In der Literatur [75] [76] werden die Kohlenstoffbildungsprozesse wie folgt beschrieben. Die kohlenstoffhaltigen Verbindungen adsorbieren an der Nickeloberfläche und dissoziieren zugleich zu Kohlenstoffatomen oder Kohlenstoffatomgruppen, welche sich zunächst im Nickelpartikel auflösen und anschließend in ihm an den Träger diffundieren. Auf der Rückseite des Nickelpartikels lagert sich der Kohlenstoff ab. Es entsteht eine Kohlenstofffaser (whisker), auf deren Spitze das Metall sitzt. Dabei bildet sich faserartiger Koks. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

scheint bei Olefinen und bei Acetylen die Diffusion des Kohlenstoffs im Nickel zu sein, da die Aktivierungsenergie (ca. 126 kJ/mol) der Kohlenstoffbildung mit der für die Diffusion von Kohlenstoff in Nickel veröffentlichten (ca. 138 kJ/mol) gut übereinstimmt [77]. Hingegen sind die Oberflächenreaktionen geschwindigkeitskontrollierend bei Paraffinen und leichten Aromaten [74].

Reaktionen, die zur Aufkohlung an der Katalysatoroberfläche führen, sind bei CO die Boudouard-Reaktion (Gl. 3.14) und die Rückreaktion der Kohlenstoffvergasung (Gl. 3.13) und bei Kohlenwasserstoffen die katalytische Crack-Reaktion,



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

In diesem Temperaturbereich sinkt die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung mit steigender Temperatur, und sie hängt von der Konzentration der Reaktanden in der Gasphase ab. Die negative effektive Aktivierungsenergie (Abbildung 3.16) weist auf den Einfluss der Adsorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt hin (Gl. 3.18) [78] [79].

$$E_{A, \text{effektiv}} = E_{A, \text{Reaktion}} - \sum \Delta H_{\text{Adsorption}} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

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

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

Bei hohen Temperaturen laufen sowohl die katalytische Dampfreformierung als auch die nicht katalytische Gasphasenreaktionen simultan und miteinander gekoppelt ab. Die Untersuchungen zur Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen am Nickelkatalysator zeigen, dass in diesem Temperaturbereich die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung wieder mit zunehmender Temperatur steigt (Abbildung 3.16). Dies lässt sich vermutlich auf die homogenen Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen zurückführen. Die experimentellen Ergebnisse, wonach die

Aktivierungsenergie der Kohlenstoffbildung bei Dampfreformierung von Acetylen und von Olefinen mit der Gasphasenreaktion der ungesättigten Moleküle gut übereinstimmt, unterstützen diese Vermutung [77] [79]. Im Gegensatz dazu spielt die homogene Gasphasenreaktion bei Methan und bei Benzol nur eine untergeordnete Rolle, da unterhalb 1000°C beide thermisch stabil sind. Die Kinetik der Kohlenstoffbildung bei Dampfreformierung von Hexan und Ethan im hohen Temperaturbereich ergibt sich aus dem Zusammenwirken von homogenen und heterogenen Reaktionen [80]. Bei der Kohlenstoffbildung durch die Gasphasenreaktionen der Kohlenwasserstoffe stellen Aromaten Zwischenprodukte dar, die durch Trimerisation und andere Reaktionen, die Ethin beinhalten, entstehen. Ausgehend von einfachen Aromaten entstehen zunächst durch Wasserstoffabstraktion und Acetylenaddition (HACA) polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die dann weiter zu hochmolekularen PAK wachsen. Schließlich werden durch Dehydrierungsreaktionen der hochmolekularen PAK Rußpartikel gebildet. Allgemein anerkannt ist die diesbezügliche Modellvorstellung von Franklach et al. (Abbildung 3.17) [81].

4. Oberflächenkohlenstoffbildung durch freie Radikalreaktion

Dieser Mechanismus beruht auf Reaktionen von Acetylen, anderen Olefinen, Butadien und freien Radikalen wie Methyl-, Vinyl-, Phenyl- oder Benzylradikalen, die mit den Radikalen auf der Koksfläche reagieren. Acetylen reagiert mit Oberflächenradikalen und bildet aromatische Ringe [82]. Dehydrierung und Addition führen zu weiterer Koks- und Radikalbildung. Dieser Mechanismus tritt bevorzugt bei höheren Temperaturen auf.

Eine Zusammenfassung der oben vorgestellten Mechanismen der Kohlenstoffbildung in Tabelle 3.6 veranschaulicht die wichtigen Merkmale und ihre Wirkungen

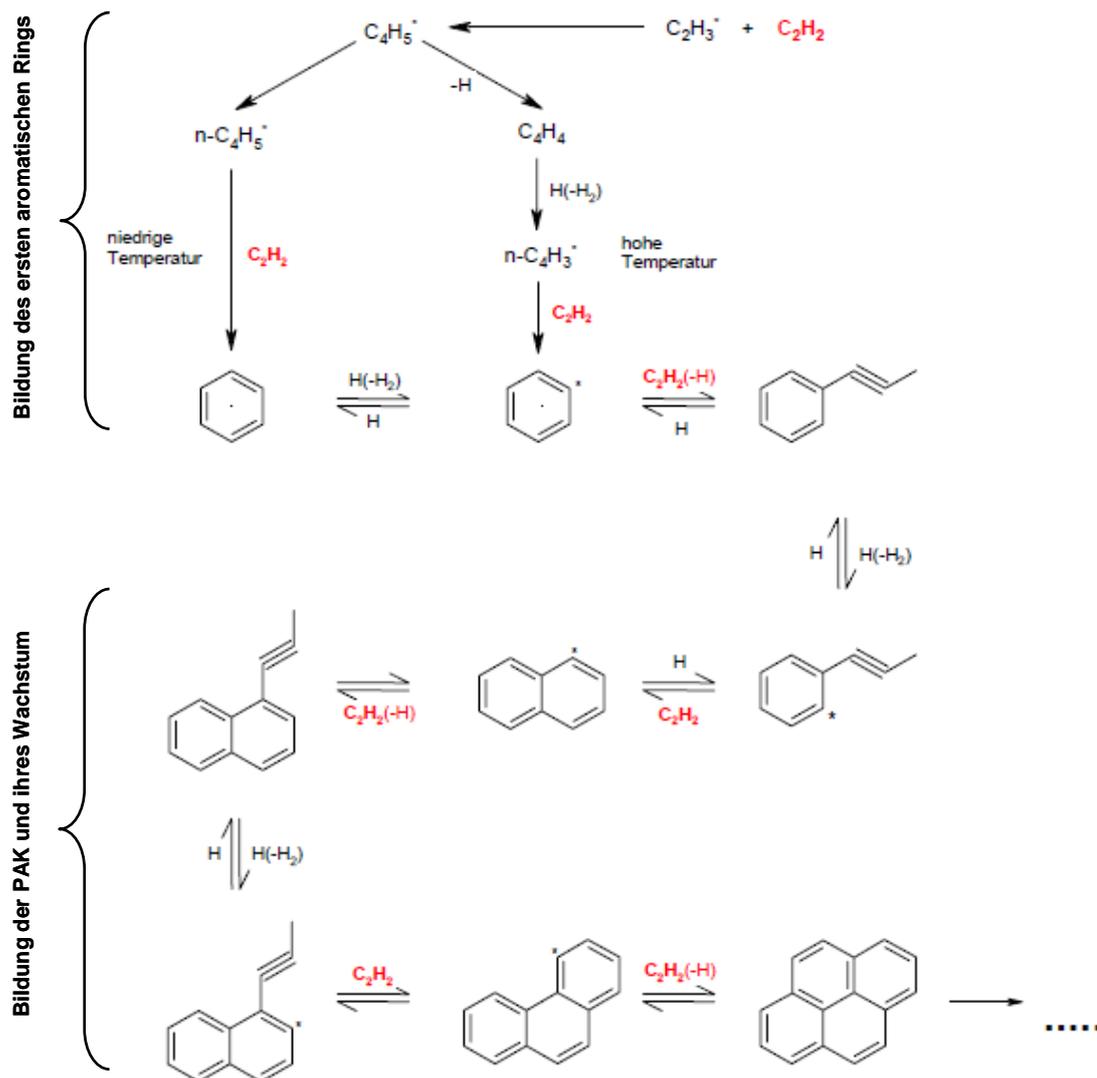


Abbildung 3.17: Mechanismus zur Bildung der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Gasphase nach Franklach [81]

Tabelle 3.6: Die Mechanismen der Kohlenstoffbildung

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

Wird die SOFC mit kohlenwasserstoffhaltigem Rohgas, z. B. Produktgas aus hydrothormaler Biomassevergasung, betrieben, findet neben Reformierungsreaktionen auch unerwünschte Kohlenstoffbildung in der SOFC statt. Hierbei handelt es sich um die Umsetzung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Permanentgasen (H_2 , CO und CO_2) an der SOFC-Anode (Nickel-Katalysator getragen durch ein Anodensubstrat aus mit 8 mol% Y_2O_3 stabilisiertem Zirkonoxid). Generell können die gewonnenen Erkenntnisse der Untersuchungen zu Kohlenstoffablagerungen auf Nickelkatalysatoren bei der Dampfreformierung auch auf die Vorgänge im Anodenraum der SOFC angewandt werden. Jedoch machen es die komplexe Gaszusammensetzung und die hohe Betriebstemperatur unmöglich, eine allgemeine Aussage über die in der SOFC ablaufenden Prozesse der Kohlenstoffbildung zu treffen. Deshalb ist es sinnvoll, die Kohlenstoffbildung für definierte Brenngase separat zu betrachten. Aus der Literatur ist bekannt, dass generell die Geschwindigkeit der Kohlenstoffbildung bei Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen am Nickelkatalysator in folgender Reihenfolge zunimmt [74]:

Paraffin < Olefine < Acetylen.

In einem wasserstoffreichen Gemisch aus CH_4 , CO und H_2 sind die gebildeten Kohlenstoffe meistens faserartig. Betrachtet man die Kohlenstoffbildung aus reinem CO, erhält man jedoch eher eine Kohlenstoffschicht. Die Untersuchungen von Nolan et al. [83] zeigen, dass die Anwesenheit von Wasserstoff für das Wachstum der Kohlenstoffäden notwendig ist. Außerdem verhindert Wasserstoff die Einkapselung des Nickelpartikels durch die Kohlenstoffablagerung, weil Wasserstoff wahrscheinlicher mit den kohlenstoffbildenden Zwischenprodukten reagiert als mit dem Kohlenstoff selbst [84].

4 Versuchsapparaturen und durchgeführte Messungen

Im folgenden Kap. 4.1 werden Aufbau und Funktion der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsapparaturen beschrieben. Über diese einfache Beschreibung hinausgehende Details der Anlagenbeschreibungen finden sich in Anhang A.1. Die sich prinzipiell aus den unterschiedlichen Versuchsaufbauten ergebenden Messmöglichkeiten sind in Kap. 4.2 zusammengestellt. In Kap. 4.3 werden die verwendeten Größen beim Auswerten der Versuche dargestellt.

4.1 Versuchsapparaturen

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden zwei Versuchapparaturen verwendet. Der in Kap. 4.1.1 beschriebener Einzelzellteststand wurde zu Untersuchungen der Einflüsse verschiedener Kohlenwasserstoffe, die sich üblicherweise im Produktgas der Biomassevergasung befinden, auf die Kohlenstoffablagerung in der SOFC eingerichtet, während am in Kap. 4.1.2 beschriebenen Laborrohrreaktor Untersuchungen zu homogenen Gasphasenreaktionen bzw. heterogenen katalysierten Reaktionen durchgeführt wurden.

4.1.1 Einzelzellteststand zur Untersuchung der Kohlenstoffablagerung

Am IWE wurden die Einflüsse der Betriebsbedingungen wie Betriebstemperatur, Wasserdampfanteil und Eingangskonzentration unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe auf die Kohlenstoffablagerung und damit die Leistungsfähigkeit und Degradation der SOFC untersucht. Abbildung 4.1 zeigt den Aufbau des verwendeten Teststands. Dieser besteht hauptsächlich aus drei Baueinheiten: Gasdosierung, SOFC und Analytik.

Gasdosierungseinheit. Hierbei handelt es sich um die Massendurchflussregler (MFC), die Befeuchtungs- und die Entschwefelungseinheit, wobei die letzte wahlweise angeschlossen werden kann. Die gewünschte Gaszusammensetzung kann mit Hilfe von Massendurchflussreglern (Fa. Bronkhorst, Hi-Tec, F-201), die über ein Bus-System an einen PC angeschlossen sind, eingestellt werden. Die Zufuhr von Wasserdampf erfolgt über eine am IWE entwickelte externe Befeuchtungseinheit (Abbildung 4.2). Zur separaten Untersuchung verschiedener

Kohlenwasserstoffe wird die Anode mit verschiedenen Gasgemischen beaufschlagt, während kathodenseitig ausschließlich Luft zugeführt wird.

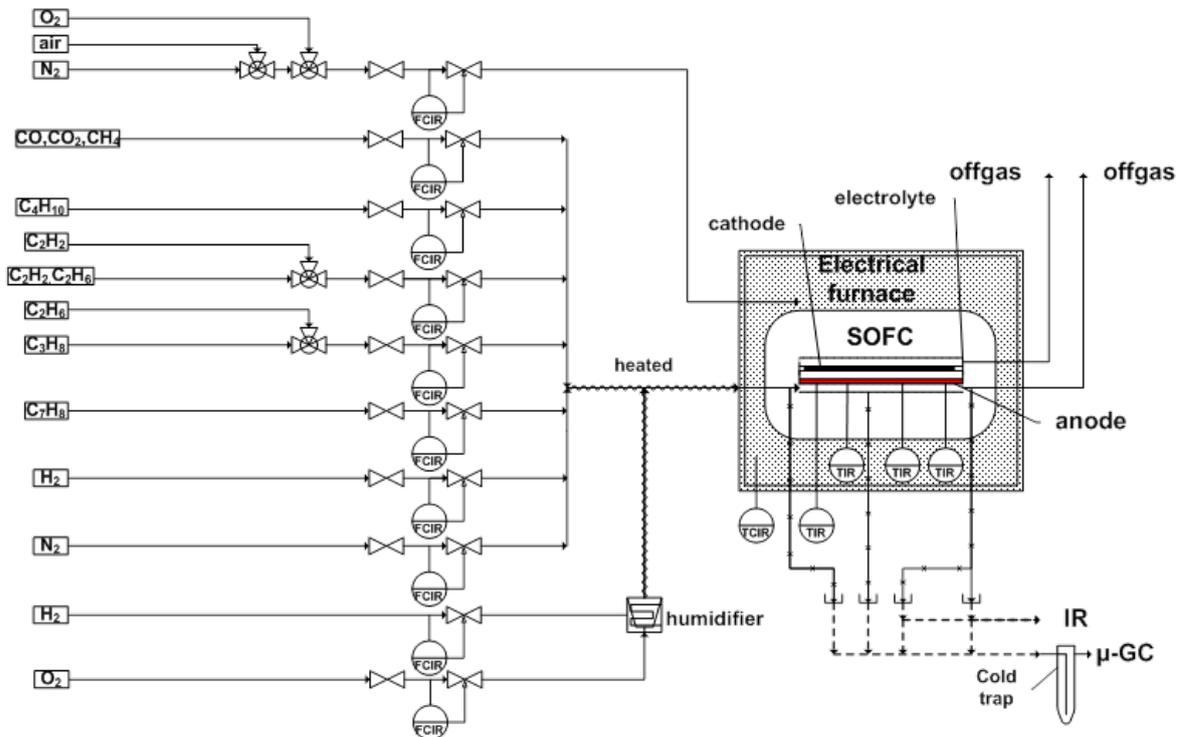


Abbildung 4.1: Aufbau des verwendeten Einzelzellteststandes am IWE, erweitert nach Timmermann [10]

Externe Befeuchtungseinheit. Es ist allgemein bekannt, dass dem Brenngas ausreichend Wasserdampf zugegeben werden muss, um eine Aufkohlung durch die im Rohgas enthaltenen instabilen höheren Kohlenwasserstoffen zu unterdrücken. Aus diesem Grund wurde der aufgebaute Messplatz durch eine speziell für dieses Projekt entwickelte externe Befeuchtungseinheit erweitert (siehe Abbildung 4.2). Dadurch lassen sich verschiedene Wasserdampfanteile bei SOFC-Betrieb realisieren und damit kann ihr Einfluss auf die Kohlenstoffbildung untersucht werden.

Diese Einheit besteht hauptsächlich aus einer Brennkammer, in der bei Raumtemperatur eine kontrollierte Knallgasreaktion ($\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) abläuft. Der dabei erzeugte Wasserdampf wird dem Brenngas vor Eintritt in den Ofen zugemischt.

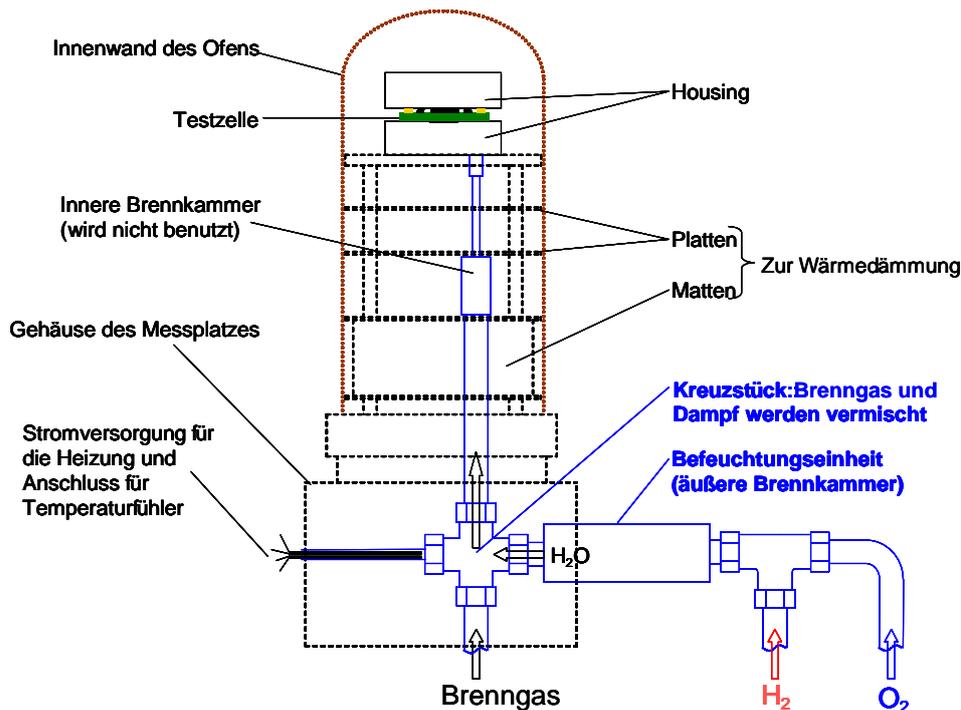


Abbildung 4.2: Integration der externen Befeuchtungseinheit in den Einzelzellmessplatz [85]

Diese Technik erlaubt es, im Gegensatz zu konventionelleren Verdampfungseinheiten, den Wasserdampfstrom problemlos über einen weiten Bereich genau und zeitlich konstant einzustellen. Ein weiterer Vorteil dieser Einheit besteht darin, die Zelle am gleichen Messplatz, neben dem Rohgasbetrieb, gleichzeitig im Wasserstoffbetrieb zu charakterisieren. Durch eine genaue Dosierung des zugeführten Sauerstoffs können verschiedene $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ -Verhältnisse eingestellt werden. Dies kann zur Simulation unterschiedlicher Brenngasausnutzungen, die im realen Betrieb einer SOFC-Einzelzelle auftreten, verwendet werden.

In Abbildung 4.3 ist eine detaillierte Zeichnung der Externen Befeuchtungseinrichtung dargestellt. Um eine gefährliche Knallgasbildung zu vermeiden, erfolgt die Mischung der beiden Reaktionspartner an einem Platinnetz, welches wie ein Strumpf über die sauerstoffführende Kapillare gestülpt ist. Die hervorragende katalytische Eigenschaft von Platin (Pt) führt dazu, dass die Reaktion von H₂ und O₂ nicht mehr kinetisch gehemmt ist und beide (selbst bei Raumtemperatur) sofort miteinander zu Wasserdampf reagieren.

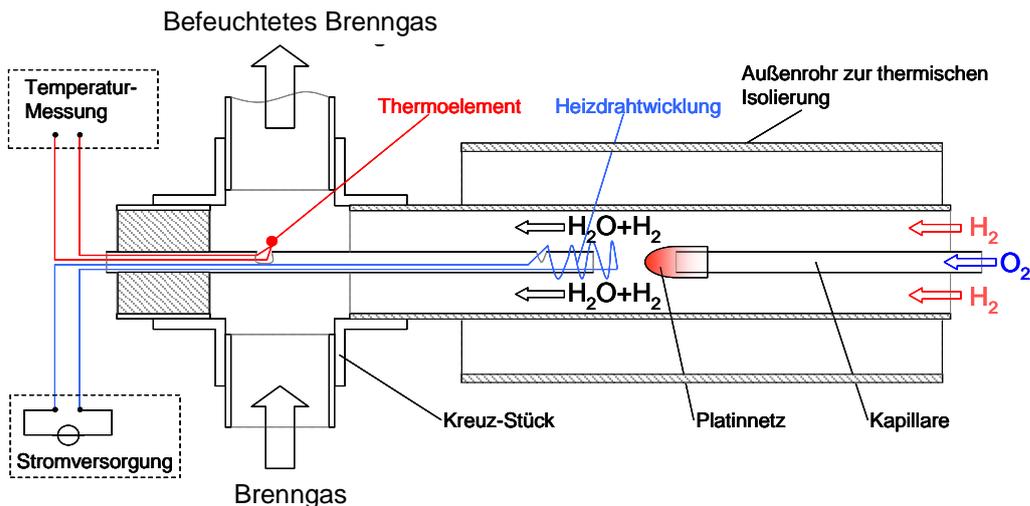


Abbildung 4.3: Detaillierter Aufbau der externen Befeuchtungseinheit [85]

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

Entschwefelungseinheit. Um das Brenngas vor dem Eintritt in die Zelle von eventuellen schwefelhaltigen Verbindungen zu reinigen, wurde der aufgebaute Messplatz um eine Entschwefelungseinheit erweitert.

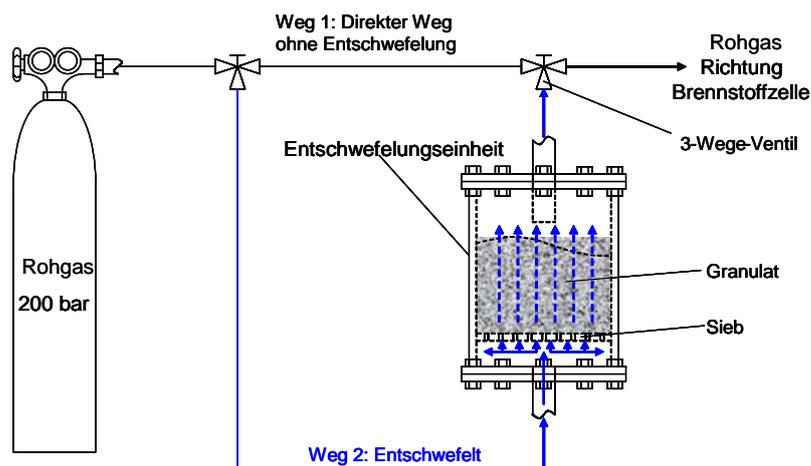


Abbildung 4.4: Prinzipbild der Anbindung der Entschwefelungseinheit [85]. [Granulat: Mischung aus 15% DESULF-1 (Name Verkaufsprodukt: F 3-01) + 85% DESULF-2 (Name Verkaufsprodukt: F 8-01) der Firma BASF].

In Abbildung 4.4 ist dazu ein Prinzipbild dargestellt. Durch die Verstellung zweier 3-Wege-Ventile kann das Produktgas aus Biomassevergasung wahlweise durch eine Entschwefelungseinheit geführt oder direkt ohne Entschwefelung der Brennstoffzelle zugeführt werden. Wie aber aus den Gasanalysen, die am Engler-Bunte Institut (EBI) durchgeführt worden sind (vgl. Abbildung 4.8), hervorgeht, konnte glücklicherweise kein Schwefel bzw. keine schwefelhaltige Verbindung in den verwendeten Gassorten festgestellt werden. Dies bedeutet, dass eine Schwefelvergiftung der SOFC-Anode in den Degradationsuntersuchungen als Degradationsursache *a priori* ausgeschlossen werden kann.

SOFC-Einheit. Die für die Einzelzellmessungen aufgebaute SOFC-Einheit beruht auf einem bei Siemens entwickelten Konzept, das am IWE in verschiedenen Punkten modifiziert und erweitert wurde. In Abbildung 4.5 ist ihr Aufbau skizziert. Die Zelle befindet sich in einem keramischen Gehäuse (Housing) aus Aluminiumoxid (99,7 % Al_2O_3). Diese gasdichte, hochtemperaturbeständige, elektrisch isolierende Oxidkeramik ist sowohl in reduzierenden als auch in oxidierenden Atmosphären chemisch stabil.

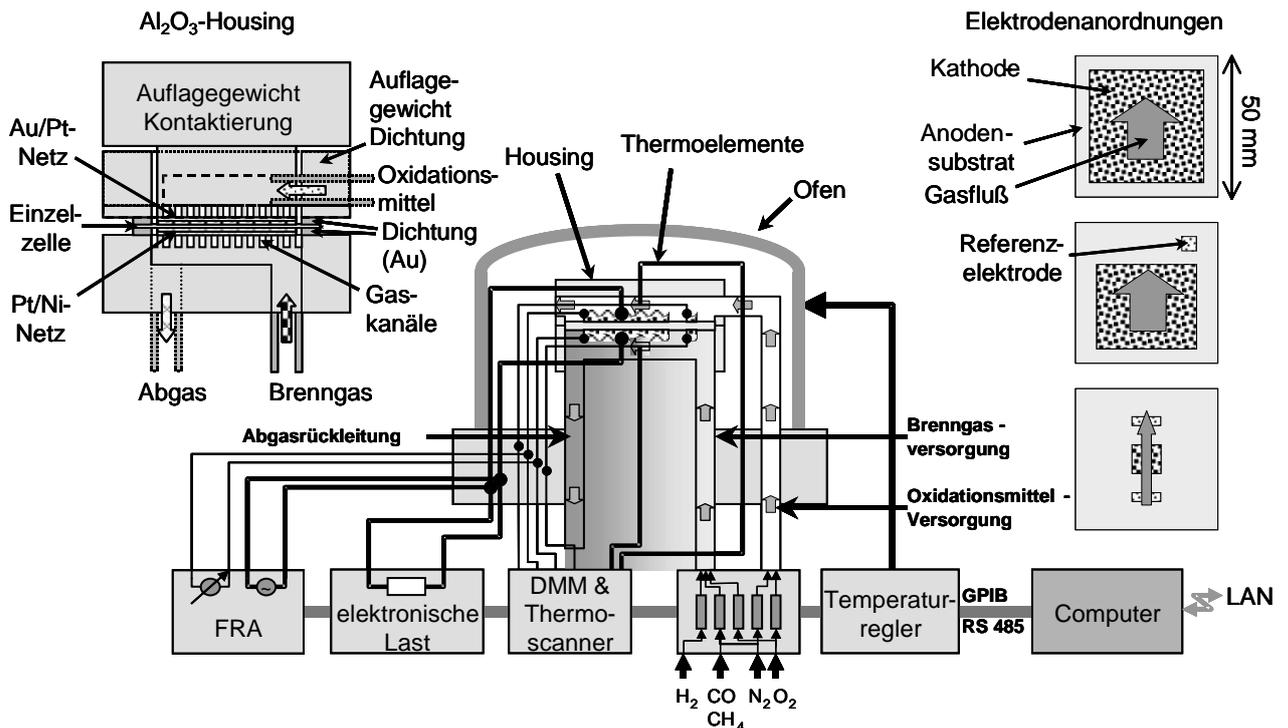


Abbildung 4.5: Prinzipieller Aufbau des Einzelzellmessplatzes bestehend aus dem im Ofen integrierten Housing mit der Zelle, einer Gasmischbatterie zur Bereitstellung verschiedener Oxidations- und Brenngasmischungen, einer elektronischen Last zur elektrischen Belastung der Zelle, Digitalmultimeter zur Erfassung von Spannungen, Strömen und Temperaturen und ggf. einem Impedanzmessgerät (FRA Frequency Response Analyzer) für Impedanzmessungen [85].

Die Zelle wird an den Elektroden mit der jeweiligen Gaszusammensetzung, d.h. dem Oxidationsmittel an der Kathode und dem Brenngas an der Anode über in das Housing eingearbeitete Gaskanäle versorgt. Ein Aluminiumoxid-Rahmen nimmt die Elemente der Brennstoffzelle Anode, Kathode und Elektrolyt auf. Eine Au-Dichtung dichtet den Anodenraum ab. Eine Abdichtung des Kathodenraums ist nicht notwendig. Das Housing ist in einem elektrisch beheizten Ofen untergebracht. Über die Ofentemperatur kann die Betriebstemperatur der Einzelzelle vorgegeben werden, sie ist somit in einem weiten Bereich (500 °C - 1000 °C) variabel und unabhängig vom Betriebszustand der Zelle. Die Einzelzelle ist anodenseitig mit Nickelnetzen und kathodenseitig mit Goldnetzen kontaktiert. Sie wird im Messplatz mit einer elektronischen Last, einer geregelten Konstantstromsenke, die einen elektrischen Verbraucher simuliert, belastet. Die Zellspannung sowie weitere Referenz- und Verlustspannungen werden über ein Digitalmultimeter gemessen. Die Temperatur der Zelle wird an verschiedenen Punkten über Thermoelemente aufgenommen. Im Folgenden wird die im Gasraum

an der Anodenseite gemessene Temperatur als Betriebstemperatur der Zelle angegeben. Zur Probenentnahme werden an 5 Stellen entlang der Anode Messkapillaren in den Anodengasverteiler eingebracht. Unmittelbar nach der Zelle strömt das Anodenabgas durch einen Gasfilter, um den Flugruß, der in der Gasphase gebildet und nicht an der Anodenoberfläche und der Gaskanalwand abgeschieden wird, zurück zu halten. Die gesamte SOFC-Einheit wird über einen PC gesteuert [85].

Die in diese Arbeit eingesetzten SOFC-Einzelzellen stammen vom Forschungszentrum Jülich und basieren auf einem $50 \times 50 \text{ mm}^2$ Anodensubstrat aus Ni/8YSZ mit Dicken von ca. 1,5 mm. Auf diese Substrate werden Anodenfunktionsschicht (Ni/8YSZ, ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$), Elektrolyt (8YSZ, ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$), Zwischenschicht ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, ca. $7 \text{ }\mu\text{m}$) und Kathode ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, ca. $45 \text{ }\mu\text{m}$) aufeinander folgend aufgebracht. Nähere Einzelheiten zu Funktionen, Materialien und Herstellverfahren sind in der Literatur erläutert [10] [86] [87].

Analytikeinheit. Zur orts aufgelösten Messung des Umsatzes der Kohlenwasserstoffe können entlang der Anode über fünf Gasentnahmestellen Proben entnommen und mit einem Online-Micro-GC (Fa. Varian, CP4900) das Gas analysiert werden. Der verwendete Gaschromatograph besitzt drei Säulen. Eine CB-Säule für die Analyse von Kohlenwasserstoffen, eine Molsieb-Säule für H_2 , O_2 , N_2 , CO und CH_4 , eine Poraplot-U-Säule für die Aufschlüsselung der C_2 - C_3 Kohlenwasserstoffverbindungen sowie für die Bestimmung von CO_2 . Im Anhang findet sich eine Auflistung der eingestellten Chromatographiebedingungen (Anhang A.1.2).

Für die quantitative Bestimmung der Kohlenstoffablagerung in der SOFC wurde jene mit Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid oxidiert (Kap. 4.2.1). Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden dann anhand eines Messgerätes der Firma ABB 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 [88]. Zum Schutz des Detektors vor dem im zu messenden Gasgemisch enthaltenen

Wasser wurde dem NDIR ein Kondensator vorgeschaltet. Der Detektor besitzt für CO und CO₂ jeweils 2 Messbereiche, der 1. Messbereich erstreckt sich über 0,2-20 Vol.-%, und der 2. Messbereich über 50-5000 ppm. Das NDIR wird durch eine Zweipunkt-Kalibrierung mit reinem Stickstoff für den Nullpunkt bzw. einem Prüfgasgemisch aus CO und CO₂ für den Endpunkt kalibriert, wobei der Sollwert über die Kalibrier-Software eingestellt wird.

In der Messphase wird die Leistungsfähigkeit der Zellen unter verschiedenen Betriebsbedingungen erfasst. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Arbeitsspannung einer Brennstoffzelle wird anhand von Strom/Spannungskennlinien ermittelt. Dabei wird in der Regel die Stromdichte schrittweise bis zu einem vorgegebenen Endwert bzw. bis zum Erreichen einer minimalen Zellspannung erhöht.

4.1.2 Apparatur für reaktionstechnische Untersuchungen

Für die experimentelle Untersuchung der in der Brenngaszuleitung und in der SOFC ablaufenden homogenen Gasphasen- und heterogenen katalytischen Reaktionen wurde eine bereits am EBI vorhandene Laborapparatur umgebaut (Abbildung 4.6). Die Versuchsanlage besteht ebenfalls aus den drei Grundeinheiten: Gasdosierung, Reaktor und Analytik.

Die Zusammensetzungen verschiedener Modellgase werden über MFCs eingestellt. Anders als beim Einzelzellteststand lässt sich das Brenngas hierbei mit Hilfe eines Sättigers, der mit N₂ als Trägergas durchströmt wird, befeuchten. Nähere Einzelheiten zu dessen Konstruktion, Materialien und Funktionsweise wurden in der Literatur erläutert [7].

Beim Reaktor handelt es sich um ein Keramikrohr (Fa. Friatec, Degussit Al23) mit einer Länge von ca. 600mm und einem Innendurchmesser von 8mm. Die Abdichtung des Keramikrohrs mit der Reaktorverschraubung erfolgt durch Graphitschnüre. Der von oben durchströmte Reaktor wird von außen mit zwei separat regelbaren (PID-Regler, Eurotherm) elektrischen Heizschalen beheizt. Zusätzlich ist das Reaktorrohr mit Glaswolle isoliert und von einem Blechmantel umhüllt, um den Verlustwärmestrom zu verringern. Das axiale Temperaturprofil im Rohrreaktor lässt sich mit einem längs der Reaktorachse verschiebbaren NiCr/Ni Thermoelement messen. Der Druck in der Laborapparatur wird mit Hilfe eines Feinnadelventils eingestellt und konstant gehalten. Alle Gase nach dem Sättiger werden durch beheizte Leitungen zu- und abgeführt. Über einen Bypass kann das

Gas für Analysezwecke um den Reaktor geführt werden. Die reaktionskinetischen Daten zur Beschreibung der chemischen Umsetzung des Brenngases werden an einer Kugelschüttung, die durch Zerkleinerung der SOFC-Anode (Forschungszentrum Jülich) erhalten und in einem nahezu isothermen Bereich des Rohrreaktors mit Hilfe einer Fritte aus Quarzglas positioniert wird, ermittelt. Details zum Aufbau des Reaktors und zur Anordnung der Thermoelemente und Katalysatorschüttung sind im Anhang A.1.1 zu finden.

Das Produktgas strömt danach durch zwei Kühlfallen, in denen bei einer Temperatur von 0 °C das für die Analytik schädliche Wasser auskondensiert wird. Der Anteil an Restkohlenwasserstoffen wird mit einem Online-Gaschromatographen bestimmt. Die bei der Analyse angewendete Temperaturrampe von -80°C bis 300°C ermöglicht die genaue Aufschlüsselung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe als auch die Bestimmung der höheren Kohlenwasserstoffe. Weitere Details zur chromatographischen Analyse sind in Anhang A.1.2 zu finden. Mit einem Advance Optima Analysesystem (Fa. ABB) lassen sich die Volumenanteile der Komponenten Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan kontinuierlich bestimmen. Über einen Messrechner werden die Messdaten kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet.

4 Versuchsapparaturen und durchgeführte Messungen

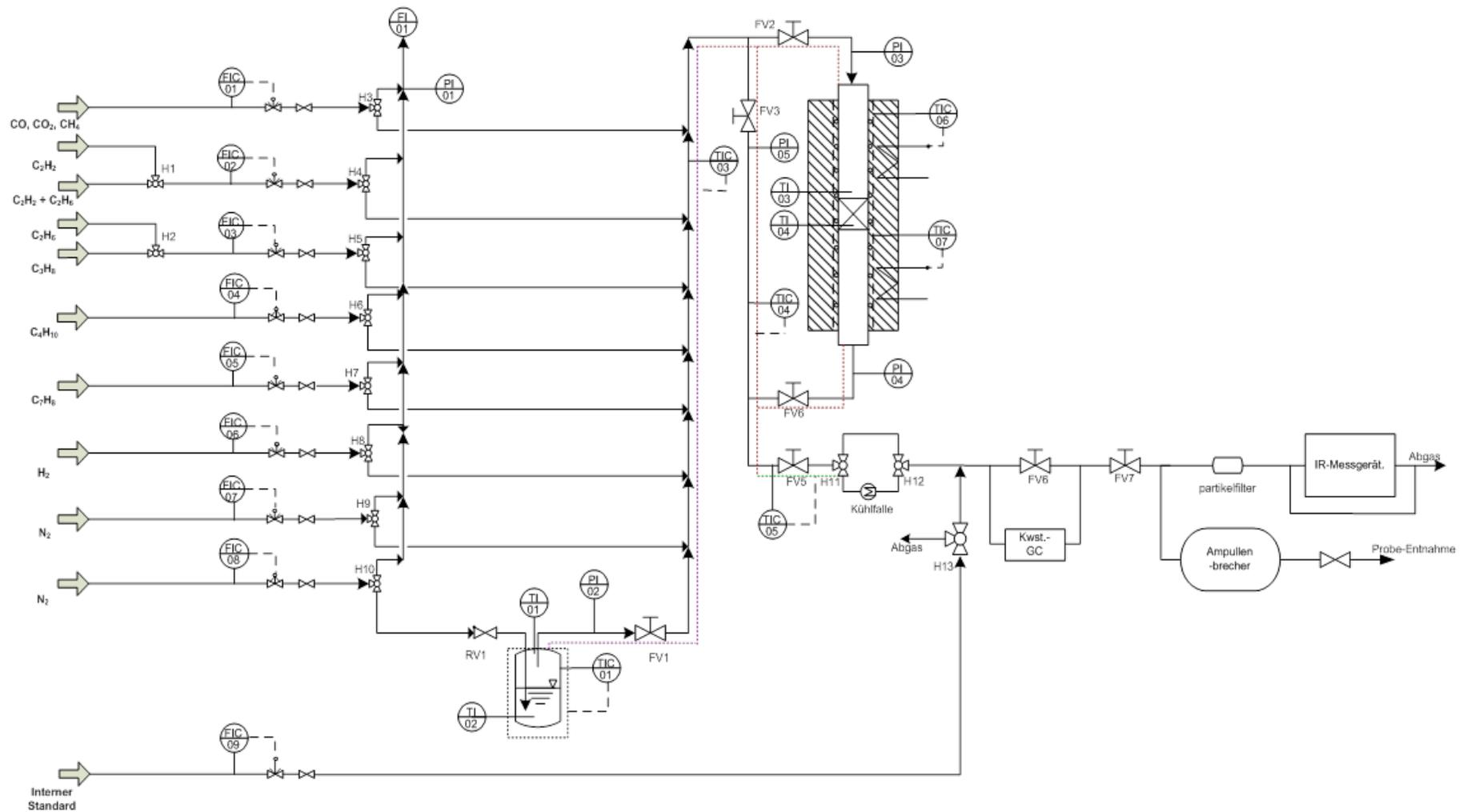


Abbildung 4.6: Aufbau der verwendeten Laboranlage am EBI

4.2 Durchgeführte Messungen

Im folgenden Abschnitt wird das Messprogramm präsentiert. Zunächst wurde die Möglichkeit einer direkten Kopplung von hydrothormaler Biomassevergasung mit der SOFC geprüft. Dazu wurde der Einzelzellteststand mit dem realen Rohgas aus hydrothormaler Biomassevergasung in einem für den SOFC-Betrieb als typisch und sinnvoll geltenden Temperatur- und Wasserdampfanteilbereich betrieben. Um das Verhalten und die Auswirkung einzelner Kohlenwasserstoffe auf die Kohlenstoffbildung separat betrachten zu können, wurden im Anschluss die homogenen Gasphasenreaktionen und die heterogen katalysierten Reaktionen für mehrere Modellgase (Zusammensetzung siehe Tabelle 4.4), welche jeweils lediglich eine Kohlenwasserstoffkomponente enthalten, untersucht. Zurzeit neben Wasserstoff wird Erdgas, aufgrund der vorhandenen Infrastruktur, häufig als Brenngas in SOFC zur Energieerzeugung eingesetzt, findet man deswegen in der Literatur jeder Menge Untersuchungen zur internen bzw. externen Methandampfreformierung. Wird ein Brenngas aus Biomassevergasung in SOFC verstromt, ist dann die Untersuchung anderer Kohlenwasserstoffe hervorzuheben, da sie die Aufkohlungswahrscheinlichkeit der Zellenanode erheblich erhöhen können. Darunter hat Ethan den größten Gehalt und wird schließlich in der vorliegenden Arbeit als Schlüsselkomponente betrachtet und die kinetischen Daten für Ihre Dampfreformierung an einer Katalysatorschüttung experimentell bestimmt.

4.2.1 Messprogramm

Untersuchungen zu Kohlenstoffablagerungen in der SOFC beim Einsatz von Vergasungsrohgas. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, zu prüfen, ob die hydrothermale Vergasung und die SOFC zur Stromerzeugung direkt gekoppelt werden können. Der Schwerpunkt liegt hierbei in der Identifikation von Betriebsbedingungen, unter denen ein stabiler Betrieb der SOFC möglich ist. Dazu sollen SOFC-Zellen mit dem über hydrothermale Vergasung hergestellten Brenngas betrieben werden. Die Aufkohlung der SOFC soll in Abhängigkeit von den Betriebsparametern der Zelle ermittelt werden.

Um die Menge an kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, die sich während der Betriebsphase gebildet haben, quantifizieren zu können, werden diese durch Zugabe eines Oxidationsmittels wie H_2O , CO_2 oder O_2 zu CO und CO_2 vergast

[89] [90]. Da jedoch Ni ebenfalls oxidiert werden kann, dürfen keine oxidierenden Bedingungen an der Anode der SOFC vorherrschen. Aus diesem Grund sollte bei den Messungen am Einzelzellteststand bei der Vergasung immer eine kleine Menge an H_2 im Anodengas enthalten sein, damit eine reduzierende Atmosphäre erhalten bleibt.

Den schematischen Verlauf einer solchen Messung zeigt die Abbildung 4.7. Um die Aufkohlungs- und Vergasungsphase trennen zu können, wird eine optimierte Spülphase zwischengeschaltet. In der ersten Spülphase wird die Anode für 2 min. mit 1700 ml/min N_2 beaufschlagt, um die Konzentration der anderen Gase wie CO und CO_2 schnellstmöglich zu senken. Der Volumenstrom der zweiten Spülphase ist dem der Vergasungsphase angepasst und liegt bei ca. 950 ml/min N_2 , um keine Verfälschung der Peaks durch Druckänderung zu bekommen. Schließlich wird in der Vergasungsphase ein Gemisch aus 10% H_2 und 30 % H_2O in N_2 (Volumenstrom: 950 ml/min) solange zugegeben, bis die Konzentrationen von CO und CO_2 ein Minimum erreichen und weiterhin konstant bleiben (Tabelle 4.1).

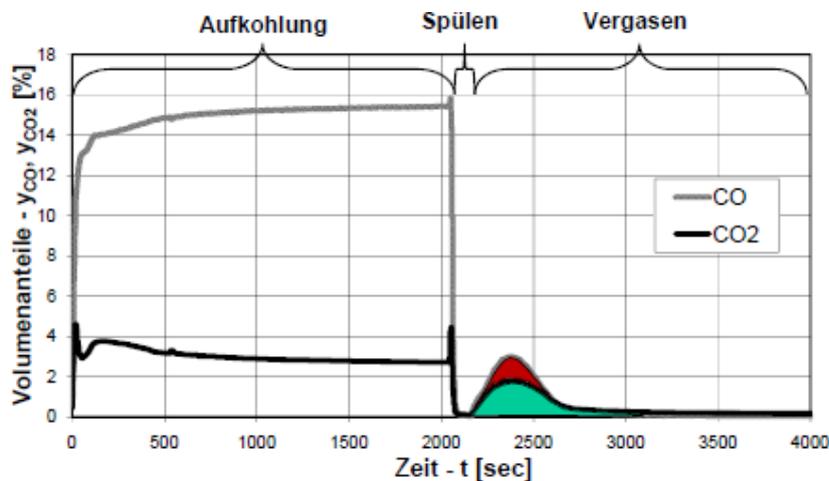


Abbildung 4.7: Schematischer Ablauf quantitativer Bestimmung der Kohlenstoffablagerungen [91]

Tabelle 4.1: Parametereinstellungen bei experimenteller Bestimmung der Kohlenstoffablagerungen

Phase	Verwendete Gase	Dauer	Volumenstrom
Betrieb	Modellgas 1 / Rohgas	2 h	$V_{\Phi_{N,ges}} = 800 \text{ ml/min}$
Spülung 1	N_2	2 min	$V_{\Phi_{N,ges}} = 1700 \text{ ml/min}$
Spülung 2	N_2	2 min	$V_{\Phi_{N,ges}} = 950 \text{ ml/min}$
Vergasung	10% H_2 , 30% H_2O , 60% N_2	30 min	$V_{\Phi_{N,ges}} = 950 \text{ ml/min}$

Mit einem kontinuierlichen Messverfahren werden die Konzentrationen von CO und CO₂ im Anodenabgas aufgezeichnet. Durch Integration der gemessenen Peaks während der Vergasungsphase kann auf die Menge des in der SOFC abgelagerten Kohlenstoffs geschlossen werden.

$$n_{C,Ablagerung} = \int_0^{t_{Vergasung}} \dot{n}_{ges,tr} \cdot (y_{CO}(t) + y_{CO_2}(t)) dt \quad (\text{Gl. 4.1})$$

In der Betriebsphase wird von einer stationären Gaszusammensetzung ausgegangen. Die zugeführte Kohlenstoffmenge berechnet sich somit aus der Zusammensetzung des Brenngases multipliziert mit dem Stoffmengenstrom und der Betriebszeit:

$$n_{C,ein} = \dot{n}_{ges,tr,aus} \cdot (y_{CO,aus} + y_{CO_2,aus} + y_{CH_4,aus} + \dots + x \cdot y_{CxHy,aus}) \cdot t_{Aufkohlung} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Die Kohlenstoffausbeute ist das Verhältnis aus abgelagerter zu zugeführter Kohlenstoffmenge:

$$Y_C = \frac{n_{C,Ablagerung}}{n_{C,ein}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Für diese Berechnungen werden folgende Annahmen getroffen:

- Der Flugruß ist vernachlässigbar gegenüber dem abgelagerten
- Die abgelagerten Kohlenstoffe werden vollständig vergast bei der gleichen Temperatur wie in der Betriebsphase
- Die an unterschiedlichen Zellen gewonnenen Messergebnisse sind vergleichbar
- Es entsteht kein CH₄ bei der Vergasung

Hierbei basiert die erste Annahme auf eigene Beobachtung, dass kaum Ruß auf dem Abgasfilter abgeschieden worden war, während die weiteren drei Annahmen von Timmermann diskutiert und als gerechtfertigt nachgewiesen wurden [10].

In Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3 sind alle Experimente zum Betrieb der SOFC mit einem Produktgas aus der hydrothermalen Vergasung von Glycerin aufgeführt. Dieses Gas wird im Folgenden VERENA-Gas genannt, da seine Herstellung in der Pilot Anlage VERENA am KIT (Abbildung 3.12) erzeugt wird. In den Versuchen wurde dem VERENA-Gas Wasserdampf und Stickstoff in variablen Anteilen

zugemischt. Der Gesamtevolumenstrom betrug jeweils 800 ml/min. Dieser Volumenstrom ist praxisgerecht und ergibt sich aus der Auslegung für ein 5 kW SOFC-Stack mit einer Zell-Arbeitsstromdichte von $i = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

Tabelle 4.2: Die durchgeführten Versuche zur Kohlenstoffbildung bei SOFC-Betrieb mit VERENA-Gas (Zusammensetzung siehe Abbildung 4.8)

konstante Größe:					
p=1,2bar, $V_{\phi N}=800 \text{ ml/min}$, $y_{\text{VERENA-Gas}}=52\%$ (Zusammensetzung s. Abb. 4.8), Rest N_2					
variierte Größe:					
Wasseranteil	Betriebstemperatur				
$y_{H_2O}=25,2\text{mol}\%$	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C
$y_{H_2O}=21,2\text{mol}\%$	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C
$y_{H_2O}=16,8\text{mol}\%$	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C
$y_{H_2O}=12,2\text{mol}\%$	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C
$y_{H_2O}=8,4\text{mol}\%$	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C

Tabelle 4.3: Erweiterung der Versuche mit VERENA-Gas (Wasserdampfanteil $y_{H_2O} = 30 \text{ mol}\% - 50 \text{ mol}\%$)

konstante Größe:				
p=1,2 bar, T=850°C, $V_{\phi N}=800 \text{ ml/min}$, $y_{\text{VERENA-Gas}}=50 \text{ mol}\%$, Rest N_2				
variierte Größe:				
$y_{H_2O}=30 \text{ mol}\%$	$y_{H_2O}=35 \text{ mol}\%$	$y_{H_2O}=40 \text{ mol}\%$	$y_{H_2O}=45 \text{ mol}\%$	$y_{H_2O}=50 \text{ mol}\%$

Die Messungen beginnen mit einer Reduzierung der Zellenanode. Dazu wird die Zelle nach Einbau in das Housing auf 900°C (Aufheizrate: 2 K/min) aufgeheizt. Auf die Aufheizphase folgt die Einstellung der Reduktionstemperatur (Betriebstemperatur, bei der die Reduktion der Anode eingeleitet wird). Bis zu diesem Zeitpunkt wird die Zelle anodenseitig mit Stickstoff und kathodenseitig mit Luft gespült. Die Spülung mit Stickstoff auf der Anodenseite verhindert die Oxidation des Nickelkontaktnetzes. Anschließend wird, zur Reduktion der Zelle, anodenseitig die Gaszusammensetzung verändert, indem der Wasserstoffanteil im Anodengas nach Vorgabe von Forschungszentrum Jülich stufenweise erhöht wird. Dabei erfolgt im Falle des Ni/8YSZ-Cermetanodensubstrats, das anfangs als NiO/YSZ-Composite vorliegt, die Reduktion des NiO zu metallischem Nickel. Nach der Reduktion wird die Leerlaufspannung der Zellen bei den Betriebsgasmengen (500 ml/min Luft und 250 ml/min H_2) bestimmt. Liegt die Leerlaufspannung nahe der theoretischen Zellspannung, so ist die Zelle

hinreichend dicht und kann elektrisch charakterisiert werden. Die Leerlaufspannung der hier betrachteten Messung lag für $T=805\text{ °C}$ bei ca. 1.22 V. Dies entspricht, beim Vergleich mit der theoretischen Zellspannung (berechnet aus der Nernst-Gleichung), einer Wasserdampfkonzentration von 0.24 %. Somit war eine hervorragende Dichtung der Zellen gewährleistet.

Nach Abschluss der Dichtigkeitsüberprüfung wurde die Zelle mit dem VERENA-Gas betrieben. Dabei wurde für jede Einstellung ein 2-stündiger Betrieb gefahren. Auf die Betriebsphase folgen Spülung und Vergasung. Nach jedem Zyklus wurde schließlich wieder auf Betrieb mit Modellgas 1 (Zusammensetzung siehe Tabelle 4.4) umgeschaltet und bei einem Wasserdampfanteil von 8,4% eine 2-stündige Vergleichsmessung durchgeführt, um die Wiederholbarkeit nachweisen zu können.

Untersuchungen zu homogenen Gasphasenreaktionen. Im Produktgas der hydrothermalen Vergasung von Biomasse ist neben den Permanentgasen noch ein Spektrum von Kohlenwasserstoffen (C_2 bis C_8) enthalten. Trotz der kleinen Abmessungen der Anodengaskanäle und der Brenngaszuleitung der SOFC laufen in ihnen nicht nur heterogene (Wand-) Reaktionen, sondern auch homogene Reaktionen der Kohlenwasserstoffe ab. Die beeinflussen durch Änderung der Zusammensetzung des Brenngases einerseits die nachfolgenden katalytischen Reformierreaktion an den Anodenoberflächen und die elektrochemischen Reaktionen an der Dreiphasengrenze, und sie führen andererseits zu Kohlenstoffbildung in der Gasphase [92]-[94]. Deshalb sollen die homogenen Gasphasenreaktionen von VERENA-Gas/Dampf-Gemischen systematisch untersucht werden.

Mit Micro-GC (Varian, CP-2003) und Kohlenwasserstoffgaschromatograph (Hewlett Packard Modell 5890) wurde das VERENA-Gas analysiert. Laut der Gasanalyse sind mehr als 50 Komponenten identifiziert. Davon entfallen etwa 86% auf die Gase H_2 , CO und CO_2 . Der Restkohlenwasserstoffgehalt beträgt 14% und besteht hauptsächlich aus Methan, Ethan und einer LPG-Fraktion. Die Aromaten und die höheren Kohlenwasserstoffe (C_{4+} -Fraktion) machen lediglich 0,15% aus (Abbildung 4.8). Aus Gründen der Übersichtlichkeit und wegen einer klareren Zuordnung von Ursachen auf Auswirkungen wird ein Modellgas, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem VERENA-Gas ähneln soll, hergestellt und im Folgend als VERENA-Modellgas genannt. Ferner, um das Verhalten einzelner

Kohlenwasserstoffe separat betrachten zu können, werden ausgehend vom VERENA-Modellgas, die Modellgase 1-4 hergestellt. Hierfür wurde das VERENA-Modellgas auf seine Hauptbestandteile reduziert, denen dann die Kohlenwasserstoffe Ethan, Propan, Butan und Toluol jeweils einzeln zugemischt werden (Tabelle 4.4).

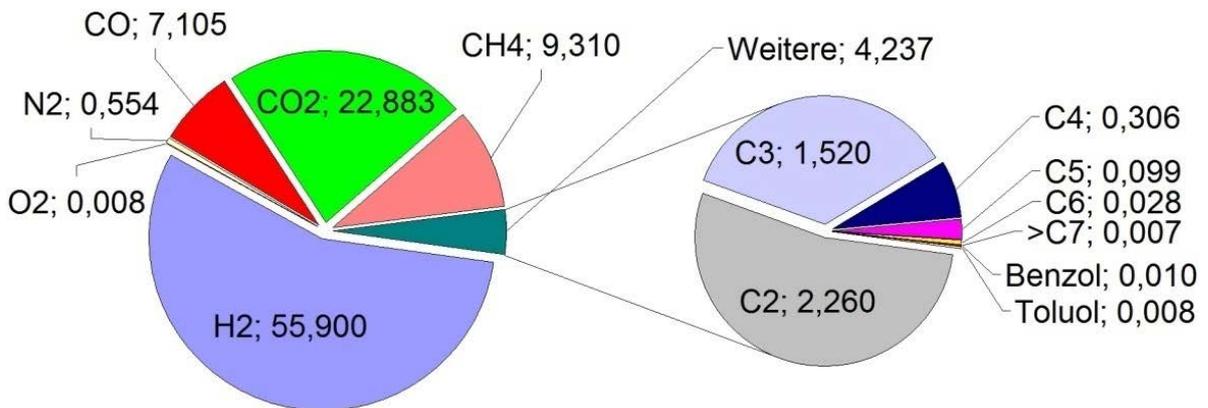


Abbildung 4.8: Zusammensetzung des VERENA-Gases aus hydrothormaler Vergasung von Glycerin

Tabelle 4.4: Die Zusammensetzungen unterschiedlicher Modellgase im Überblick

Komponente	Gaszusammensetzung in mol%								
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₇ H ₈	Summe
Modellgas 1	58,2	7,1	22,9	9,3	2,5	0,0	0,0	0,0	100,0
Modellgas 2	59,2	7,1	22,9	9,3	0,0	1,5	0,0	0,0	100,0
Modellgas 3	60,4	7,1	22,9	9,3	0,0	0,0	0,3	0,0	100,0
Modellgas 4	60,67	7,1	22,9	9,3	0,0	0,0	0,0	0,03	100,0
VERENA-Modellgas	56,37	7,1	22,9	9,3	2,5	1,5	0,3	0,03	100,0

An der am EBI aufgebauten Laboranlage (Abbildung 4.6) wurden die homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Modellgase experimentell untersucht. Die Betriebstemperatur wurde zwischen 610 °C und 910°C variiert, was ein typischer Betriebsbereich für die SOFC ist. Da sich unter den eingestellten Bedingungen Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan kaum oder gar nicht an den homogenen Gasphasenreaktionen beteiligen [95] [96], wurden deren Konzentrationen in allen Modellgasen und bei allen Versuchen konstant gehalten. Die Parametereinstellungen dieser Versuchsreihe sind der Tabelle 4.5 zu entnehmen. Zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung während der

homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Modellgasen wurde der gebildete Ruß mit einem N_2/O_2 -Gasgemisch abgebrannt. Die Volumenanteile von CO und CO_2 wurden anhand Infrarot-Messgeräte kontinuierlich erfasst. Das Messkonzept und dessen Auswertungen wurden in der Literatur [7] (Kap. C.2 auf Seite 152 -154) ausführlich beschrieben. Unterschiedlich wird in der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, dass CO, CO_2 und CH_4 , welche in den Modellgasen ursprünglich vorhanden sind, an den homogenen Gasphasenreaktionen nicht beteiligt sind und somit bei der Bestimmung der Rußausbeute nicht als rußproduzierende Kohlenstoffträger berücksichtigt werden.

Neben der Temperatur beeinflusst die Verweilzeit die thermische Umsetzung der Kohlenwasserstoffe ebenfalls erheblich. Dies wurde für das Modellgas 1, in dem lediglich Ethan als Vertreter der Restkohlenwasserstoffe vorhanden ist, untersucht (Tabelle 4.6). Da die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe meinstenfalls über Radikalreaktionen abläuft, kann sich der Wasserstoff als Quelle für die Wasserstoffradikale daran durchaus beteiligen und somit die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe beeinflussen. Um diese Hypothese nachzuweisen wurde der Wasserstoffgehalt bei den Messungen für Modellgas 1 variiert. Hierbei wurde Stickstoff zum Ausgleich des gesamten Gasvolumenstroms verwendet (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.5: Parameter der Versuche zu homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Modellgase

konstante Größe:						
$p=1,2\text{bar}, V_{\phi N}=500\text{ mln/min}, y_{\text{Modellgas}}=52\text{mol}\%, y_{H_2O}=48\text{ mol}\%$						
varierte Größe:						
Eduktgas	Betriebstemperatur					
Modellgas 1	T=610°C	T=650°C	T=750°C	T=790°C	T=860°C	T=910°C
Modellgas 2	T=630°C	T=680°C	T=750°C	T=790°C	T=860°C	T=910°C
Modellgas 3	T=610°C	T=700°C	T=750°C	T=790°C	T=860°C	T=910°C
Modellgas 4	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=790°C	T=860°C	T=910°C
VERENA-MG	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=790°C	T=860°C	T=910°C

Tabelle 4.6: Erweiterung der Versuche zu homogenen Gasphasenreaktionen mit Modellgas 1 (Verweilzeitvariation)

konstante Größe:				
p=1,2 bar, T=860°C, $y_{\text{Modellgas 1}}=52 \text{ mol\%}$, Rest H ₂ O				
varierte Größe:				
$V_{\phi_N}=250 \text{ ml/min}$	$V_{\phi_N}=500 \text{ ml/min}$	$V_{\phi_N}=750 \text{ ml/min}$	$V_{\phi_N}=1000 \text{ ml/min}$	$V_{\phi_N}=1250 \text{ ml/min}$

Tabelle 4.7: Erweiterung der Versuche zu homogenen Gasphasenreaktionen mit Modellgas 1 (Wasserstoffanteilvariation)

konstante Größe:				
p=1,2 bar, T=860°C, $V_{\phi_N}=500 \text{ ml/min}$, $y_{\text{Modellgas 1}}=52 \text{ mol\%}$, Rest H ₂ O				
varierte Größe:				
$y_{\text{H}_2}=12 \text{ mol\%}$	$y_{\text{H}_2}=15 \text{ mol\%}$	$y_{\text{H}_2}=20 \text{ mol\%}$	$y_{\text{H}_2}=25 \text{ mol\%}$	$y_{\text{H}_2}=30 \text{ mol\%}$

Kohlenstoffablagerungen bei SOFC im Modellgasbetrieb. Die Umsetzung und der Einfluss einzelner Kohlenwasserstoffkomponenten auf die Aufkohlung der Zelle wurden ebenfalls systematisch untersucht (Tabelle 4.8 - Tabelle 4.11). Die hierzu in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit einigen gezielt ausgewählten Modellkomponenten am Einzelzellteststand sollen zu einem besseren Verständnis der beim Einsatz eines biogenen Brenngases an der Anode ablaufenden Vorgänge führen. Da die Messungen für verschiedene Einsatzgaszusammensetzungen durchgeführt wurden, können die gewonnenen Ergebnisse auch auf andere Einsatzgase übertragen werden.

Tabelle 4.8: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit Modellgas 1

konstante Größe:						
p=1,2bar, $V_{\phi_N}=800 \text{ ml/min}$, $y_{\text{H}_2}=29,1 \text{ mol\%}$, $y_{\text{CO}}=3,7 \text{ mol\%}$, $y_{\text{CO}_2}=11,9 \text{ mol\%}$, $y_{\text{CH}_4}=4,8 \text{ mol\%}$, $y_{\text{C}_2\text{H}_6}=1,3 \text{ mol\%}$, $y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0 \text{ mol\%}$, $y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=0 \text{ mol\%}$, $y_{\text{C}_7\text{H}_8}=0 \text{ mol\%}$, Rest N ₂						
varierte Größe:						
Wasseranteil	Betriebstemperatur					
$y_{\text{H}_2\text{O}}=25,2 \text{ mol\%}$	T=650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C	T=900°C

Tabelle 4.9: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit Modellgas 2

konstante Größe:							
p=1,2bar, $V_{\phi N}=800$ mln/min, $y_{H_2}=29,1$ mol%, $y_{CO}=3,7$ mol%, $y_{CO_2}=11,9$ mol%, $y_{CH_4}=4,8$ mol%, $y_{C_2H_6}=0$ mol%, $y_{C_3H_8}=0,8$ mol%, $y_{C_4H_{10}}=0$ mol%, $y_{C_7H_8}=0$ mol%, $y_{H_2O}=25,2$ mol%, Rest N ₂							
varierte Größe:							
T= 650°C	T=700°C	T=750°C	T=775°C	T=800°C	T=825°C	T=850°C	T=900°C

Tabelle 4.10: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit Modellgas 3

konstante Größe:							
p=1,2bar, $V_{\phi N}=800$ mln/min, $y_{H_2}=29,1$ mol%, $y_{CO}=3,7$ mol%, $y_{CO_2}=11,9$ mol%, $y_{CH_4}=4,8$ mol%, $y_{C_2H_6}=0$ mol%, $y_{C_3H_8}=0$ mol%, $y_{C_4H_{10}}=0,2$ mol%, $y_{C_7H_8}=0$ mol%, $y_{H_2O}=25,2$ mol%, Rest N ₂							
varierte Größe:							
T= 650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C	T=900°C		

Tabelle 4.11: Messeinstellungen zur Quantifizierung der Kohlenstoffablagerung bei SOFC im Betrieb mit VERENA-Modellgas (ohne Toluol)

konstante Größe:							
p=1,2bar, $V_{\phi N}=800$ mln/min, $y_{H_2}=29,1$ mol%, $y_{CO}=3,7$ mol%, $y_{CO_2}=11,9$ mol%, $y_{CH_4}=4,8$ mol%, $y_{C_2H_6}=1,3$ mol%, $y_{C_3H_8}=0,8$ mol%, $y_{C_4H_{10}}=0,2$ mol%, $y_{C_7H_8}=0$ mol%, $y_{H_2O}=25,2$ mol%, Rest N ₂							
varierte Größe:							
T= 650°C	T=700°C	T=750°C	T=800°C	T=850°C	T=900°C		

Untersuchungen zur Kinetik der Dampfreformierung von Ethan am Ni/YSZ-Katalysator. Für Ethan ist bekannt (Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3), dass es sich im für den SOFC-Betrieb relevanten Temperaturbereich von 650°C bis 850°C homogen ab $T \geq 730^\circ\text{C}$ thermisch zersetzt, wobei kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auftreten können, wenn dem Brenngas nicht ausreichend Wasserdampf zugemischt wird. Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit für die Ethanreformierung Betriebspunkte eingestellt, an denen weder die Gasphasenreaktionen noch die Kohlenstoffbildung stattfinden können. Da die Gasströmung im Anodenkanal und der Stofftransport innerhalb der Anodenschicht stark von der Geometrie der SOFC und der Mikrostruktur der Anoden abhängen, wurde in dieser Arbeit statt einer formalen eine intrinsische Kinetik ermittelt. Dafür wurden Katalysatorpartikeln verschiedener Fraktionen, die durch Zerkleinerung des Anodensubstrats (das reduzierte Substrat hat ca. 37 Gew.-% Ni homogen

verteilt) hergestellt wurden, verwendet, um den Einfluss des inneren Stofftransports auszuschließen. Zur Eliminierung der äußeren Stofftransportlimitierung wurde der Gasvolumenstrom variiert, während die modifizierte Verweilzeit des Brenngases konstant gehalten wurde (vgl. Anhang A.4).

Tabelle 4.12: Messeinstellungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung der Ethanreformierung

konstante Größe:				
$p=1,54\text{bar}$, $y_{\text{H}_2}=29,1\text{mol}\%$, $y_{\text{CO}}=3,7\text{mol}\%$, $y_{\text{CO}_2}=11,9\text{mol}\%$, $y_{\text{CH}_4}=4,8\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=0\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_7\text{H}_8}=0\text{mol}\%$, $y_{\text{H}_2\text{O}}=48,1\text{mol}\%$, Rest N_2 , $d_{p,\text{N}_2}=70-125\mu\text{m}$, $m_{\text{N}_2}=94,9\text{mg}$				
variierte Größe:				
Partialdruck	Volumenstrom			
$p_{\text{C}_2\text{H}_6}=0,01\text{bar}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=800\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=550\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=450\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=350\text{ ml/min}$
$p_{\text{C}_2\text{H}_6}=0,02\text{bar}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=800\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=550\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=450\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=350\text{ ml/min}$
$p_{\text{C}_2\text{H}_6}=0,03\text{bar}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=800\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=550\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=450\text{ ml/min}$	$\dot{V}_{\text{N}_2}=350\text{ ml/min}$

Zur Bestimmung der kinetischen Daten der internen Dampfreformierung von Ethan am Nickelkatalysator wurden die Partialdrücke von Ethan, Wasserstoff und Wasserdampf und die Reaktionstemperatur bei Volumenströmen von 350 – 800 ml/min und einer Kornfraktion des Katalysators von 70 - 125 μm , wo die Stofftransportlimitierung keine Rolle spielt, variiert (Näheres s. Tabelle 4.12 und Tabelle 4.14). Die dadurch gewonnenen Ergebnisse können in Modelle zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit für gleichartige SOFC anderer Geometrie eingesetzt werden.

Tabelle 4.13: Messeinstellungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung von Wasserdampf

konstante Größe:			
$p=1,54\text{bar}$, $\dot{V}_{\text{N}_2}=450\text{ ml/min}$, $y_{\text{H}_2}=29,1\text{mol}\%$, $y_{\text{CO}}=3,7\text{mol}\%$, $y_{\text{CO}_2}=11,9\text{mol}\%$, $y_{\text{CH}_4}=4,8\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_2\text{H}_6}=1,3\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=0\text{mol}\%$, $y_{\text{C}_7\text{H}_8}=0\text{mol}\%$, Rest N_2 , $d_{p,\text{N}_2}=70-125\mu\text{m}$, $m_{\text{N}_2}=94,9\text{mg}$			
variierte Größe:			
$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,74\text{ bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,60\text{ bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,50\text{ bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,42\text{ bar}$

Tabelle 4.14: Messeinstellungen zur Bestimmung der Reaktionsordnung von Wasserstoff

konstante Größe:			
p=1,54bar, $\dot{V}_{\text{N}}=450$ ml/min, $y_{\text{H}_2\text{O}}=48,1$ mol%, $y_{\text{CO}}=3,7$ mol%, $y_{\text{CO}_2}=11,9$ mol%, $y_{\text{CH}_4}=4,8$ mol%, $y_{\text{C}_2\text{H}_6}=1,3$ mol%, $y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0$ mol%, $y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=0$ mol%, $y_{\text{C}_7\text{H}_8}=0$ mol%, Rest N ₂ , $d_{\text{p,N}}=70-125\mu\text{m}$, $m_{\text{N}}=94,9$ mg			
varierte Größe:			
$p_{\text{H}_2} = 0,45$ bar	$p_{\text{H}_2} = 0,40$ bar	$p_{\text{H}_2} = 0,36$ bar	$p_{\text{H}_2} = 0,18$ bar

Tabelle 4.15: Messeinstellungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

konstante Größe:				
p=1,54bar, $y_{\text{H}_2}=29,1$ mol%, $y_{\text{CO}}=3,7$ mol%, $y_{\text{CO}_2}=11,9$ mol%, $y_{\text{CH}_4}=4,8$ mol%, $y_{\text{C}_2\text{H}_6}=1,3$ mol%, $y_{\text{C}_3\text{H}_8}=0$ mol%, $y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=0$ mol%, $y_{\text{C}_7\text{H}_8}=0$ mol%, $y_{\text{H}_2\text{O}}=48,1$ mol%, Rest N ₂ , $d_{\text{p,N}}=70-125\mu\text{m}$, $m_{\text{N}}=94,9$ mg				
varierte Größe:				
Temperatur	Volumenstrom			
T=650°C	$\dot{V}_{\text{N}}=800$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=550$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=450$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=350$ ml/min
T=690°C	$\dot{V}_{\text{N}}=800$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=550$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=450$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=350$ ml/min
T=730°C	$\dot{V}_{\text{N}}=800$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=550$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=450$ ml/min	$\dot{V}_{\text{N}}=350$ ml/min

4.3 Definition der verwendeten Größen

Bei der Auswertung der Versuche wurden die im Folgenden definierten Größen benutzt.

Der Umsatz U_i eines Kohlenwasserstoffs i , der umgesetzte Stoffmengenstrom einer Komponente i bezogen auf deren Anfangsstoffmengenstrom, kann im stationären Fall nach Gl. 4.4 definiert werden:

$$U_i = \frac{{}^n\Phi_{i,\text{ein}} - {}^n\Phi_{i,\text{aus}}}{{}^n\Phi_{i,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Die Bestimmung der kohlenstoffbezogenen Ausbeute $A_{i,j}$ an einem chromatografierbaren gasförmigen Produkt i bei der homogenen Gasphasenreaktion des Kohlenwasserstoffs j erfolgt mit Gl. 4.5:

$$A_{i,j} = \frac{Z_{C,i} \cdot {}^n\Phi_{i,\text{aus}}}{Z_{C,j} \cdot {}^n\Phi_{j,\text{ein}}} \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Zur Beschreibung der Rußbildungsneigung verschiedener Modellgase während der internen Reformierung an der SOFC wird die in Gl. 4.3 definierte Rußausbeute Y_C , verwendet. Diese gibt anteilmäßig an, wie viel im Feed enthaltener Kohlenstoff in den abgelagerten Kohlenstoff umgewandelt wird.

Die Verweilzeit des Brenngases in einem Rohreaktor ergibt sich aus dem Verhältnis des Reaktionsvolumens zum Brenngasvolumenstrom:

$$\tau(T, p) = \frac{V_R(T)}{v \Phi_{N, ges}(T, p)} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Im Fall heterogener Gas–Feststoff Reaktion wird jedoch eine modifizierte Verweilzeit nach Gleichung 4.7 verwendet:

$$\tau_{mod}(T, p) = \frac{m_{cat}}{v \Phi_{N, ges}(T, p)} \quad (\text{Gl.4.7})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit $r_{C_2H_6, m}$ der Dampfreformierung von Ethan im Modellgas 1 am Nickelkatalysator wird auf die für die Auswertung maßgebende Katalysatormasse bezogen (Gl. 4.8):

$$r_{C_2H_6, m} = \frac{1}{m_{cat.}} \cdot \frac{dn_{C_2H_6}}{dt} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

5 Thermodynamische Betrachtung

Es ist in der Literatur üblich, den Rußbildungsbereich der mit den kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen direkt betriebenen SOFC in einem C/H/O-Dreiecksdiagramm thermodynamisch zu bestimmen. Um den Einfluss der Betriebstemperatur bzw. des Wasseranteils auf die Rußablagerung an der SOFC zu veranschaulichen, wurde jedoch in diesem Kapitel die sogenannte Rußgrenze, d. h. die niedrigste Temperatur und der minimale Wasseranteil des Eduktgases für einen rußfreien Betrieb, thermodynamisch berechnet. Es ist hierbei zu erwähnen, dass die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen nur als Hinweise auf die möglicherweise auftretenden Effekte bei der Untersuchung des Einflusses eines Parameters wie z.B. der Reaktionstemperatur auf die Kohlenstoffablagerung bzw. die Produktgaszusammensetzung dienen können. Aussagen über die Realität sind an Hand der Berechnungen nicht zu treffen.

Die thermodynamischen Gleichgewichte werden mit der Software Aspen Plus® berechnet. Hierbei wird nach der Methode der Minimierung der freien Enthalpie die Gleichgewichtszusammensetzung des Produktgases als Funktion der Temperatur und der Eduktgaszusammensetzung berechnet. Durch Variation der Betriebstemperatur und des Wasserdampfanteils sollen die Betriebsbedingungen ermittelt werden, unter denen vom thermodynamischen Gleichgewicht her keine Kohlenstoffablagerung stattfindet. Der gebildete Kohlenstoff wird dabei thermodynamisch als Graphit behandelt. Als mögliche gasförmige Produkte wurden H_2 , CO , CO_2 , N_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_4H_{10} , C_6H_6 , und C_7H_8 zugelassen.

Für das VERENA-Modellgas, welches hinsichtlich seiner Zusammensetzung (Tabelle 4.4) dem VERENA-Gas ähnelt, zeigt Abbildung 5.1 die Abhängigkeit der Rußausbeute von der Betriebstemperatur und dem Wasserdampfanteil. Es ist zu erkennen, dass die Rußausbeute generell sinkt mit zunehmenden Temperaturen und Wasserdampfanteilen. Schon ab ca. $650^\circ C$ bildet sich thermodynamisch kein Kohlenstoff mehr obwohl der Wasserdampfanteil im VERENA-Modellgas nur bei 10,7% liegt. Weitere Berechnungen dieser Art wurden für die Modellgase 1-4 durchgeführt, und ihre Ergebnisse sind in Anhang A.6 zu finden.

In Abbildung 5.2 sind die Grenzwerte $Y_C (T, y_{H_2O}) \rightarrow 0$ dargestellt, die sogenannten Rußgrenzen. Oberhalb der Kurven, hin zu höheren Temperaturen und höherem Wasserdampfanteil findet thermodynamisch gesehen keine Kohlenstoffbildung statt, darunter ist thermodynamisch Kohlenstoffentstehung möglich. Es ist ersichtlich, dass die Rußgrenze des VERENA-Modellgases weit über der des Modellgases 1 liegt. Dies erklärt sich dadurch, dass bei gleicher Wasserdampfzumischung das O/C- und H/C-Stoffmengenverhältnis beim VERENA-Modellgas aufgrund eines größeren Anteils an höheren Kohlenwasserstoffen viel kleiner ist als beim Modellgas 1.

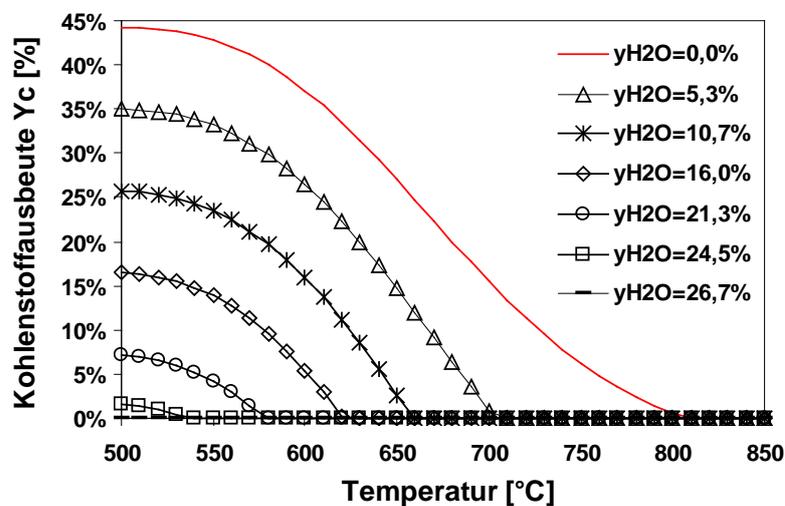


Abbildung 5.1: Berechnete Gleichgewichtsrußausbeute für das VERENA-Modellgas bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen ($p=1,2\text{bar}$, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=1,3$, $C_3H_8=0,82$, $C_4H_{10}=0,16$, $C_7H_8=0,02$, Rest H_2O und N_2)

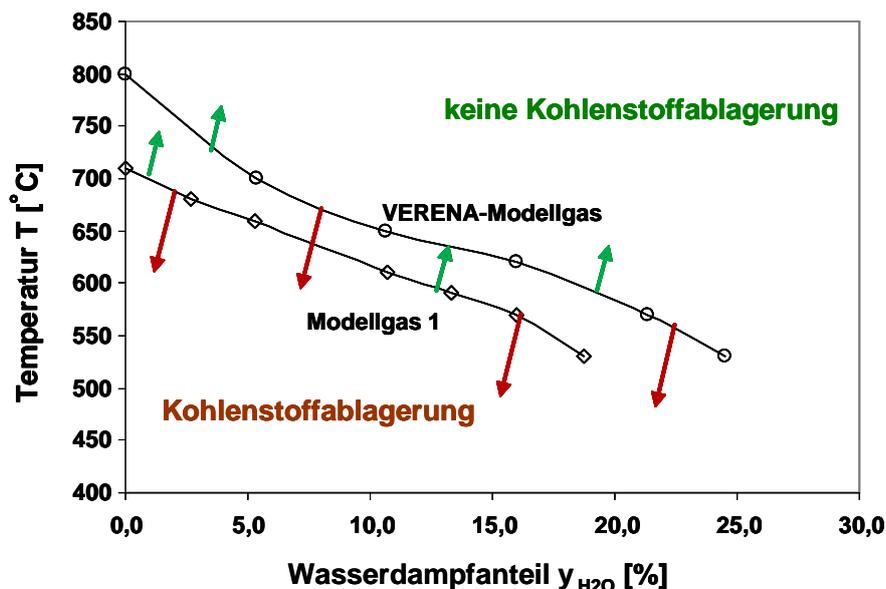


Abbildung 5.2: Thermodynamische Rußgrenze beim SOFC-Betrieb mit verschiedenen Modellgasen ($p=1,2$ bar, trockene Gaszusammensetzung von Modellgas 1 bzw. VERENA-Modellgas s. Tabelle 4.4)

Des Weiteren ist aus der Gleichgewichtsproduktverteilung der Dampfreformierung des Modellgases 2 mit einem Wasseranteil von ca. 30% zu erkennen, dass eine maximale Ausbeute von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, welche sich als Brennstoffe für die SOFC gut eignen, erreicht wird, wenn die Temperatur über 700°C liegt (Abbildung 5.3).

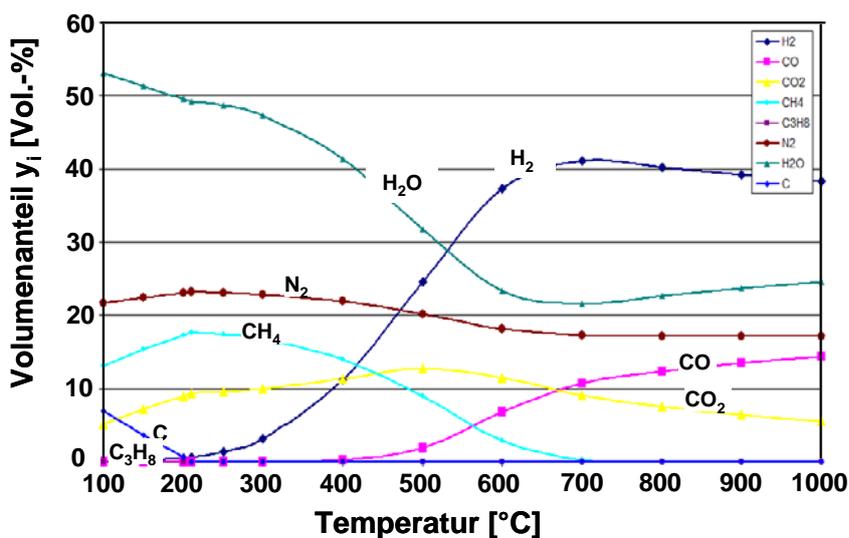


Abbildung 5.3: Gleichgewichtsproduktverteilung beim SOFC-Betrieb mit dem Modellgas 2 ($p=1,2$ bar, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=29,1$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_3\text{H}_8=0,82$, $\text{H}_2\text{O}=30,05\%$, Rest N_2 .)

Jedoch ist allgemein bekannt, dass die Rußbildungsvorgänge während der katalytischen Dampfreformierung der Kohlenwasserstoffe an Nickelkatalysatoren im betrachteten Temperaturbereich der vorliegenden Arbeit weitestgehend von den Geschwindigkeiten der einzelnen chemischen und physikalischen Vorgängen, z. B. Oberflächenreaktion, Transport und Absorption, beeinflusst sind. Deswegen können die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen nicht zu einer genauen Aussage führen sondern lediglich als Hinweise auf die Einflüsse verschiedener Betriebsparameter, wie z. B. Temperatur und Wasseranteil, auf die Produktgaszusammensetzung bzw. die Rußausbeute dienen.

6 Modellierung der homogenen Gasphasenreaktionen

Da die Modellgase aus zahlreichen Permanentgasen und Kohlenwasserstoffen bestehen, ist es unmöglich oder nur bedingt möglich, ihre thermische Zersetzung formalkinetisch zu beschreiben. Um die Zusammensetzung des Produktgases und die Rußausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit bei den homogenen Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen unter SOFC-Bedingungen zu simulieren, wurde das Softwarepaket CHEMKIN[®], welchem ein sehr umfangreiches und aufbaufähiges elementares Reaktionsnetzwerk zu Grunde liegt, verwendet.

6.1 Einführung in CHEMKIN[®]

CHEMKIN[®] 4.0.1 ist ein modular aufgebautes Programmpaket, das die detaillierte reaktionskinetische Beschreibung von homogenen Gasphasenreaktionen wie auch von heterogenen Oberflächenreaktionen ermöglicht. Im Wesentlichen besteht das Programm aus drei Komponenten: dem Interpreter, der Applikation und dem Postprocessor (Abbildung 6.1)

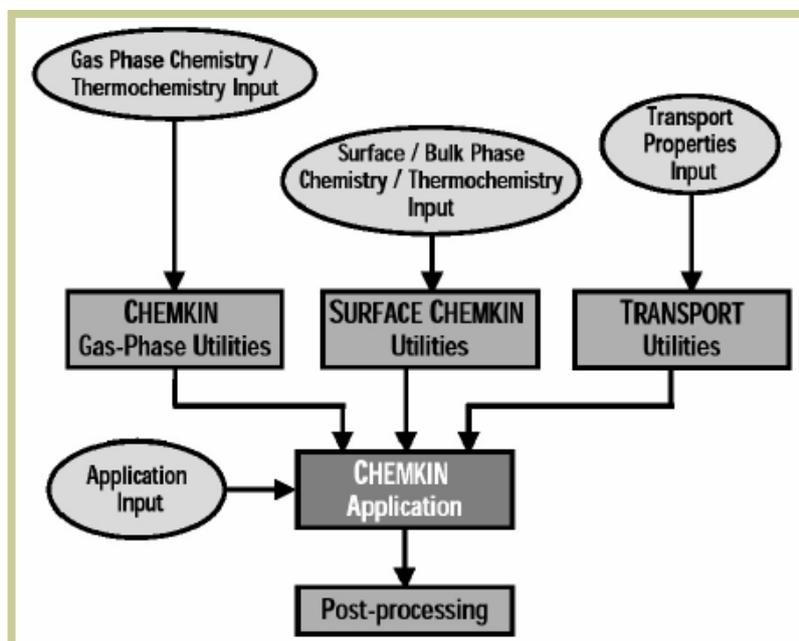


Abbildung 6.1: Modulare Struktur des Programmpakets CHEMKIN[®] [97]

Der Interpreter stellt eine Bibliothek von Berechnungsroutinen für Stoff- und Zustandsgrößen von Gasen und deren Gemischen und einer Sammlung von Applikationen dar. CHEMKIN[®] liest Reaktionsmechanismen mit Hilfe des so

genannten Interpreters in Form von ASCII-Dateien, die in einer bestimmten Form formatiert sind, ein. Das CHEMKIN®-Format hat sich dabei als „de-facto-Standard“ für Reaktionsmechanismen etabliert, so dass eine große Anzahl von Mechanismen für verschiedenste Anwendungen im Internet frei verfügbar ist. Der Interpreter erzeugt aus der Mechanismus-Datei und einer thermodynamischen Datenbank, die ebenfalls als ASCII-Datei vorliegen muss und Polynomkoeffizienten für die Bestimmung kalorischer Zustandsgrößen der im Mechanismus enthaltenen Spezies enthält, eine binäre Datei, auf die die CHEMKIN®-Applikationen oder auch selbst geschriebene Programme zugreifen können.

CHEMKIN® Applikationen sind eine Sammlung der häufig verwendeten Reaktormodelle in der chemischen Verfahrenstechnik, wie der Perfectly Stirred Reactor (PSR), Plug Flow Reactor (PFR) und noch viele weitere Modelle.

Der graphische Post-Processor macht eine schnelle Visualisierung der Rechenergebnisse möglich.

6.2 Verwendeter Reaktionsmechanismus

Der in der laufenden Arbeit verwendete Reaktionsmechanismus besteht aus 351 Spezies und 3457 Elementarschrittreaktionen. Dieser wurde von Gupta et al. [92] zur Simulation der Gasphasenreaktionen von einem Gasgemisch aus Erdgas, Wasser und Luft bei der Temperatur zwischen 600 bis 900°C und einer Verweilzeit von 0.1 bis 1000 s, welche die typischen Betriebsbedingungen der SOFC darstellen, verwendet. Da in der vorliegenden Arbeit die homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Kohlenwasserstoffe unter der Abwesenheit der Luft stattfinden, werden alle Sauerstoffbeteiligten Reaktionen aus diesem Mechanismus ausgeschlossen. Im Vergleich zum vorherigen C₄-Mechanismus [94] enthält dieser Mechanismus die Kinetik der Pyrolyse und Oxidation der Kohlenwasserstoffen bis C₆. Außerdem wird die „molecular weight growth chemistry“ (MWG) zur Bildung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK), welche wesentlich für die Rußbildung in der Gasphase verantwortlich sind, mitberücksichtigt. Hierbei werden alle elementaren Reaktionen als reversible betrachtet und die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen lassen sich nach Gleichung 6.7 aus den thermodynamischen Daten berechnen. Dadurch können einerseits die experimentell ermittelten Produktgaszusammensetzungen mit hinreichender Genauigkeit wiedergegeben werden, wenn die Reaktionen weit

weg vom Gleichgewicht sind. Andererseits, bei Erreichen des Gleichgewichts, werden die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen identisch [98]. Da eine Vielzahl von Spezies und elementaren Reaktionen in diesem Mechanismus enthalten ist, werden hier ihre thermodynamischen bzw. kinetischen Daten nicht aufgeführt.

6.3 Modellierung

Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wurden bei den Modellierungen der homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Modellgase in dem Rohrreaktor (siehe Kap.4.1.2) einige Vereinfachungen getroffen, die wie folgt aufgelistet werden:

- 1) Axiale Diffusion ist vernachlässigbar im Vergleich zur Konvektion aufgrund der genügend großen Bodensteinzahl ($Bo \geq 100$, Berechnung siehe A.5)
- 2) In radialer Richtung existieren keine Temperatur- und Konzentrationsgradienten (vgl. A.1.1)
- 3) Die Reaktortemperaturen ergeben sich aus den Messdaten
- 4) Die Anlage wird isobar gefahren
- 5) Die Gase verhalten sich ideal
- 6) Der stationäre Zustand liegt vor

Nach den Vereinfachungen liegen dem Modell nun noch die folgenden Gleichungen zugrunde:

Die Kontinuitätsgleichung,

$$\frac{d(\rho \cdot v_0)}{dx} = 0, \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Die Komponentenbilanz,

$$\frac{d(\rho \cdot v_0 \cdot x_i)}{dx} = M_i \cdot r_i, \quad i = 1, \dots, l \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Die netto „rate of production“ (ROP) der *i*-ten Spezies,

$$r_i = \sum_{k=1}^K (v_{ik}'' - v_{ik}') \cdot r_k, \quad k = 1, \dots, K \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der k -ten Reaktion,

$$r_k = k_{fk} \prod_{i=1}^I C_i^{v_{ik}'} - k_{rk} \prod_{i=1}^I C_i^{v_{ik}''}, \quad i = 1, \dots, I \quad (\text{Gl. 6.4})$$

und das ideale Gasgesetz für das Gasgemisch,

$$\rho = \frac{p}{RT} \frac{I}{\sum_{i=1}^I (x_i / M_i)} \quad (\text{Gl. 6.5})$$

Hierbei ist x die Ortskoordinate, ρ die Dichte des Gasgemisches, v_0 die Leerrohrgeschwindigkeit, x_i der Massenanteil der Spezies i , M_i die Molmasse der Spezies i , r_k die Reaktionsgeschwindigkeit der k -ten Elementarschrittreaktion, an der die Spezies i beteiligt ist. v_{ik}' bzw. v_{ik}'' sind die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i für die Hin- bzw. für die Rückreaktion, C_i ist die Konzentration der Spezies i und p ist der Betriebsdruck.

Da in das Modell die experimentell ermittelte Reaktionstemperatur und importiert wurde, ist die Energiebilanz nicht zu berücksichtigen. Die Implementierung der Temperaturprofile erfolgt durch eine polynomische Approximation mit Hilfe eines Unterprogramms FITDAT[®] in CHEMKIN[®]. Die weiteren Daten, wie z.B. die Massenanteile, der Volumenstrom des Gasgemisches am Reaktoreintritt und die geometrischen Abmessungen des Rohrreaktors, ergeben sich aus den experimentellen Bedingungen.

Alle elementaren Reaktionen in diesem Mechanismus werden als reversibel betrachtet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten aller Hinreaktionen wurden in einer modifizierten Arrheniusschen Form (Gl. 6.6) einheitlich formuliert, und die kinetischen Daten (A , n und E_a) sind in CHEMKIN[®] zusammengestellt.

$$k_{fk} = A_k T^{n_k} \exp(-E_{Ak} / RT) \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Hierbei ist $A \cdot T^n$ der "pro-exponent" Faktor, der sich wiederum aus einem temperaturunabhängigen Term A , nachfolgend A-Faktor genannt, und einem temperaturabhängigen Term T^n zusammensetzt. Des Weiteren sind E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, sowie T die Reaktionstemperatur.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen lassen sich jeweils aus dem Gleichgewichtskoeffizienten K_{ck} berechnen (Gl. 6.7).

$$k_{rk} = \frac{k_{fk}}{K_{ck}} \quad (\text{Gl.6.7})$$

Die Gleichgewichtskoeffizienten ergeben sich aus den thermodynamischen Daten, die in der CHEMKIN[®]-Datenbank für alle Spezies zur Verfügung gestellt werden (Gl. 6.8-6.10).

$$K_{ck} = K_{pk} \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^I \nu_{ik}} \quad (\text{Gl.6.8})$$

$$K_{pk} = \exp \left(\frac{\Delta_R S_k^0}{R} - \frac{\Delta_R H_k^0}{RT} \right) \quad (\text{Gl.6.9})$$

$$\frac{\Delta_R S_k^0}{R} = \sum_{i=1}^I \nu_{ik} \frac{\Delta_B S_i^0}{R}, \quad \frac{\Delta_R H_k^0}{RT} = \sum_{i=1}^I \nu_{ik} \frac{\Delta_B H_i^0}{RT} \quad (\text{Gl.6.10})$$

wobei

$\Delta_R S_k^0$: die Standard Reaktionsentropie der k -ten Reaktion

$\Delta_R H_k^0$: die Standard Reaktionsenthalpie der k -ten Reaktion

$\Delta_B S_i^0$: die Standard Bildungsentropie der Spezies i

$\Delta_B H_i^0$: die Standard Bildungsenthalpie der Spezies i

K_{ck} : die Gleichgewichtskoeffiziente (Konzentrationsform)

K_{pk} : die Gleichgewichtskoeffiziente (Partialdruckform)

Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Daten wird mit einer polynomischen Funktion beschrieben (Gl.6.11-6.13).

$$\frac{C_{pi}^0}{R} = a_{1i} + a_{2i}T_i + a_{3i}T_i^2 + a_{4i}T_i^3 + a_{5i}T_i^4 \quad (\text{Gl.6.11})$$

$$\frac{\Delta_B H_i^0}{RT_i} = a_{1i} + \frac{a_{2i}}{2}T_i + \frac{a_{3i}}{3}T_i^2 + \frac{a_{4i}}{4}T_i^3 + \frac{a_{5i}}{5}T_i^4 + \frac{a_{6i}}{T_i} \quad (\text{Gl.6.12})$$

$$\frac{\Delta_B S_i^0}{R} = a_{1i} \ln T_i + a_{2i}T_i + \frac{a_{3i}}{2}T_i^2 + \frac{a_{4i}}{3}T_i^3 + \frac{a_{5i}}{4}T_i^4 + a_{7i} \quad (\text{Gl.6.13})$$

7 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden wird zunächst in Kap. 7.1 auf die Ergebnisse der Untersuchungen zu den homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Kohlenwasserstoffe - hierbei besonders ihre Produktverteilung und Rußbildungsneigung - eingegangen. In Kap. 7.2 werden Kohlenstoffablagerungen in der SOFC beim Betrieb mit VERENA-Gas bzw. mit den unterschiedlichen Modellgasen vorgestellt. Außerdem wird der Einfluß der Betriebstemperatur bzw. des Wasserdampfanteils auf die Rußausbeute diskutiert. Basierend auf diesen Ergebnissen werden in Kap. 7.3 die reaktionkinetischen Parameter der Ethandampfreformierung am Anodenkatalysator experimentell bestimmt.

7.1 Homogene Gasphasenreaktionen verschiedener Kohlenwasserstoffe

Werden kohlenwasserstoffhaltige Brenngase, wie beispielsweise das Rohgas aus der Biomassvergasung, als Feed in einer SOFC eingesetzt, sind deren thermochemischen Umwandlungen im Gaszuführrohr bzw. in den Anodenkanälen unausweichlich. Deshalb wurden die homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Kohlenwasserstoff/Dampf-Gemischen in einem Laborreaktor (Aufbau siehe Abbildung 4.6) untersucht (Parametereinstellungen siehe Tabelle 4.5). Parallel dazu wurde der Reaktionsablauf bzw. der Laborreaktor mit Hilfe des Softwarepakets CHEMKIN[®], basierend auf einem detaillierten Reaktionsmechanismus (siehe Kap. 6.2), simuliert.

7.1.1 Modellgas 1

Temperaturvariation. Wie in Kap. 6.3 erwähnt, wurde die Energiebilanz bei der Modellierung nicht aufgelöst, sondern das Temperaturprofil des Reaktorrohrs experimentell ermittelt und dann durch eine polynomische Approximation in das CHEMKIN-Modell implementiert. Die Messung des axialen Temperaturprofils erfolgt durch die axiale Verschiebung der dafür ausgerüsteten Thermolemente. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 aufgetragen. Die in der Legende stehenden Reaktortemperaturen sind als die jeweiligen gemessenen maximalen Temperaturen im Reaktorrohr zu verstehen.

Da das im Produktgas enthaltene Wasser für die Analytik schädlich ist, wurde die Zusammensetzung des trockenen Produktgases bestimmt und mit den auf Trockengas umgerechneten, aus der Simulation enthaltenen

Gaszusammensetzungen verglichen. In Abbildung 7.2 ist die Produktgaszusammensetzung für unterschiedliche Reaktortemperaturen dargestellt. Generell stimmt die gemessene Produktgaszusammensetzung bei allen Komponenten mit der simulierten gut überein. Bei einer Reaktortemperatur von 910°C wird Ethan zu fast 100% zu Ethen und Wasserstoff umgesetzt, während sich Methan kaum umsetzt. Zugleich sinken die Stoffmengenanteile von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ganz leicht mit zunehmender Temperatur. Dies wird durch eine leichte Volumenzunahme während der Gasphasenreaktion verursacht. Diese Aussage wird von der zugleich sinkenden Stickstoffkonzentration bei der Simulation bestätigt. Die katalytisch heterogenen Reaktionen wie z.B. die Dampfreformierung, die Wasser-Gas-Shift-Reaktion sowie die Boudouard-Reaktion wurden nicht nachgewiesen.

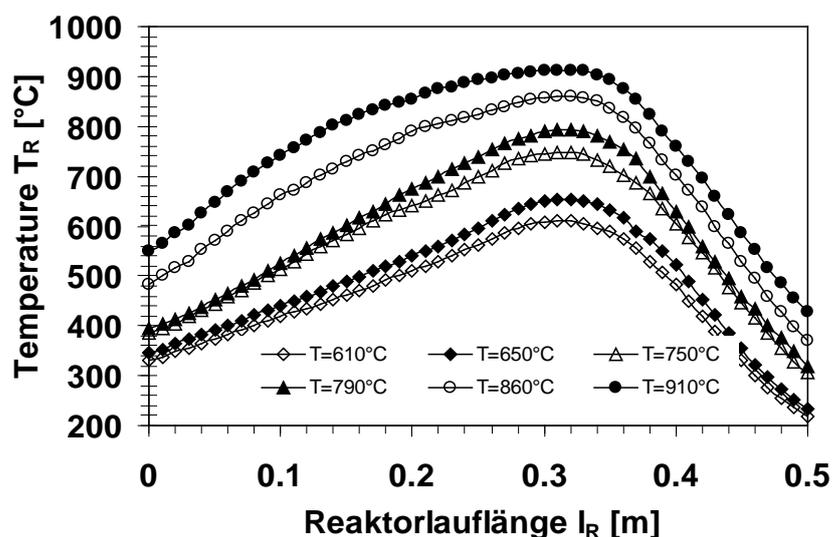


Abbildung 7.1: Temperaturprofile entlang des Reaktors bei unterschiedlichen gemessenen maximalen Reaktortemperaturen für Modellgas 1 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=1,3$, $C_3H_8=0$, $C_4H_{10}=0$, $C_7H_8=0$, $H_2O=48,1$ Rest N_2 , $p=1,2$ bar, $v_{\phi_{N_2,ges}} = 500$ ml/min)

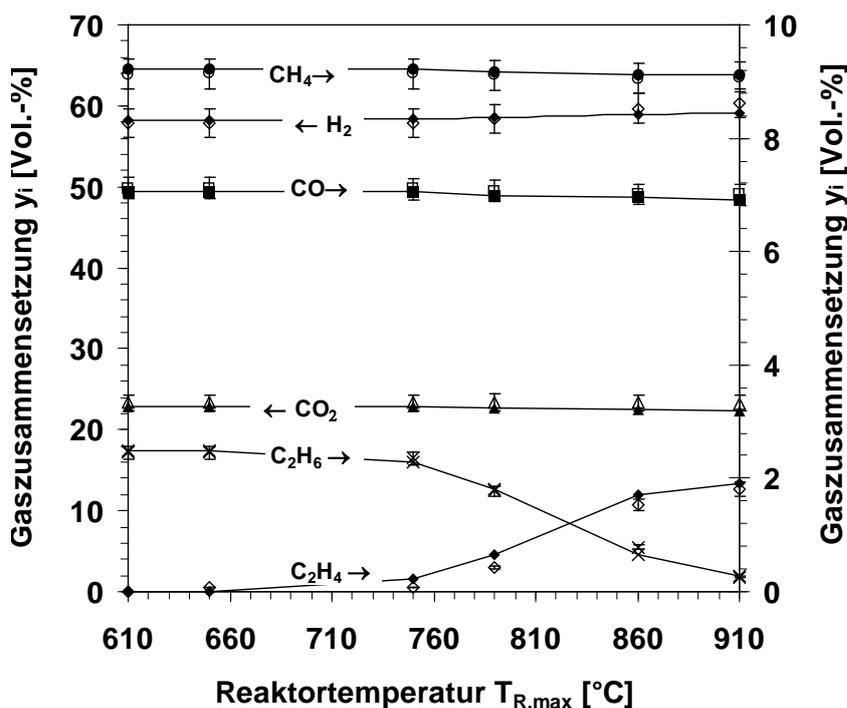


Abbildung 7.2: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 1, (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=30,2$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=1,3$, $C_3H_8=0$, $C_4H_{10}=0$, $C_7H_8=0$, $H_2O=48,1$, $p=1,2$ bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 500$ ml/min, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: berechnete Ergebnisse)

Die Umsätze von Methan und Ethan werden in der Abbildung 7.3 über der Reaktortemperatur aufgetragen. Bei Methan handelt es sich jedoch um einen summarischen Umsatzgrad, der wie folgt definiert wird.

$$U_{CH_4} = \frac{V_R \cdot \sum_{k=1}^K (v_{CH_4,k}'' - v_{CH_4,k}') \cdot r_k}{y_{CH_4, ein} \cdot \dot{V}_{ein}} \times 100\%, \quad k = 1, \dots, K \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Die Reaktionen, an denen Methan beteiligt ist, sind methanabbauende Reaktionen wie Methan cracking und methanbildende Reaktionen wie $H_3C \cdot + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H \cdot$ und $H_3C \cdot (+M) + H \cdot \rightleftharpoons CH_4 (+M)$ (Tabelle 7.1)

Ab einer Temperatur von ca. 700°C findet homogene Umsetzung von Ethan statt, und mit steigender Temperatur wird immer mehr (bis zu ca. 90%) umgesetzt. Bei Methan beginnt der Umsatz erst ab 750°C, und es lässt sich ein Maximum erkennen. Dies liegt daran, dass im Temperaturbereich zwischen 750°C und 850°C weniger Methan aus Ethan gebildet als thermisch umgesetzt wird. Hingegen wird mehr Methan gebildet als thermisch umgesetzt, wenn die Temperatur weiter ansteigt. Allerdings liegt der summarische Umsatzgrad von Methan überall unter 0,5%.

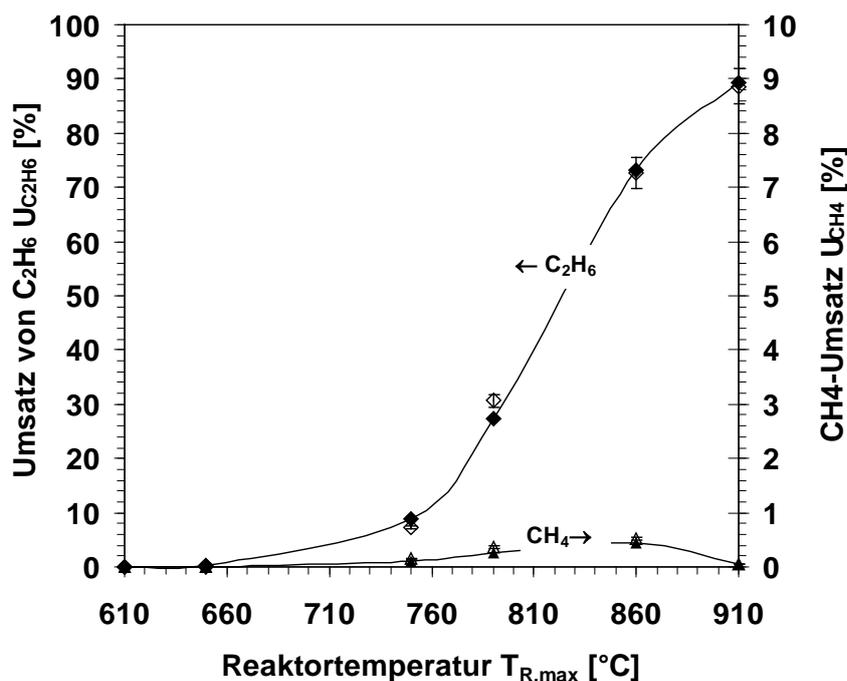


Abbildung 7.3: Umsetzung von Ethan im Modellgas 1, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

Das CHEMKIN[®]-CFD Modul ermöglicht es, die detaillierten homogenen Gasphasenreaktionen und die heterogenen Reaktionen an der Anodenoberfläche mit einer 3D Strömungsmechanik zu kombinieren. Jedoch muss der detaillierte Mechanismus soweit reduziert werden, dass er in die „computational fluid dynamics“ (CFD) Software importiert werden kann. Anhand einer Sensitivitätsanalyse und einer „rate of production“ (ROP) Analyse wurde in dieser Arbeit der detaillierte Mechanismus von ursprünglich 3457 auf bis zu 7 elementaren Reaktionen radikal reduziert. Die Durchführung der Sensitivitäts- bzw. ROP-Analyse wird in Anhang A.2 näher erläutert, und die ermittelten kinetischen Parameter sind Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die für die Beschreibung der homogenen Umsetzung von Ethan maßgeblichen 7 Reaktionen, aus denen sich eine typische Kettenreaktion bilden lässt, sind folgend zusammengestellt:

Kettenstart:	$C_2H_6 \rightleftharpoons 2 \cdot CH_3$	(thermische Spaltung)
Überführung:	$\cdot CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H\cdot$	(H-Abstraktion)
Fortpflanzung:	$C_2H_6 + H\cdot \rightleftharpoons \cdot C_2H_5 + H_2$	(H-Abstraktion)
Fortpflanzung:	$\cdot C_2H_5 (+M) \rightleftharpoons H\cdot + C_2H_4 (+M)$	(thermische Spaltung)
Kettenabbruch:	$2 \cdot C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_6$	(Radikal Rekombination)
Kettenabbruch:	$\cdot C_2H_5 + H \rightleftharpoons C_2H_6$	(Radikal Rekombination)
Kettenabbruch:	$\cdot CH_3 (+M) + H\cdot \rightleftharpoons CH_4 (+M)$	(Radikal Rekombination)

Davon ist die Reaktion $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}\cdot \rightleftharpoons \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$, (nachfolgend R1), für den Ethanumsatz bzw. die Reaktion $\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}\cdot$, (nachfolgend R2), für die Methanproduktion bestimmend (Anhang A.2). Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits von Raseev veröffentlicht [99]. Jedoch unterscheiden sie sich in ihrer Radikaltransfer-Reaktion (Überführung). Raseev hat



für den Radikaltransfer vorgeschlagen.

Der Unterschied erklärt sich daraus, dass das in der vorliegenden Arbeit betrachtete Modellgas 1 einen sehr hohen Anteil an Wasserstoff hat. Aus diesem Grund reagieren die Methylradikale mit Wasserstoff etwa 10-mal schneller als mit Ethan (Anhang A.2, Tabelle A.4).

Tabelle 7.1: Die kinetischen Parameter der für die Beschreibung der homogenen Umsetzung von Ethan maßgeblichen Reaktionen (Geschwindigkeitskonstante: $k_{jk} = A_k T^{n_k} \exp(-E_{Ak} / RT) \text{ s}^{-1}$ oder $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Reaktion	A_k	n_k	$E_{Ak} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	Bemerkung
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3$	9,12E+40	-8,57	44,56	
$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H} \text{ (R2)}$	9,60E+08	1,50	41,09	Angepasster A=4,80E+08
$\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$	5,40E+11	0,45	7,61	
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 \text{ (R1)}$	1,44E+09	1,50	30,99	Angepasster A=7,18E+08
$2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	1,45E+12	0	0	
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	8,73E+50	-11,2	473,13	
$\text{CH}_3(+\text{M}) + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_4(+\text{M})$	3,48E+15	-0,53	536	

Zur Überprüfung, ob die Vereinfachung gerechtfertigt ist, wurden die homogenen Gasphasenreaktionen in dem Rohrreaktor (vereinfacht als ein PFR) anhand CHEMKIN® mit dem reduzierten und mit dem detaillierten Mechanismus für Modellgas 1 simuliert. Zum Vergleich sind die Ergebnisse in Abbildung 7.4 - Abbildung 7.6 dargestellt. Die mit dem reduzierten Mechanismus berechneten Feuchtgas-Konzentrationen aller wichtige Komponenten wie z.B. Ethan, Ethen

und Methan entlang des Reaktors weichen von den Ergebnissen mit dem detaillierten Mechanismus deutlich ab. Bei Methan ist die Abweichung besonders groß. Nach der Anpassung des A-Faktors für **R1** bei Ethan bzw. des A-Faktors für **R2** bei Methan verringert sich die Abweichung ganz deutlich.

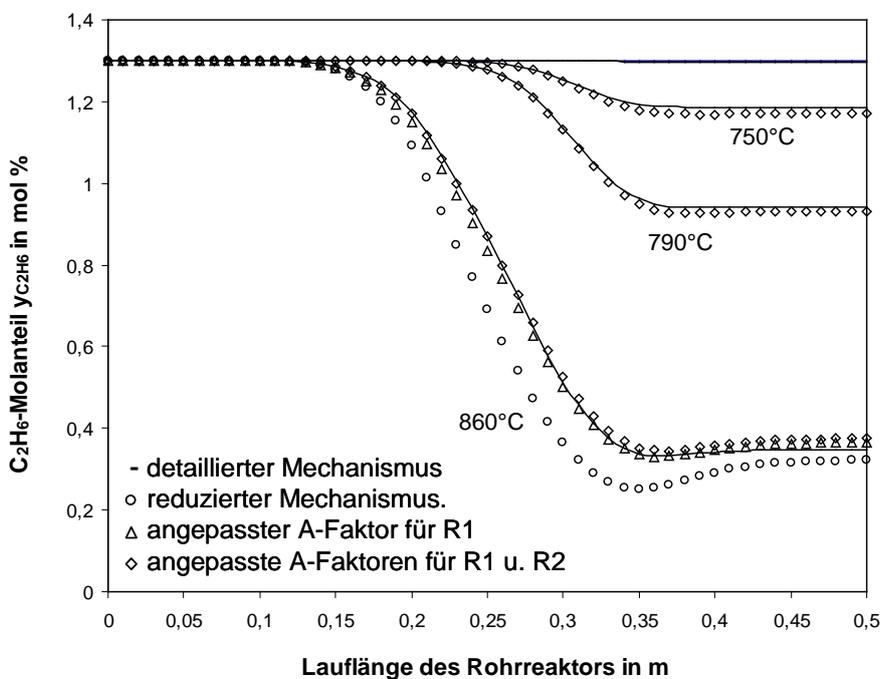


Abbildung 7.4: Anpassung der A-Faktoren für R1 und R2 im reduzierten Mechanismus, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2

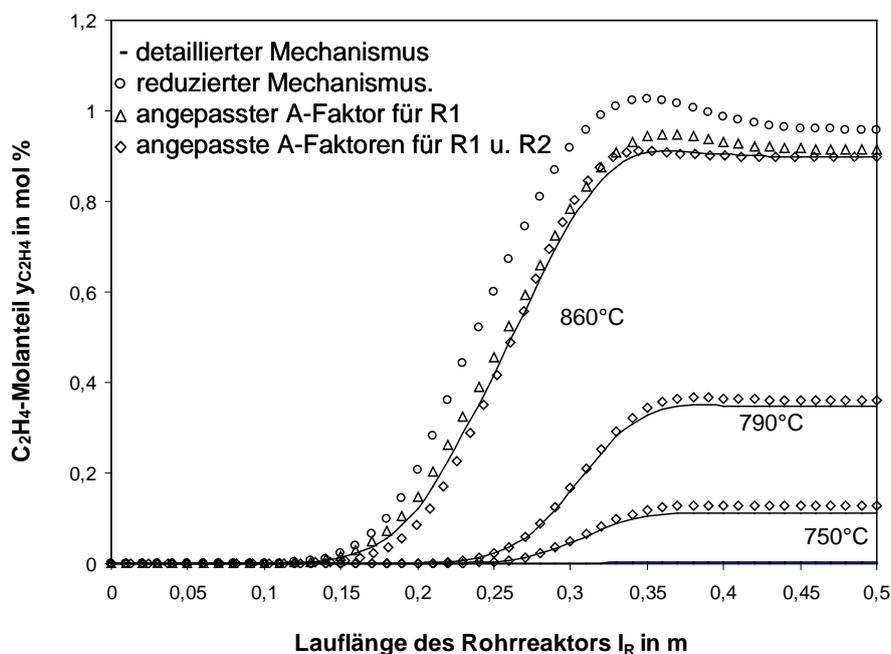


Abbildung 7.5: Anpassung der A-Faktoren für R1 und R2 im reduzierten Mechanismus, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2

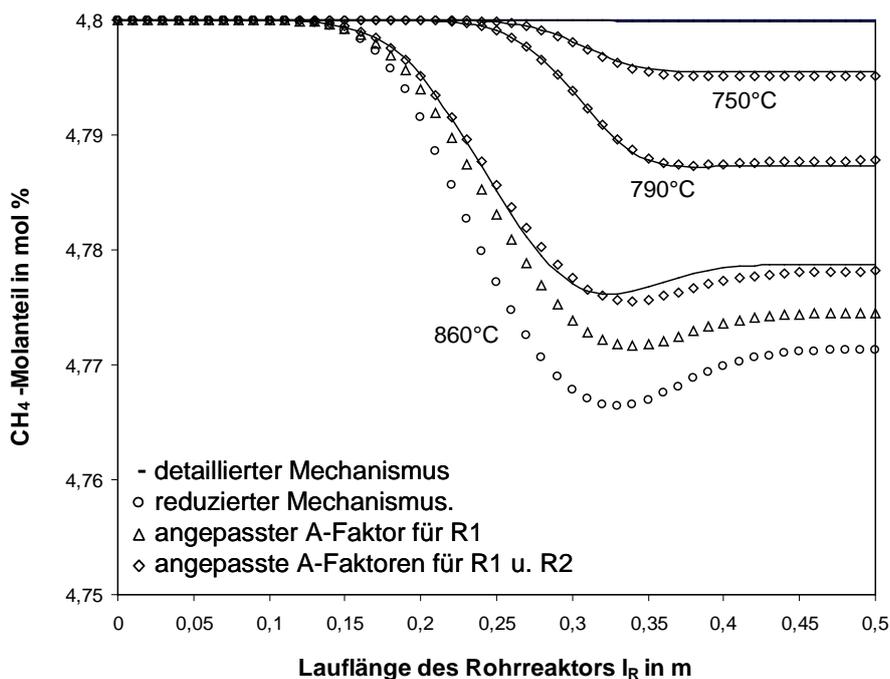


Abbildung 7.6: Anpassung der A-Faktoren für R1 und R2 im reduzierten Mechanismus, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.2.

Verweilzeitvariation. Bei der Verweilzeitvariation mit Modellgas 1 wurde der gesamte Gasvolumenstrom von 250 bis 1250 ml/min mit einem Intervall von 250 ml/min variiert, während die maximale Reaktortemperatur, der Druck und die Zusammensetzung des Modellgases 1 konstant gehalten wurden.

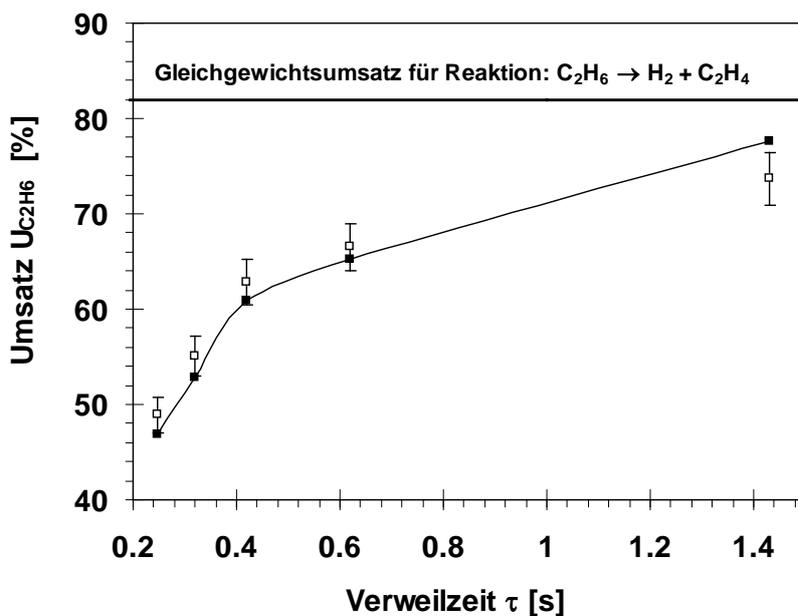


Abbildung 7.7: Verweilzeitvariation für Modellgas 1, $p = 1,2\text{bar}$, $T_{R,max.} = 860^\circ\text{C}$, $v_{\phi N} = 250\text{-}1250\text{ ml/min}$ ($\tau = 0,25\text{-}1,43\text{s}$), Gaszusammensetzung wie Abbildung 7.2 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

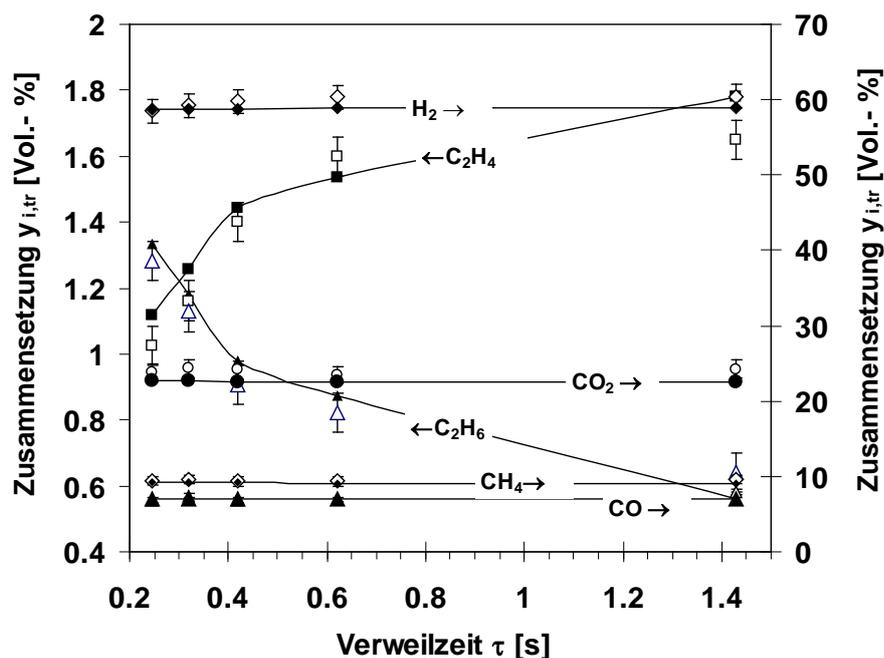


Abbildung 7.8: Verweilzeitvariation für Modellgas 1, $p = 1,2\text{bar}$, $T_{R,max.} = 860^\circ\text{C}$, $V_{\phi_N} = 250\text{-}1250\text{ ml/min}$ ($\tau = 0,25\text{-}1,43\text{s}$), Gaszusammensetzung wie Abbildung 7.2 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

Aus Abbildung 7.7 erkennt man, dass mit steigender Verweilzeit der Umsatz von Ethan am Anfang stark und danach schwach ansteigt. Je länger die Verweilzeit ist, umso näher kommt der gemessene Ethanumsatz an den thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz, falls eine Umsetzung von Ethan ausschließlich in Wasserstoff und Ethen vorliegen würde.

Abbildung 7.8 zeigt, dass mit steigendem Ethanumsatz die Konzentrationen von Ethen, Wasserstoff und Methan im Produktgas steigen, während die Komponenten CO und CO_2 nur eine leichte Abnahme der Konzentration zeigen.

Aus den Untersuchungen homogener Umsetzung für Modellgas 1 ergibt sich zusätzlich, dass die berechneten als auch die gemessenen Stoffmengenanteile von Propen, 1,3-Butadien und Ethin besonders schnell ansteigen mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit. Sie wurden jedoch aufgrund geringer Konzentrationen in Abbildung 7.2 bzw. Abbildung 7.8 nicht aufgetragen. Die C-Bilanz für die Experimente schließt zu 4-5 mol %. Dabei wurde angenommen dass CO und CO_2 keine Reaktion eingehen und CH_4 durch Zersetzung von Ethan entsteht, jedoch homogen nicht weiter abgebaut wird. Der große Anteil dieser

kohlenstoffhaltigen Permanentgase könnte ansonsten in der Bilanz die Differenzen bei den Komponenten mit den kleinen Konzentrationen überlagern.

Wasserstoffanteilvariation. Da die thermische Spaltung der Kohlenwasserstoffe meinstenfalls über Radikalreaktionen abläuft, kann sich Wasserstoff als Spender von Wasserstoffradikalen daran beteiligen und somit die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe beeinflussen. Um diese Behauptung nachzuweisen, wurde der Wasserstoffgehalt bei den Messungen für Modellgas 1 variiert. Hierbei wurde der Wasserstoffvolumenanteil im trockenen Gas von ca. 22% bis 59% variiert.

Die Abbildung 7.9 zeigt, dass der Ethan-Umsatz eine klare Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration aufweist. Ist mehr Wasserstoff im Modellgas 1 enthalten, lässt sich mehr Ethan umsetzen. Dies kann anhand des zuvor vorgestellten Kettenreaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung von Ethan in einer wasserstoffreichen Atmosphäre erklärt werden. Hierbei reagieren die aus der Ethan-Spaltung ($\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{C}\cdot$) entstehenden Methylradikale aufgrund des hohen Wasserstoffanteils bevorzugt mit Wasserstoff. Der zunehmende Wasserstoffgehalt beschleunigt die H-Abstraktion durch Methylradikale ($\text{H}_3\text{C}\cdot + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}\cdot$) und somit die Fortpflanzung der Kettenreaktion ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}\cdot \rightleftharpoons \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$). Dass Wasserstoff einen positiven Effekt auf den Ethanumsatz hat, wurde auch schon durch andere Forschungsarbeiten bestätigt [100].

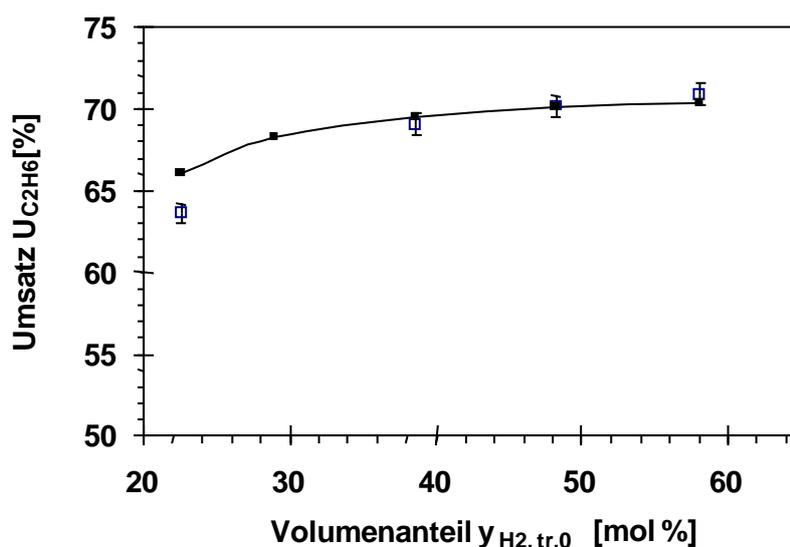


Abbildung 7.9: Wasserstoffanteilvariation für Modellgas 1, $p = 1,2\text{bar}$, $T_{\text{R,max}} = 860^\circ\text{C}$, $v_{\Phi_{\text{N}}} = 500 \text{ ml/min}$ (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=11,3\text{-}30,2$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=1,3$, $\text{C}_3\text{H}_8=0$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0$, $\text{C}_7\text{H}_8=0$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$, Rest N_2 , nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

7.1.2 Modellgas 2

Temperaturvariation. Das Modellgas 2 zeichnet sich durch einen erhöhten Gehalt an Propan aus, das im unteren Temperaturbereich bis 750°C hauptsächlich zu Ethen, Methan, Propen und Wasserstoff umgesetzt wird. Mit zunehmender Temperatur wird das primäre Produkt Propen weiter umgesetzt, und immer mehr thermisch relativ stabilere Spezies, die so genannten sekundären Produkte wie z. B. Methan und Azetylen, werden gebildet (Abbildung 7.10). Ähnliche Ergebnisse hat auch Bajohr gefunden [7], jedoch mit einem viel größeren Anteil an Azetylen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die sekundären Reaktionen zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aufgrund einer sehr hohen Wasserstoffkonzentration im Modellgas 2 thermodynamisch nicht begünstigt sind. Weiterhin zeigen die Messungen, dass sich mit steigender Temperatur zahlreiche weitere KWST ausbilden. Darunter sind die anderen C₃-Olefine als das Propen, d. h. Propandien und Propin, mit einem Gehalt bis zu ca. 30 ppm und die größeren KWST mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen. Die Konzentration dieser Aufbauprodukte liegt unterhalb des ppm-Bereiches und ist deshalb hier nicht graphisch dargestellt worden.

Die C-Bilanz für diesen Versuch konnte auf Basis der kohlenstoffbezogenen Ausbeuten, Definition siehe Kap. 4.3, der chromatographisch erfassbaren kohlenstoffhaltigen Verbindungen (Abbildung 7.11) mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 5,2 mol % geschlossen werden. Hierbei wurden ursprünglich im Modellgas 2 enthaltenes CO, CO₂ und CH₄ wie schon beim Modellgas 1 ebenfalls aus der Bilanz ausgeschlossen. Gemäß der Simulation entstehen weitere KWST, die wegen ihrer geringen Anteile nicht mehr berücksichtigt wurden. Mit den 15 größten Produkten schließt sich die C- Bilanz für die Simulation auch nicht vollständig. Die Abweichung beträgt 1,4 mol %.

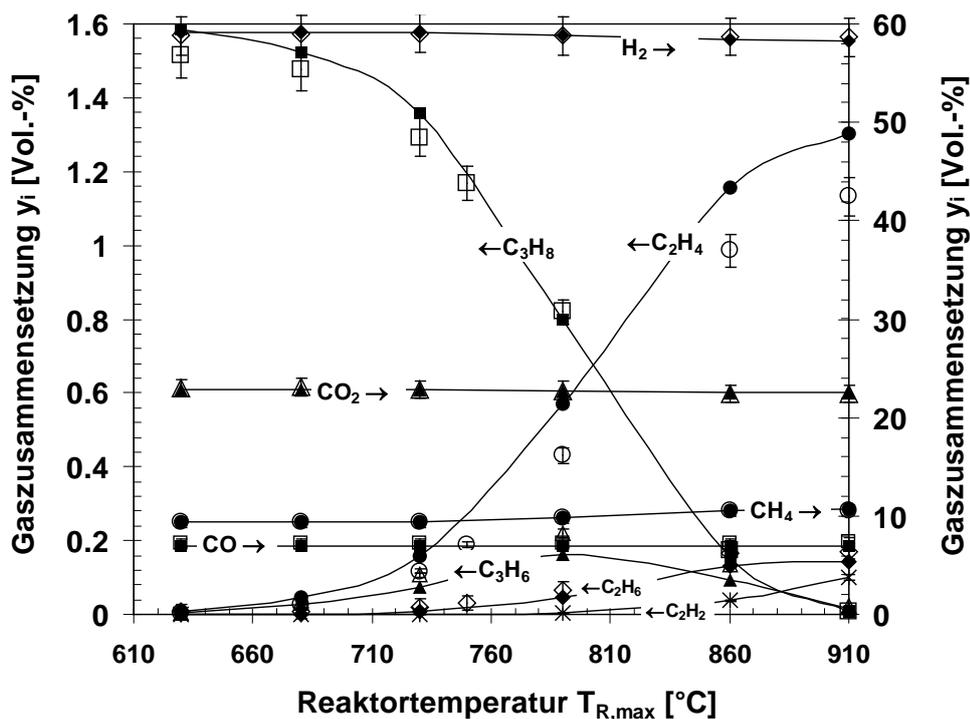


Abbildung 7.10: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 2 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=30,7$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=0$, $\text{C}_3\text{H}_8=0,8$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0$, $\text{C}_7\text{H}_8=0$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$, $p=1,2$ bar, $\dot{V}_{\text{N,ges}} = 500$ ml/min, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

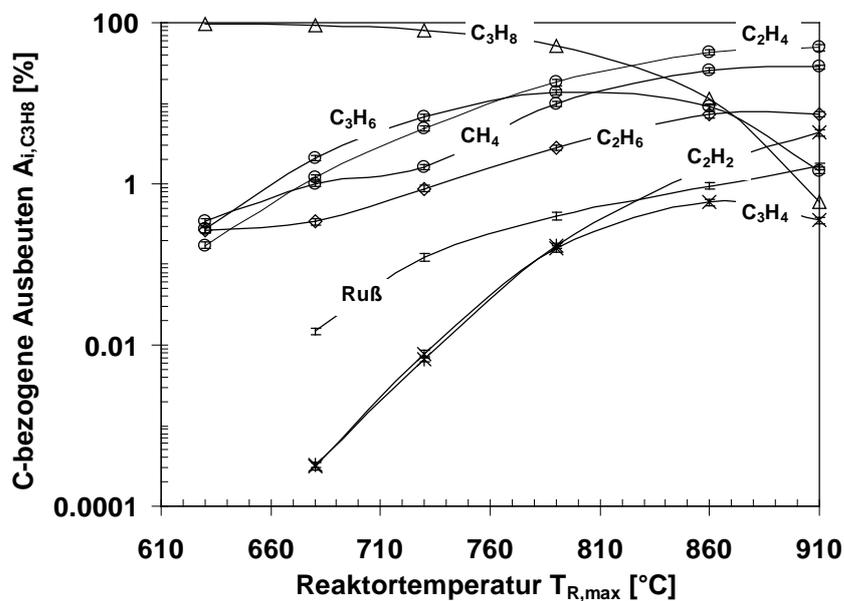


Abbildung 7.11: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 2, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.10 (gemessene Ergebnisse)

Im Vergleich zu Ethan beginnen die homogenen Gasphasenreaktionen von Propan schon ab ca. 650°C. Mit steigender Temperatur nimmt der Propan-Umsatzgrad zu. Bei einer Temperatur von 910°C und einer Verweilzeit weniger als eine Sekunde wird Propan vollständig umgesetzt. Die Messergebnisse können gut durch die Simulation wiedergegeben werden (Abbildung 7.12).

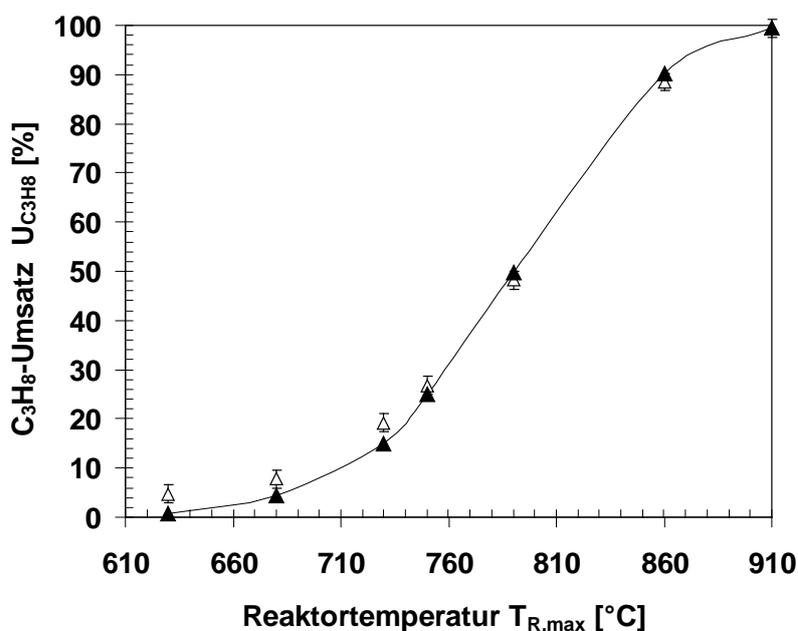


Abbildung 7.12: Umsetzung von Propan im Modellgas 2, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.10 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

7.1.3 Modellgas 3

Temperaturvariation. Im Modellgas 3 wird n-Butan hinsichtlich seines Verhaltens während der homogenen thermischen Zersetzung betrachtet. n-Butan wird generell durch thermische Spaltung entweder zu Propen und Methan oder zu Ethen und Ethan umgesetzt (Abbildung 7.13). Außerdem wird noch ein geringer Anteil an Propan und Iso-Buten gebildet (Abbildung 7.14). Erhöht sich die Temperatur, werden Propen und Propan ebenfalls wie beim Modellgas 2 weiter abgebaut zu C_2 -Fraktion, besonders Azetylen, und Methan (Abbildung 7.14). Weitere langkettige Kohlenwasserstoffe (C_{5+}) lassen sich nur in einem höheren Temperaturbereich über 810°C erkennen und liegen nur als Spuren (<10 ppm) vor. Deshalb wurden sie hier ebenfalls nicht aufgetragen.

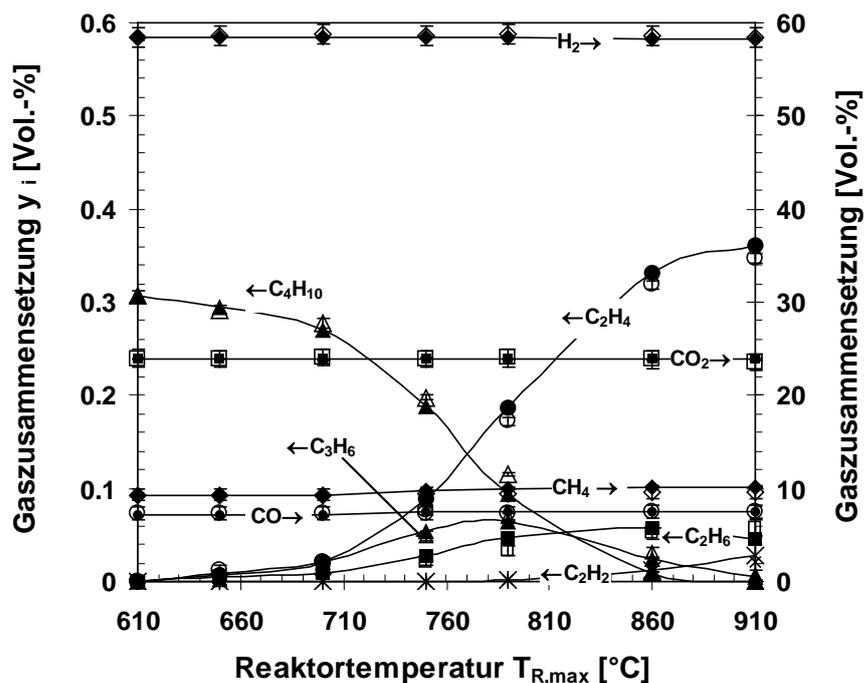


Abbildung 7.13: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 3 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=31,3$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=0$, $C_3H_8=0$, $C_4H_{10}=0,2$, $C_7H_8=0$, $H_2O=48,1$, $p=1,2$ bar, $\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 500$ ml/min, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

Gegenüber den kleinen Paraffinen wie z.B. Methan, Ethan und Propan ist Butan aufgrund des zunehmenden Freiheitsgrads thermisch deutlich instabiler. Diese Hypothese bestätigt sich durch die experimentell als auch theoretisch ermittelten Umsätze von Butan bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 7.15). Demnach beginnt die Butan-Zersetzung schon bei einer Temperatur von ca. 620°C und schließt zu 100% ab, wenn die Reaktionstemperatur 880°C erreicht (Abbildung 7.15).

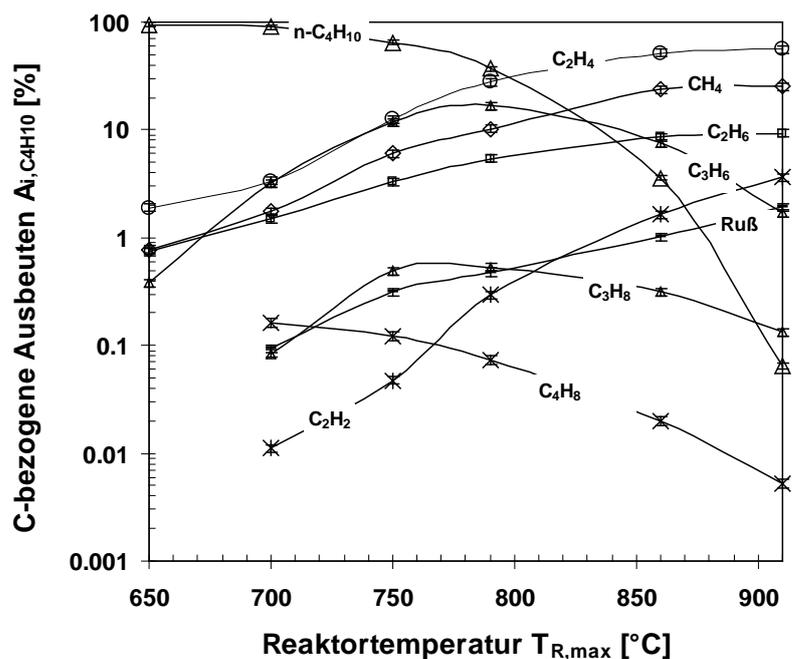


Abbildung 7.14: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 3, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.13 (gemessene Ergebnisse)

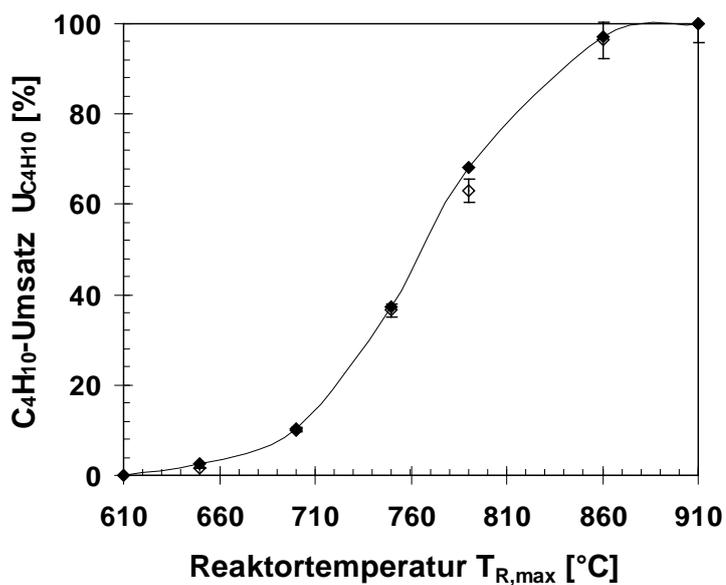
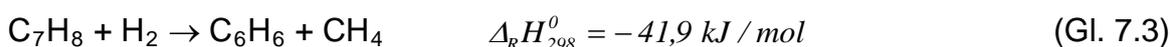


Abbildung 7.15: Umsetzung von Butan im Modellgas 3, gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.13 (nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

Die C-Bilanz (ohne CO, CO₂ und CH₄) geht für den Experiment, mit einer Abweichung von 1,7 mol% auf (Abbildung 7.14). Würde CO, CO₂ und CH₄ einbezogen erreicht die mittlere Abweichung 6 - 7 mol %

7.1.4 Modellgas 4

Temperaturvariation. Anders als beim Modellgas 1, 2 bzw. 3 enthält das Modellgas 4 statt der Alkane Toluol als Vertreter aromatischer Verbindungen. Die thermische Zersetzung von Toluol im Modellgas 4 beginnt erst ab ca. 700°C und erreicht einen Umsatz von 75% bei einer Temperatur von 910°C und einer Verweilzeit von ca. 0,7 s ($V_{\phi_{N,ges}} = 500$ ml/min, Abbildung 7.17). Hauptprodukte sind Benzol und Methan. Die Zersetzung von Toluol kann daher global mit der einfachen Reaktionsgleichung:



beschrieben werden.

Ähnliche Untersuchungen zur thermischen Umsetzung von Toluol in H₂- und H₂O-reicher Atmosphäre führte Jess durch. Der Reaktionsablauf konnte mit einem vereinfachten radikalischen Mechanismus, der aus fünf Elementarreaktionen besteht, beschrieben werden [101]. Demnach reagiert Toluol mit Wasserstoff zu Benzol und Methan, welche bis einer Temperatur von 1000°C thermisch stabil bleiben. Im Experiment wurden jedoch im Temperaturbereich von 750°C bis 910°C noch weitere Produkte gemessen, darunter sind Ruß und C₂-KWST. Die letzte Gruppe wird lediglich in sehr geringem Umfang gebildet und daher nicht in Abbildung 7.16 dargestellt.

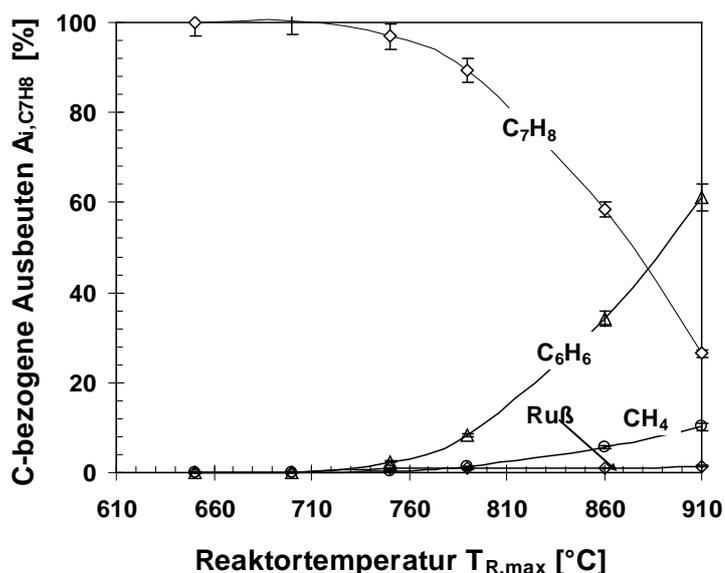


Abbildung 7.16: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des Modellgases 4 (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: H₂=31,5, CO=3,7, CO₂=11,9, CH₄=4,8, C₂H₆=0, C₃H₈=0, C₄H₁₀=0, C₇H₈=0,016, H₂O=48,1, p=1,2 bar, $V_{\phi_{N,ges}} = 500$ ml/min, gemessene Ergebnisse)

Die C-Bilanz des Experiments kann ziemlich genau mit einer Abweichung von kleiner als 1 mol% geschlossen werden, wenn angenommen wird, dass CO, CO₂ und CH₄ nicht an der thermischen Umsetzung von Toluol beteiligt sind (Abbildung 7.16).

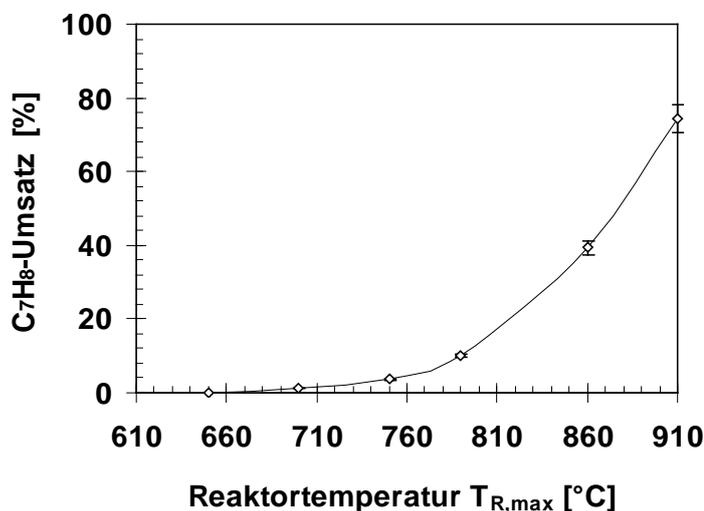


Abbildung 7.17: Umsetzung von Toluol im Modellgas 4 (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.16, gemessene Ergebnisse,)

7.1.5 VERENA-Modellgas

Temperaturvariation. Bei den in Kap. 7.1.1 - 7.1.4 beschriebenen Untersuchungen der Modellgase 1-4 wurden die homogenen Gasphasenreaktionen einzelner Kohlenwasserstoffe separat betrachtet. Um eine mögliche gegenseitige Wechselwirkung betrachten zu können, wurde das VERENA-Modellgas kreiert, welches alle vier Kohlenwasserstoffe, Ethan, Propan, Butan und Toluol enthält.

Die Zersetzung des VERENA-Modellgases verläuft analog zu der der Modellgase 1-4. Die Produktzusammensetzung ergibt sich in etwa wie eine Überlagerung der Ergebnisse aus den vorherigen Versuchen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass alle drei n-Alkane zersetzt werden und dabei hauptsächlich C₂- und C₃-Olefine wie z. B. Ethen und Propen gebildet werden. Der Anstieg von Propen und der danach beginnende Abbau werden wieder beobachtet (Abbildung 7.10, Abbildung 7.13 und Abbildung 7.18). Neben den Olefinen bilden sich noch kleinere Alkane (Methan aus Ethan, Ethan und Methan aus Propan, Propan, Ethan und Methan aus Butan), welche als Zwischenprodukte

bei höherer Temperatur ebenfalls weiter abgebaut werden. Durch die Zersetzung von Toluol im VERENA-Modellgas entstehen Benzol und Methan wie beim Modellgas 4.

Bei den Permanentengasen ist eine starke Zunahme an Methan auffällig. Das erklärt sich dadurch, dass Methan aus der Spaltung aller vier KWST und der als Zwischenprodukte gebildeten Olefine stammen kann. Die stärkere Abnahme von Kohlenmonoxide- bzw. Kohlendioxideanteil als bei den Modellgasen 1 bis 4 deutet auf eine stärkere Volumenzunahme durch die homogene Umsetzung aller vier Modellkohlenwasserstoffe im VERENA-Modellgas hin (Abbildung 7.18).

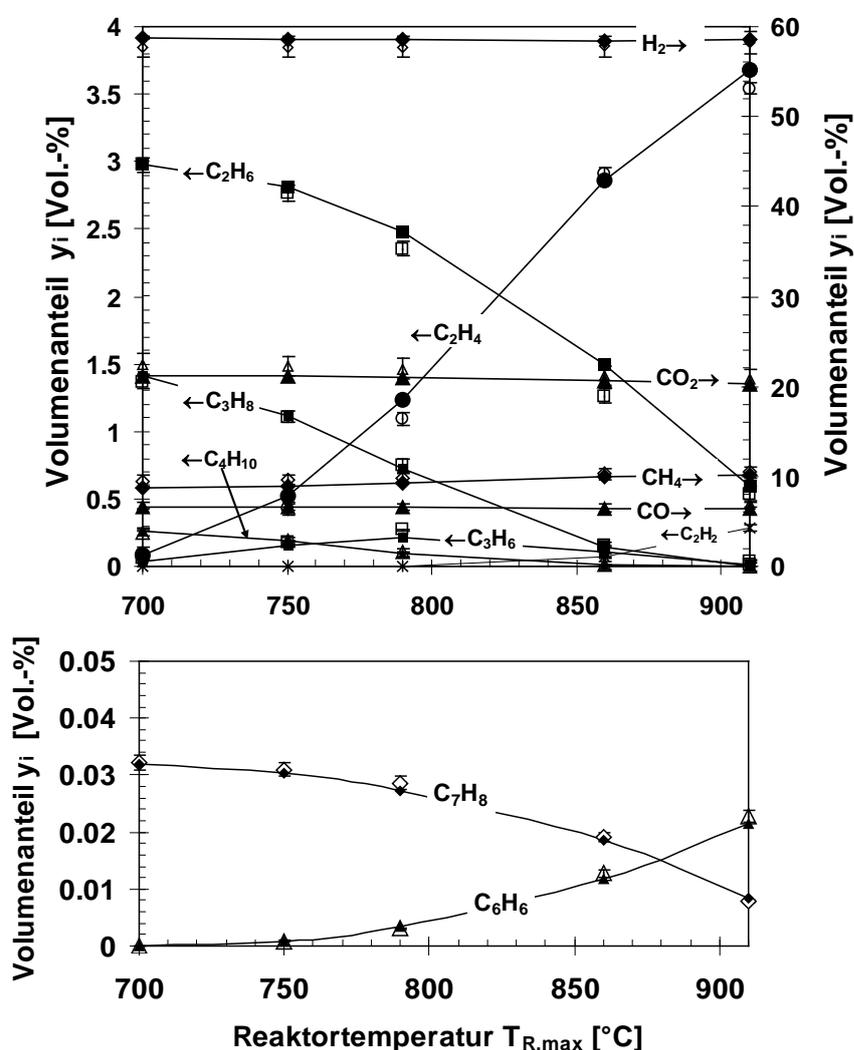


Abbildung 7.18: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des VERENA-Modellgas (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $\text{H}_2=29,18$, $\text{CO}=3,7$, $\text{CO}_2=11,9$, $\text{CH}_4=4,8$, $\text{C}_2\text{H}_6=1,3$, $\text{C}_3\text{H}_8=0,8$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=0,2$, $\text{C}_7\text{H}_8=0,02$, $\text{H}_2\text{O}=48,1$, $p=1,2$ bar, $\dot{V}_{\text{N,ges}} = 500$ ml/min, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve mit gefüllten Symbolen: simulierte Ergebnisse)

Da bei der thermischen Umsetzung des VERENA-Modellgases mehr Radikale aus Zersetzungen einzelner KWST zur Verfügung stehen, muss die Produktverteilung wesentlich größer ausfallen, als bei den Modellgasen 1 bis 4. Diese Hypothese wird auch durch die Experimente nachgewiesen, da für die Aufbauprodukte, hauptsächlich C_{5+} -KWST, deutliche höhere Ausbeuten als beim Modellgas 2 bzw. 3 festgestellt werden. Die experimentell identifizierte kohlenstoffbezogene Ausbeute der C_4 -Olefine steigen mit steigender Temperatur bis zu 0,6%. Die C_{5+} -KWST belaufen sich auf maximal ca. 0,2% (Abbildung 7.20).

Die C-Bilanz wird wie bei den anderen Versuchen auf Basis der C-bezogenen Ausbeuten berechnet. Die Ausbeuten der einzelnen Produktfraktion werden auf die Summe von Ethan, Propan, Butan und Toluol als kohlenstoffhaltige Edukte bezogen. Die C-Bilanz ergibt eine deutlich größere Abweichung von ca. 7-8% als bei den Untersuchungen für die Modellgase 1-4.

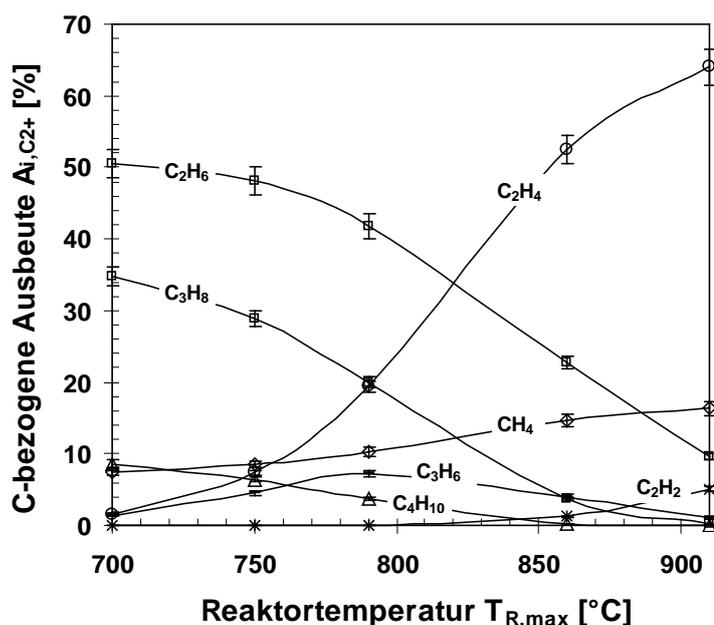


Abbildung 7.19: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des VERENA-Modellgases (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.18, gemessene Ergebnisse)

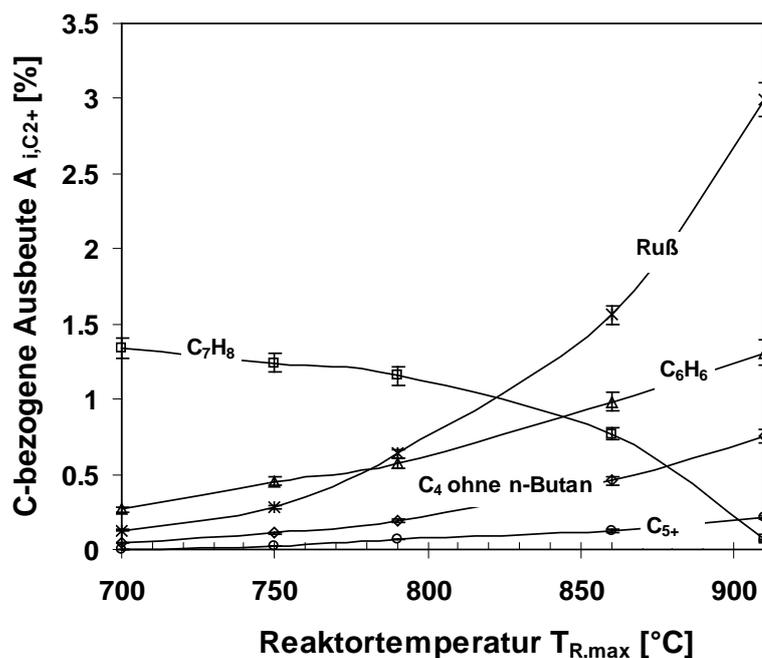


Abbildung 7.20: Produktverteilung bei thermischer Zersetzung des VERENA-Modellgases (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.18, gemessene Ergebnisse)

In Abbildung 7.21 wurde der Umsatz der Kohlenwasserstoffkomponenten Ethan, Propan, Butan und Toluol, des VERENA-Modellgases in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Vergleichend wurden die Ergebnisse aus der Temperaturvariation von Modellgas 1 bis 4 mit aufgetragen. Der Vergleich zeigt, dass der Umsatz von Butan und Propan sich praktisch nicht ändert. Das bedeutet, dass unter den betrachteten Bedingungen die homogene thermische Umsetzung dieser Kohlenwasserstoffe nicht von den anderen signifikant beeinflusst wird. Auffallend ist, dass sich die Umsätze von Ethan aus Modellgas 1 und VERENA-Modellgas deutlich unterscheiden, d. h. beim VERENA-Modellgas ergeben sich deutlich niedrigere Ethanumsätze. Grund dafür ist, dass Ethan zersetzt aber gleichzeitig durch Zersetzung anderer KWST (Propan und Butan) gebildet wird. Im Gegenteil ist ein deutlich größerer Toluol-Umsatz beim VERENA-Modellgas als beim Modellgas 4 zu erkennen. Dies hat jedoch den Grund, dass die durch Zersetzung anderer KWST gebildeten Wasserstoffradikale die Umsetzung von Toluol positiv beeinflussen.

Ferner ist aus dieser Zusammenfassung der Ergebnisse zu beobachten, dass die Reaktivität der Alkane mit zunehmender Kettenlänge steigt, was auch der Theorie entspricht.

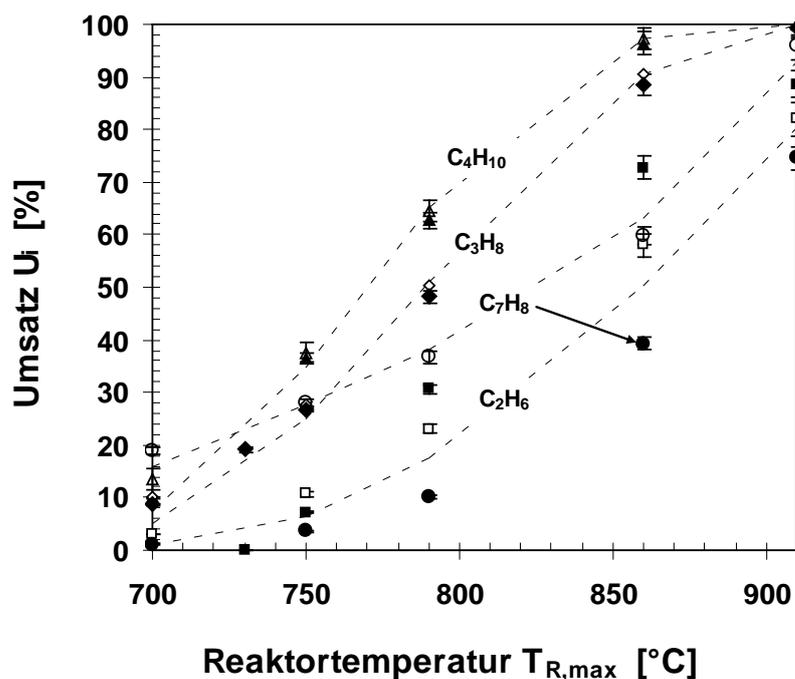


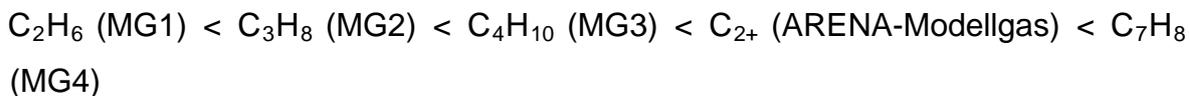
Abbildung 7.21: Umsatzung verschiedener Kohlenwasserstoffe bei thermischer Zersetzung unterschiedlicher Modellgase (gleiche Bedingungen wie Abbildung 7.18, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse für VERENA-Modellgas, gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse für Modellgase 1-4, Kurve: simulierte Ergebnisse für VERENA-Modellgas)

7.1.6 Rußbildung bei den homogenen Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen

Bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen kommt es unausweichlich neben der Bildung gasförmiger und flüssiger Pyrolyseprodukte auch zur Bildung fester kohlenstoffhaltiger Aufbauprodukte. Diese werden in der vorliegenden Arbeit als Ruß bezeichnet. Da sich bereits in der Gasphase gebildeter Ruß sehr wahrscheinlich an der Anodenoberfläche ablagert und somit eine Anodendegradation verursachen kann, wurde dieser bei allen in Kap. 7.1.1-7.1.5 beschriebenen Versuchen massenmäßig erfasst. Die Rußausbeute wurde in von Bajohr [7] beschriebener Weise bestimmt. Jedoch wurden hierbei, wie bereits zuvor in Kap. 4.2.1 erwähnt, die in den Modellgasen enthaltene Permanentgase wie CO , CO_2 und CH_4 nicht in die Berechnung mit einbezogen. Die ermittelten Rußausbeuten wurden in Abbildung 7.22 für alle Modellgase gegenüber der Reaktortemperatur aufgetragen.

Hierbei ist ersichtlich, dass Ruß bei den in der vorliegenden Arbeit eingestellten Reaktionsbedingungen merklich erst ab Temperaturen oberhalb 750 °C entsteht und mit steigender Temperatur sehr schnell zunimmt.

Aus Abbildung 7.22 ist weiterhin festzustellen, dass die Rußbildungsneigung bei den für die vorliegende Arbeit relevanten Kohlenwasserstoffen in der folgenden Reihung von links nach rechts zunimmt:



Ein ähnlicher Befund wurde bereits von Hucknal unter den typischen Pyrolysebedingungen vorgestellt [102]. Bei 910 °C beträgt die Rußausbeute etwa 0,7 % des in Form von Ethan eingesetzten Kohlenstoffs. Hingegen setzen sich ca. 5 % des in Form von Toluol eingesetzten Kohlenstoffs zu Ruß um. Anders als bei den Modellgasen 1 bis 4, wo die Rußausbeute einzelner KWST separat untersucht worden ist, wurde eine auf alle vier KWST bezogene Rußausbeute für das Modellgas bestimmt. Diese ist quasi ein gemittelter Wert und liegt daher höher als der für die Modellgase 1 bis 3 jedoch niedriger als für Modellgas 4.

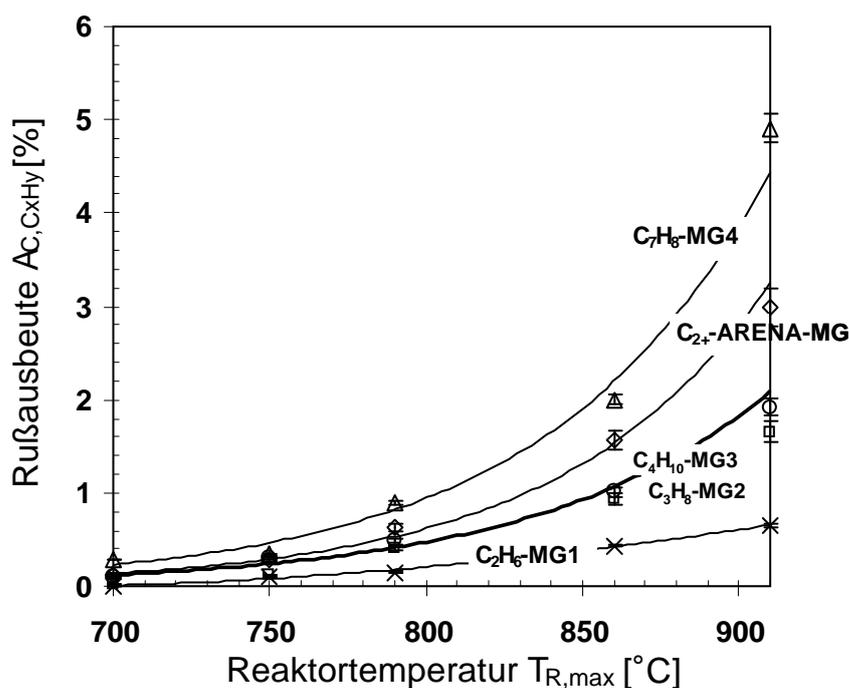


Abbildung 7.22: Temperaturvariation für verschiedene Modellgase (Bedingungen siehe die Versuche für jeweiliges Modellgas, nicht gefüllte Symbole: gemessene Ergebnisse, Kurve: Trendlinie)

7.2 Kohlenstoffhaltige Ablagerungen in der mit Kohlenwasserstoffhaltigem Brenngas betriebenen SOFC

Laut der Gleichgewichtsberechnungen (Abbildung 5.1) sollte es keine Kohlenstoffbildung geben, wenn die SOFC mit dem VERENA-Modellgas im höheren Temperaturbereich zwischen 650°C und 850°C und bei einem ausreichenden Wasserdampfanteil von ca. 10% betrieben wird. Es ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass die Kohlenstoffentstehung während der Dampfreformierung der Kohlenwasserstoffe am Nickel-basierten Katalysator unter den SOFC-Betriebsbedingungen kinetisch kontrolliert ist. Um das diesbezügliche Systemverhalten der SOFC zu überprüfen, wurden experimentelle Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung an einem Einzelzellteststand (Aufbau s. Kap. 4.1.1) mit dem VERENA-Gas und mit verschiedenen Modellgasen (Zusammensetzungen s. Tabelle 4.4) durchgeführt.

Anders als bei den homogenen Gasphasenreaktionen bezieht sich hierbei die Rußausbeute auf alle im Feed eingesetzten Kohlenstoffträger, also auch auf CO und CO₂, da sie entweder zur katalytischen Rußvergasung oder zur katalytischen Rußbildung beitragen können. Die experimentelle Durchführung zur mengenmäßigen Bestimmung der an der Anodenoberfläche abgeschiedenen Feststoffe wurde bereits zuvor in Kap. 4.2.1 beschrieben.

7.2.1 Rußbildung bei der SOFC im Betrieb mit VERENA-Gas

Für die Versuche mit dem VERENA-Gas wurde ein Parameterbereich für die Temperatur zwischen 650°C bis 850°C und für den Wasserdampfanteil zwischen 8,4% bis 25,2% anvisiert (Tabelle 4.2). Allerdings konnten die Versuche unter den ungünstigsten Bedingungen, $T = 650^{\circ}\text{C}$ und $y_{\text{H}_2\text{O}} = 8,4\% - 16,8\%$, wegen starker Kohlenstoffbildung nicht durchgeführt werden.

Tendenziell zeigen die experimentellen Untersuchungen eine ähnliche Abhängigkeit der Rußausbeute von der Betriebstemperatur bzw. vom Wasserdampfanteil wie die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen (s. Abbildung 5.1). D.h., die Rußausbeute wird geringer mit steigender Temperatur bzw. zunehmendem Wasserdampfgehalt. Wird mehr Wasserdampf dem VERENA-Gas beigemischt, sinkt die netto Akkumulation der gebildeten Kohlenstoffe durch die simultan ablaufende Vergasung der primären Kohlenstoffe

mit Wasserdampf (Gl. 3.12). Solange die Nickelkatalysatoroberfläche noch frei ist, wird die Vergasung auch katalysiert.

In dem Betriebsfeld (Temperatur von 650°C bis 850°C und Wasserdampfanteil größer als 10,3%), für das die Thermodynamik keine Kohlenstoffentstehung vorhersagt, bildet sich jedoch immer noch Kohlenstoff. Auffällig ist die starke Auswirkung der Betriebstemperatur bei niedrigen Wasserdampfanteilen. Ein gleicher Effekt ist auch bei der Variation des Wasserdampfanteils bei niedriger Temperatur zu beobachten (Abbildung 7.23). Dies deutet darauf hin, dass im Betriebsbereich niedriger Temperatur und kleiner Wasserzumischrate die Vergasung des primären Ruß durch Wasserdampf viel langsamer ist als dessen Entstehung. Erhöht sich die Temperatur bzw. der Wasserdampfanteil, wird die Vergasung erheblich beschleunigt.

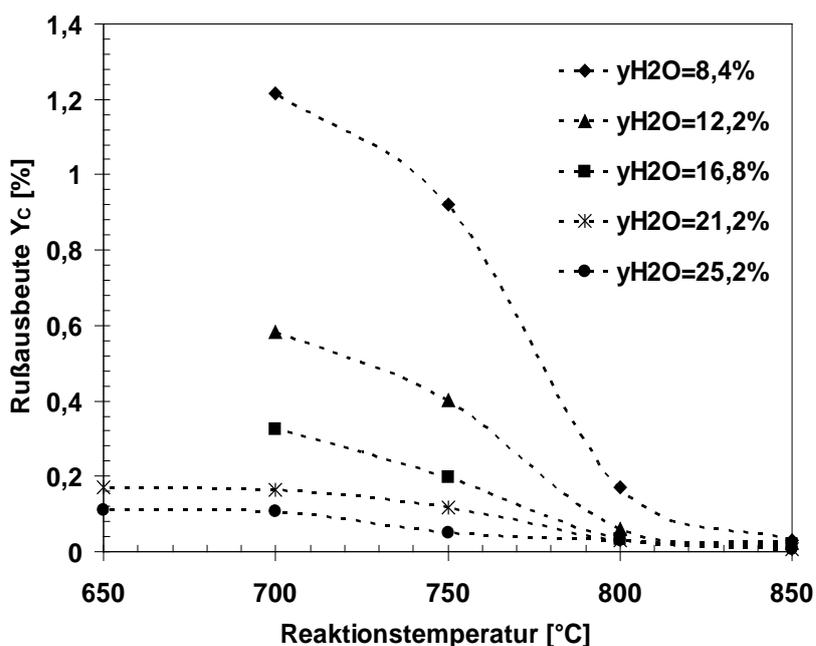


Abbildung 7.23: Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung am Einzelzellteststand im Betrieb mit dem VERENA-Gas (Rohgas aus hydrothormaler Vergasung von Glycerin) bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfanteilen (Gaszusammensetzung s. Abbildung 4.8, Parameter-einstellung s. Tabelle 4.2, $\tau = 35\text{ms}$)

Abbildung 7.24 zeigt, dass die Kohlenstoffablagerung durch Erhöhung des Wasserdampfanteils bis zu 25% sehr stark unterdrückt werden kann. Von 25% bis 35% wird die positive Wirkung des Wasserdampfanteils deutlich schwächer, und über 35% ändert sich die Rußausbeute kaum mehr. Ein absolut kohlenstofffreier

SOFC-Betrieb scheint auf diesem Weg mit dem Rohgas aus hydrothormaler Biomassevergasung nicht erreichbar zu sein, und deswegen ist auf einen Gasreinigungsschritt nicht zu verzichten. Im Vordergrund der Gasreinigung steht die Frage, welche KWST im Vergasungsrohgas für die Rußentstehung in SOFC hauptsächlich verantwortlich sind und deswegen entfernt werden müssen. Dieser Frage wird im nachfolgenden Kapitel nachgegangen.

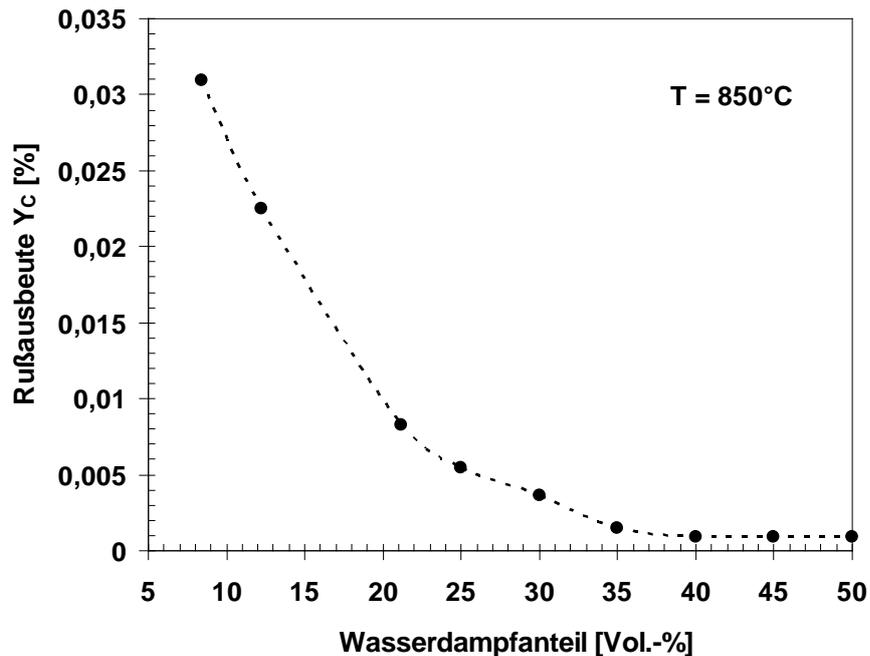


Abbildung 7.24: Untersuchungen zur Minimierung der Kohlenstoffbildung am Einzelzellteststand im Betrieb mit dem VERENA-Gas durch Erhöhung des Wasserdampfanteils (Gaszusammensetzungen s. Abbildung 4.8, Parametereinstellungen s. Tabelle 4.3, $\tau = 35\text{ms}$)

7.2.2 Rußbildung bei der SOFC im Betrieb mit verschiedenen Modellgasen

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

Zur Untersuchung der Kohlenstoffbildung bei interner Reformierung von Ethan an der SOFC wurde vergleichend die Kohlenstoffbildung mit zwei Gasen, Modellgas

1 und einem durch Ersetzen der Ethankomponente durch Stickstoff variierten Modellgas, Modellgas ohne Ethan, untersucht. Beim Modellgas ohne Ethan, sinkt die Rußausbeute deutlich, und ab 700°C wird gar kein Ruß mehr gebildet (Abbildung 7.25). Wie in Kap. 3.4 diskutiert, ist unterhalb ca. 700°C die Boudouard-Reaktion (Gl. 3.13) für die Rußablagerung an der SOFC-Anode verantwortlich (Abbildung A.10). Wird Ethan zugemischt, nimmt die Rußausbeute bei der Temperatur kleiner als 700°C rasch zu. Dies deutet auf das Wirken der katalytischen Zersetzung von Ethan hin. Oberhalb 700°C vergasen Wasserdampf und Kohlendioxid aufgrund ihrer hohen Volumenanteile mit steigender Temperatur den gebildeten primären Ruß immer schneller und deshalb wurde keine Kohlenstoffablagerung an der SOFC entdeckt.

Gleichartige Versuche wurden mit den weiteren Modellgasen durchgeführt. Allerdings konnte wegen fehlender Dosierungseinrichtung am Einzelzellteststand am IWE der Einfluss von Toluol auf die Rußbildung nicht untersucht werden. Deswegen fällt das Modellgas 4 aus dieser Versuchsreihe, und es wurde nur das VERENA-Modellgas ohne Toluol hinsichtlich der Rußbildung untersucht. Die Parametervariationen insgesamt sind in den Tabelle 4.9 - Tabelle 4.11 zusammengestellt.

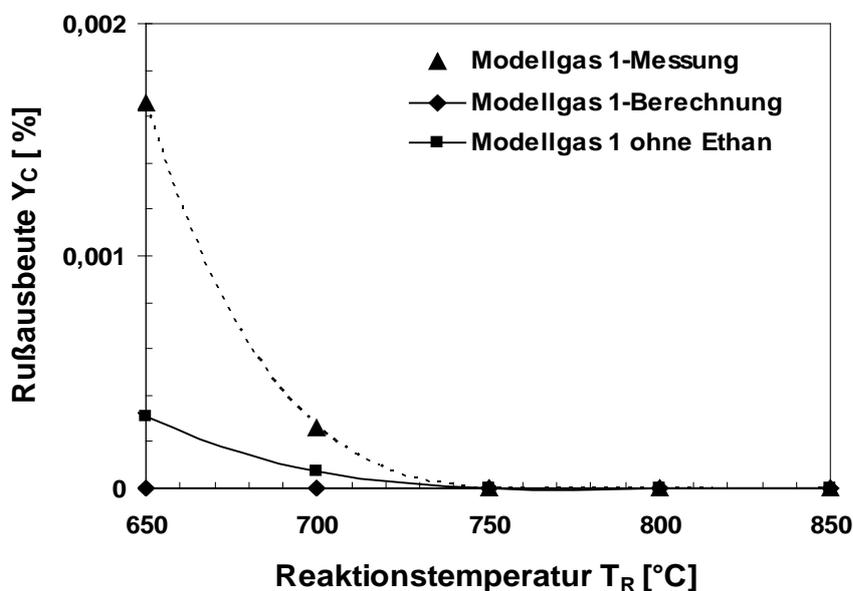


Abbildung 7.25: Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit dem Modellgas 1 bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=1,3$, $C_3H_8=0$, $C_4H_{10}=0$, $C_7H_8=0$, $H_2O=25,2$ Rest: N_2 , $p=1,2$ bar, $\dot{V}_{N,ges} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms).

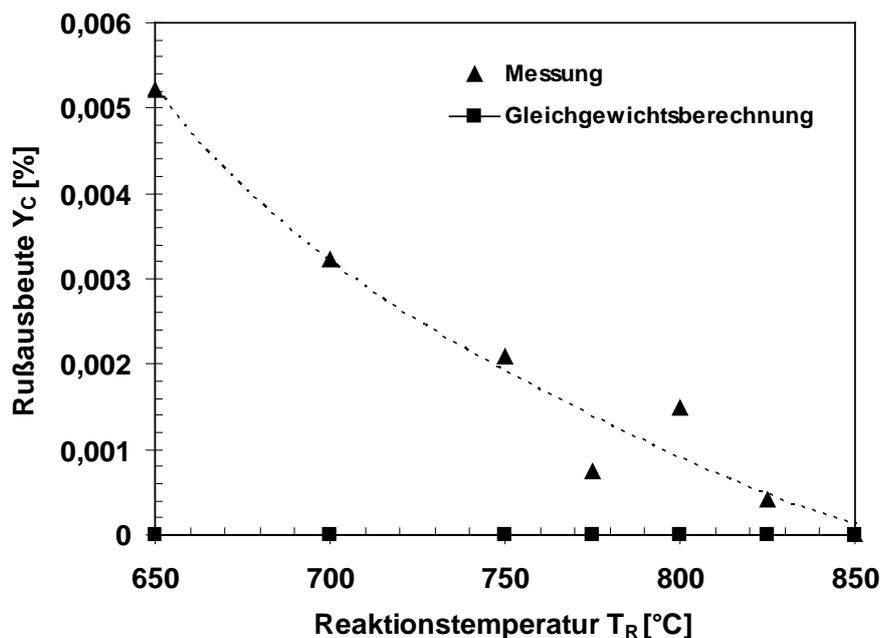


Abbildung 7.26: Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit dem Modellgas 2 bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=0$, $C_3H_8=0,8$, $C_4H_{10}=0$, $C_7H_8=0$, $H_2O=25,2$ Rest: N_2 , $p=1,2$ bar, $V_{\phi_{N,ges}} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms, gepunktete Kurve: Trendlinie).

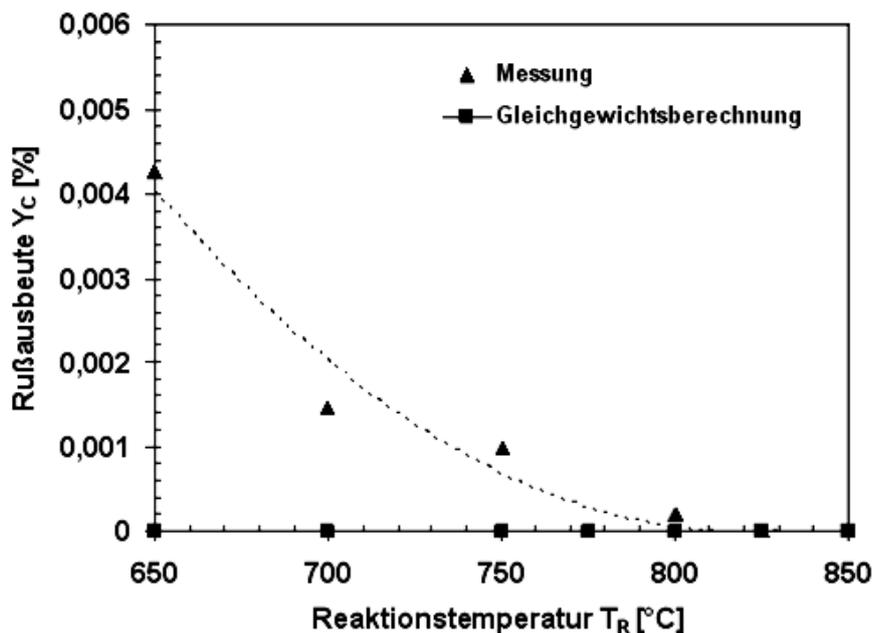


Abbildung 7.27: Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit dem Modellgas 3 bei unterschiedlichen Temperaturen (Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=0$, $C_3H_8=0$, $C_4H_{10}=0,16$, $C_7H_8=0$, $H_2O=25,2$ Rest: N_2 , $p=1,2$ bar, $V_{\phi_{N,ges}} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms, gepunktete Kurve: Trendlinie).

Die mit Modellgas 2 und mit Modellgas 3 erhaltenen Rußausbeuten zeigen eine deutliche quantitative Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht

(Abbildung 7.26 und Abbildung 7.27). Dies deutet noch einmal auf die wichtige Rolle hin, die die Reaktionskinetik spielt, da sich die Rußentstehung unterhalb von 850°C thermodynamisch nicht erklären lässt. Die etwas gleiche Kohlenstoffausbeute bei Modellgas 2 und 3 trotz viel größeren Anteils höherer KWST des Modellgases 2 lässt sich auf die höhere Rußbildungsneigung des Butans zurückführen. Qualitativ ist hingegen der Temperatureinfluss gleich, also nimmt die Rußausbeute mit steigender Temperatur ab, und ab 850°C ist dann keine Kohlenstoffablagerung mehr messbar.

Um einen möglichen Einfluss der gemeinsamen Pyrolyse von Ethan, Propan und Butan auf die Kohlenstoffbildung zu untersuchen, wurden dem Modellgas 1 zusätzlich 0,8mol% Propan und 0,16mol% Butan zugemischt. Auffällig ist bei den in Abbildung 7.28 dargestellten Ergebnissen der mit einem Gas dieser Zusammensetzung, VERENA-Modellgas ohne Toluol, durchgeführten Versuche, dass die Rußausbeute erheblich größer ist als die der Modellgase 1, 2 und 3. Die Zumischung von Propan und Butan hat die Kohlenstoffbildung signifikant verstärkt. Wird das VERENA-Gas (Zusammensetzung siehe Abbildung 4.8) an der Anode der SOFC intern reformiert, steigt die Rußausbeute noch stärker an, obwohl zusätzlich nur noch geringe Menge an Aromaten und C₄₊-KWST (größer als C₄) gegenüber dem VERENA-Modellgas enthalten sind. Es scheint, dass die Kohlenstoffentstehungsvorgänge durch Zusammenwirken verschiedener KWST, insbesondere die Aromaten und die C₄₊-KWST, erheblich beschleunigt werden. Zur Erklärung dieser Messergebnisse könnte der in Kapitel 3.4 beschriebene Mechanismus 3 dienen. Demnach bilden sich aus gecrackten höheren KWST polyaromatische Ringe die zu Rußverbindungen reagieren und sich an der Anodenoberfläche ablagern. Durch weitere Dehydrierung entsteht aus ihnen Graphit. Es entstehen ebenfalls zahlreiche leichte ungesättigte Verbindungen die an der Anodenoberfläche adsorbiert und schließlich zu Kohlenstoff dehydriert werden. Der Anteil an den homogen zersetzbaren KWST ist im VERENA-Gas deutlich höher als bei den anderen Modelgasen, das könnte die deutlich höhere Rußbildungsneigung erklären. Der Anteil an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan bleibt hingegen gleich und ist damit unter diesen Bedingungen nicht für die vermehrte Ablagerung von Kohlenstoff verantwortlich.

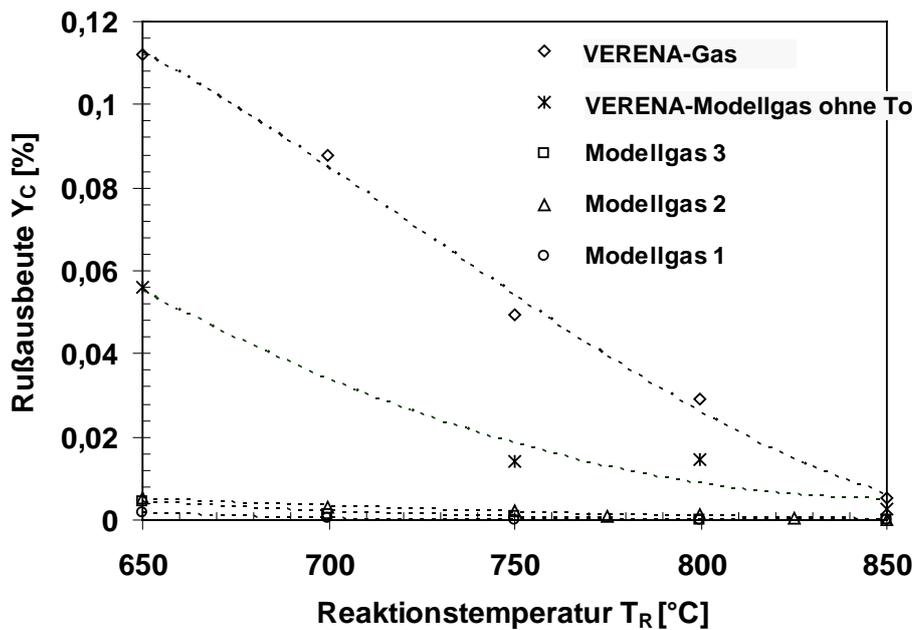


Abbildung 7.28: Vergleich der Kohlenstoffbildung an der SOFC im Betrieb mit unterschiedlichen Modellgasen bei unterschiedlichen Temperaturen (Wasseranteil liegt bei allen Versuchen bei 25,2 mol%, Zusammensetzung jeweiliger Modellgasen s. Tabelle 4.8-Tabelle 4.11, $p=1,2$ bar, $v_{\phi_{N,ges}} = 800$ ml/min, $\tau = 35$ ms, Symbole: gemessene Ergebnisse, gepunktete Kurve: Trendlinie).

7.3 Dampfreformierung von Modellgas 1 am Anodenkatalysator der SOFC

Die hohe Betriebstemperatur einer SOFC, ermöglicht den direkten Einsatz eines kohlenwasserstoffhaltigen Brenngases ohne eine technisch und wirtschaftlich aufwendige Aufbereitung, da die KWST, z. B. Methan, direkt an der Anode zu einem Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-reichen Gas intern reformiert werden können [103]. Allerdings gilt nahezu unumstritten die Tatsache dass sich Ruß an der Anodenoberfläche ablagern und eine Degradation der SOFC verursachen kann, was eine große Herausforderung darstellt, besonders wenn hohe KWST (mehr als zwei C-Atome) am Nickelbasierten Anodenkatalysator reformiert werden und wenig Wasserdampf den KWST zugemischt wird [58], [74], [104]. Wie in Kap. 3.3 zusammengefasst, gibt es zwei strategisch verschiedene Lösungswege, um die Rußablagerung an der SOFC zu minimieren bzw. zu vermeiden. Gegenüber der aufwendigen brennstoffseitigen Aufbereitung scheint der Einsatz eines alternativen Anodenmaterials, welches die Rußbildung an der Anodenoberfläche nicht katalysiert, viel attraktiver zu sein [5], [95],[106] und [107]. Unglücklicherweise zeigt sich die dafür entwickelte Keramik-Anode (Rh/Ni-GDC) bzw. das Kupfer basierte Cermet (Cu-Ce-YSZ) entweder elektronisch weniger leitfähig oder

katalytisch weniger aktiv im Vergleich zum konventionellen Nickel basierten Cermet (Ni-YSZ) [108]. Daher ist z. Z. das Ni/YSZ-Cermet weiterhin das meistens verwendete Anodenmaterial [109][110]. Außerdem ist es mittels der konventionellen keramischen Verarbeitungstechniken (z.B. Foliengießen) günstig herzustellen [111].

In der Literatur zur Untersuchung interner Dampfreformierung kohlenwasserstoffhaltiges Brenngases wurde üblicherweise Methan als Modellkohlenwasserstoff verwendet [113][114][115]. Eine intrinsische Kinetik der Dampfreformierung von Methan, begleitet von der Wasser-Gas-Shift (WGS) - Reaktion, an einem Ni/MgAl₂O₄ Katalysator wurde von Xu et al. vorgestellt [113]. Timmermann et al. veröffentlichten eine Kinetik, welche sowohl für die Dampfreformierung als auch für die Methanisierung gilt [115]. Ganz wenige Forschungsarbeiten gibt es bislang, in denen die Dampfreformierung hoher KWST am Ni/YSZ-Katalysator untersucht wurde. Rostrup-Nielsen schlug eine Kinetik vor mit einem Reaktionsexponent von 0,54 bezogen auf Ethan und einer Aktivierungsenergie von 76 kJ mol⁻¹ an einem Ni/MgO-Katalysator [116]. Bhatta und Dixon [117][118] fanden einen Reaktionsexponent von Null bezogen auf n-Butan und von eins bezogen auf Wasserdampf an einem Ni/γ-Al₂O₃-Katalysator und eine Aktivierungsenergie von 54 kJ mol⁻¹. Wang und Gorte [119] fanden eine Aktivierungsenergie von 64 kJ mol⁻¹ für die die Dampfreformierung von Ethan an einem Pd/Ceria-Katalysator, aber keine Reaktionsordnung wurde angegeben. Im Vergleich zur obigen globalen Reaktionskinetik entwickelten Schädel et al. [120] einen detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Dampfreformierung von Methan, Ethan, Propan, Butan und Erdgas an einem Rhodium-basierten Katalysator.

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Rohgas aus der hydrothermalen Biomassvergasung weist viel kleinere Konzentration an hohen KWST auf, was zur Minimierung der Rußbildung am Ni/YSZ-Katalysator führen sollte. Darüber hinaus wurden die Betriebsbedingungen, d. h. die Betriebstemperatur und der Wasserdampfanteil, so weit optimiert, dass eine nahezu stabile Dampfreformierung möglich ist. Um die interne Dampfreformierung des eingesetzten Rohgases an der Anodenoberfläche zu verstehen, wurde sie für das Modellgas 1 an einer Laboranlage (Aufbau s. Kap. 4.1.2) systematisch untersucht. Ethan ist der Vertreter hoher KWST im Modellgas 1 (Zusammensetzung s. Tabelle

7.2.). Das zerkleinerte Ni/YSZ-Anodensubstrat der anodengestützten SOFC (ASC) wurde als Katalysator eingesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde von 650°C bis 730°C und der Wasserdampfanteil von ca. 25 Vol.-% bis ca. 48 Vol.-% variiert, damit weder homogene Gasphasenreaktionen im Reaktorrohr vor dem Katalysator noch Rußablagerung am Katalysator stattfinden sollen (Versuchsbedingungen s. Tabelle 4.12-Tabelle 4.15). Allerdings ist zu beachten, dass der hohe Wasserdampfanteil evtl. den reduzierten Nickelkatalysator re-oxidieren kann. Dieser Effekt ist jedoch im Fall der vorliegenden Arbeit nicht zu erwarten, da das Einsatzgas, Modellgas 1, auch einen hohen Volumenanteil an Wasserstoff hat.

7.3.1 Voruntersuchungen zum inneren und äußeren Stofftransport

Die Vorversuche wurden durchgeführt, um den Einfluss des inneren bzw. äußeren Stofftransports auf die Ethan-Reformierung zu untersuchen.

Zunächst wurden vier verschiedene Kornfraktionen, 75-125 µm, 125-160 µm, 160-200 µm, und 200-250 µm, des verwendeten Ni/YSZ-Katalysators getestet unter den in Anhang A.4 (Tabelle A.5) aufgelisteten Bedingungen. Der Einfluss der Partikelgröße des Katalysators auf den Ethan-Umsatz ist in Abbildung 7.29a gezeigt. Für Katalysatorpartikeln kleiner als 125-160 µm gibt es nur eine kaum merkliche Änderung am Ethan-Umsatz. Dies deutet darauf hin, dass limitierte Porendiffusion in einem Bereich der Korngröße kleiner als 125-160 µm nicht zu erwarten ist.

Der Effekt der Porendiffusion kann außerdem nach Wagner, Weisz und Wheeler theoretisch abgeschätzt werden. Dafür wird eine dimensionlose Zahl, der s. g. Wagner-Weisz-Wheeler Modul M_w , welche sich ausschließlich aus messbaren Größen ableiten lässt, eingeführt [121]. Der Wagner-Weisz-Wheeler Modul M_w für eine irreversible Reaktion n-ter Ordnung kann wie folgt formuliert werden.

$$M_w = M_T^2 \eta = L^2 \cdot \frac{(n+1)r_{i,V,obs}}{2D_{i,eff} C_{i,0}} \quad (\text{Gl. 7.4})$$

wobei M_T den Thiele Modul, η den Porennutzungsgrad, L die charakteristische Länge der Katalysatorpartikel, $r_{i,V,obs}$ die gemessene Reaktionsrate bezogen auf das Volume der gesamten Katalysatorpartikeln, und $C_{i,0}$ die Eingangskonzentration der Gaskomponente i darstellt.

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{i,eff}$ eines Gases in den Poren der Katalysatorpartikeln kann nach Gleichung 7.5 berechnet werden,

$$\frac{1}{D_{i,eff}} = \frac{1}{D_{i,M}} + \frac{1}{D_{i,Kn}} \cdot \frac{\tau_{cat}}{\varepsilon_{cat}} \quad (\text{Gl. 7.5})$$

wobei $D_{i,M}$ den molekularen Diffusionskoeffizient der Gaskomponent i im Gasgemisch, $D_{i,Kn}$ den Knudsen-Diffusionskoeffizient der Gaskomponent i , ε die Porosität und τ die Tortuosität der Katalysatorpartikeln bezeichnet.

Der Wagner-Weisz-Wheeler Modul M_w wurde für verschiedene Partikelgrößen bei der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. bei $T = 730^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = p_{\text{C}_2\text{H}_6,0} = 0.03 \text{ bar}$) nach Gl. 7.4 berechnet und in Abbildung 7.29b dargestellt. Liegt der Wagner-Weisz-Wheeler Modul M_w unterhalb 0,15, d. h. in dieser Anwendung der Katalysatorpartikeldurchmesser $d_p < 120 \mu\text{m}$, ist der Einfluss der Porendiffusion vernachlässigbar. Weitere ausführliche Informationen über die Berechnung und ihre Auswertung sind dem Anhang A.4 zu entnehmen.

Tabelle 7.2: Die Zusammensetzung des Modellgases 1 in mol %

N ₂	H ₂ ^{a)}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆ ^{a)}	H ₂ O ^{a)}	Sum.
1,2	29,1	3,7	11,9	4,8	1,3	48,0	100

a) Der Stoffmengenanteil von H₂, H₂O, and C₂H₆ wurde variiert zur Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter der Ethandampfreformierung.

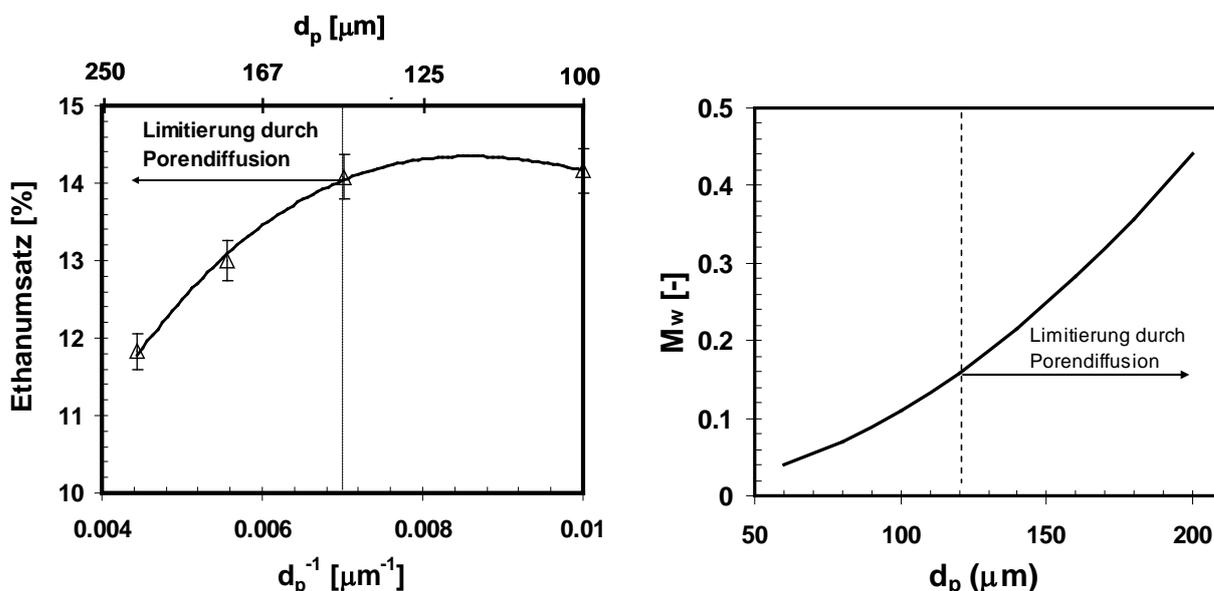


Abbildung 7.29: Einfluss der Partikelgröße auf Ethanumsatz (a) und Weiszmodul (b) ($p_{\text{ges}} = 1,54 \text{ bar}$, $T = 730^\circ\text{C}$, $V_{\text{N,ges}} = 450 \text{ ml/min}$, Gaszusammensetzung s. Tabelle 7.2).

Neben der Porendiffusion wurde die Filmdiffusion ebenfalls hinsichtlich ihres Einflusses auf die Ethan-Umsetzung untersucht. Hierbei wurde der Volumenstrom vom Modellgas 1 von 200 bis 500 ml/min variiert, während die modifizierte Verweilzeit, die Reaktionstemperatur und der Reaktordruck konstant blieben (Tab. 2, Anhang A.4). Wenn der Volumenstrom des Modellgases 1 unter 350 ml/min liegt, nimmt der Ethan-Umsatz mit steigendem Gasvolumenstrom zu. Dies deutet darauf hin, dass der Stofftransport an der Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Gasphase die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Hingegen bleibt der Ethan-Umsatz immer konstant obwohl der Gasvolumenstrom von 350 ml/min auf 500 ml/min steigt. Dies bedeutet dass der äußere Stofftransport in diesem Volumenstrombereich keine Rolle spielt (Abbildung 7.30a).

Ähnlich wie bei der Porendiffusion kann der Einfluss der Filmdiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit theoretisch abgeschätzt werden. Dafür gibt es eine andere dimensionslose Zahl, welche sich wiederum aus dem Produkt zweier dimensionlosen Zahlen, der zweiten Damköhler-Zahl Da_{II} und dem effektiven Faktor η , ergibt und nach Gl. 7.6 berechnet werden kann [122].

$$Da_{II} \eta = \frac{r_{i,V,obs}}{k_g C_{i,0}} \cdot \frac{V_{cat}}{S_{cat}} \quad (\text{Gl. 7.6})$$

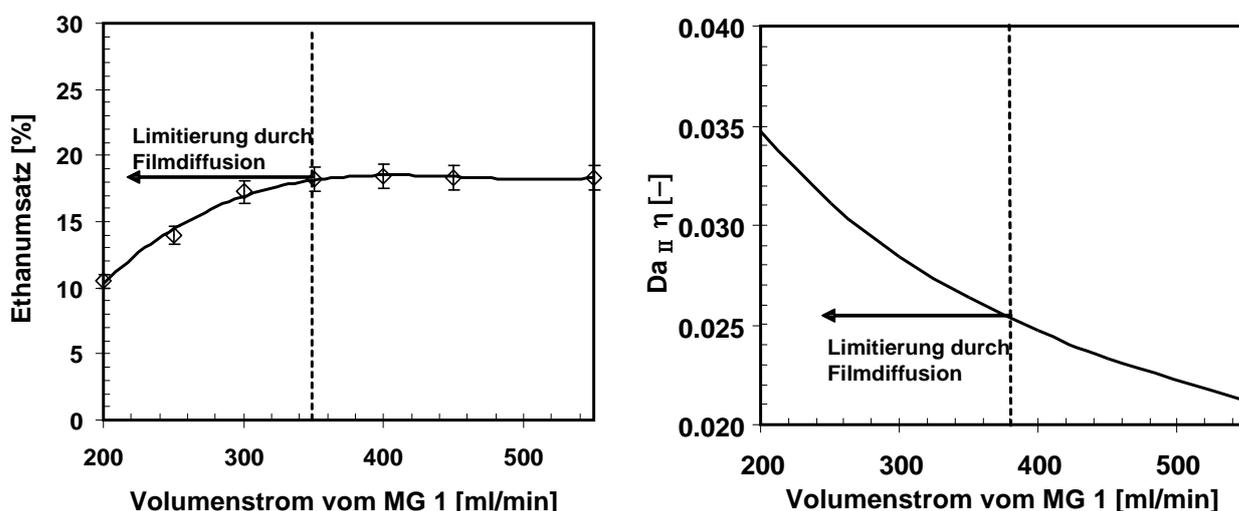


Abbildung 7.30: Einfluss der Filmdiffusion auf Ethanumsatz (a) und die dimensionlose Zahl $Da_{II} \eta$ (b) ($p_{ges} = 1,54$ bar, $T=730^{\circ}\text{C}$, $\tau_{mod.} = 8,4$ gs/l, Gaszusammensetzung s. Tabelle 7.2).

Der globale Stofftransportkoeffizient k_g in einem Schüttbett wird für einen niedrigen Gasvolumenstrom nach Gl. 7.7 kalkuliert [123],

$$Sh = \frac{k_g d_p}{D_{i,M}} = 0,91 \Psi Re^{0,49} Sc^{1/3} \quad (0,01 < Re < 50) \quad (\text{Gl. 7.7})$$

wobei S_{cat} die äußere Oberfläche der Katalysatorpartikeln, V_{cat} das gesamte Volumen der Katalysatorpartikeln, d_p der Partickeldurchmesser, Ψ der Formfaktor der Katalysatorpartikel, Sh die Sherwood-Zahl, Re die Reynolds-Zahl und Sc die Schmidt-Zahl ist.

Die Da_{II} η -Zahl wurde für unterschiedliche Gasvolumenströme abgeschätzt und in Abbildung 7.30b aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass der Widerstand des äußeren Stofftransports vernachlässigt werden kann wenn $Da_{II} \eta < 0.025$ ist (weitere Details s. Anhang A.4) [122].

Nach diesen Voruntersuchungen wurde bei der experimentellen Bestimmung kinetischer Parameter der Dampfreformierung von Ethan am Ni/YSZ-Katalysator der Gasvolumenstrom immer oberhalb 350 ml/min gehalten und der Katalysator mit der Kornfraktion zwischen 75 und 125 μm eingesetzt.

7.3.2 Bestimmung kinetischer Parameter der Dampfreformierung von Ethan

Es gibt mehrere Reaktionen, die unter den betrachteten Bedingungen in der vorliegenden Arbeit parallel oder konsekutiv stattfinden können. Darunter sind die Dampfreformierung von Ethan und Methan zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid nach Gl. 7.8 und Gl. 7.9:



und die WGS-Reaktion nach Gl. 7.10:



Allerdings wurde lediglich die Ethanreformierung betrachtet, um die Komplexität niedrig zu halten. Das heißt, dass der Einfluss von CO, CO₂ und CH₄ auf die Ethanumsetzung hierbei nicht berücksichtigt wurde. Außerdem wurde die Dampfreformierung von Ethan als irreversible betrachtet, da ihr Gleichgewichtskoeffizient K_p bei 650°C ca. $9 \cdot 10^4$ beträgt.

Zur formalkinetischen Beschreibung der Dampfreformierung von Ethan wurde ein Potenzansatz für die auf die gesamte Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit gewählt:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6, m} = -\frac{dn_{\text{C}_2\text{H}_6}}{m_{cat} dt} = k_m p_{\text{C}_2\text{H}_6}^n p_{\text{H}_2\text{O}}^m p_{\text{H}_2}^s \quad (\text{Gl. 7.11})$$

wobei k_m der katalysatormassenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient ist, $p_{C_2H_6}$, p_{H_2O} und p_{H_2} die Partialdrücke von Ethan, Wasserdampf und Wasserstoff sind, und n , m und s die Reaktionsexponenten bezogen auf Ethan, Wasserdampf und Wasserstoff. Der Einfluss des Partialdrucks von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid ist laut Rostrup-Nielsen insignifikant [116] und wurde daher in diesem Ansatz nicht mitberücksichtigt. Der einfache formalkinetische Potenzansatz beschreibt allerdings nur die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethanreformierung. Er spiegelt nicht das eigentliche Reaktionsgeschehen wider.

Die Versuchsdurchführung erfolgt durch die separate Variation des Partialdrucks von Ethan, Wasserdampf und Wasserstoff und der Gasverweilzeit bei verschiedenen Temperaturen und die gleichzeitige Messung des Ethan-Umsatzes. Die ausführlichen Parametervariationen befinden sich in den zuvor vorgestellten Tabellen (Tabelle 4.12 bis Tabelle 4.15).

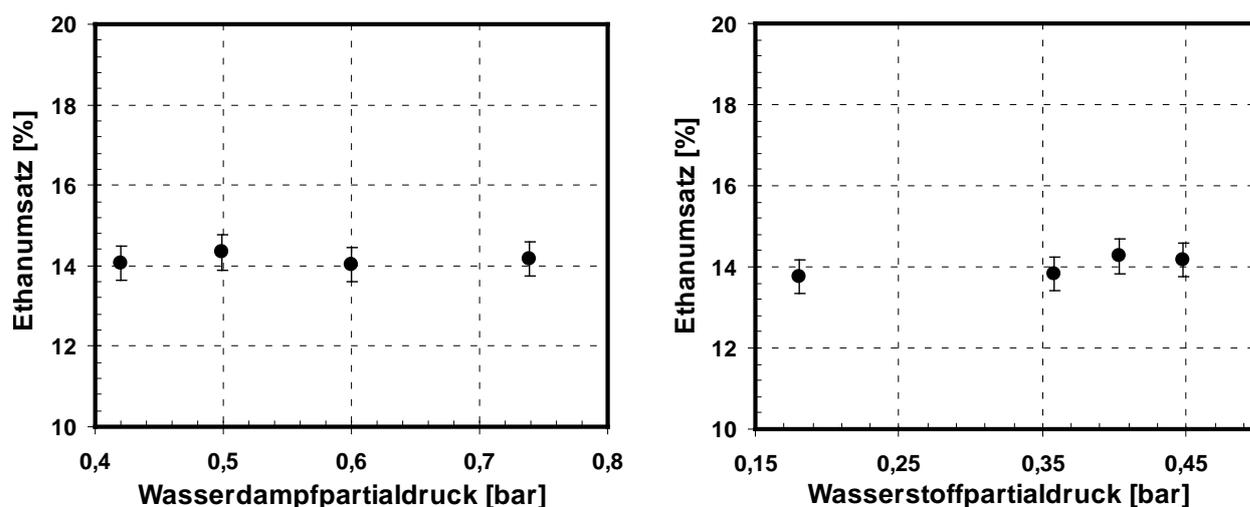


Abbildung 7.31: Einfluss des Wasserdampf-(a) bzw. Wasserstoffpartialdrucks (b) auf den Ethanumsatz ($T=730^{\circ}\text{C}$, $p=1,54\text{bar}$, $\tau_{\text{mod.}}=6,5\text{ g s/l}$, $m_{\text{cat}}=95\text{mg}$, $p_{H_2}=0,45\text{bar}$, $p_{CO_2}=0,18\text{bar}$, $p_{CO}=0,06\text{bar}$, $p_{CH_4}=0,07\text{bar}$, $p_{C_2H_6}=0,02\text{bar}$, $p_{H_2O}=0,42\text{-}0,74\text{bar}$, Rest: N_2).

In der ersten Versuchsreihe wurde lediglich der Wasserdampfpartialdruck von 0,42 bis 0,74 bar variiert, während der Partialdruck aller anderen Komponenten konstant blieb. Abbildung 7.31a zeigt, dass es aufgrund eines großen Überschusses an Wasserdampf keine signifikante Änderung des Ethanumsatzes mit variierendem Wasserdampfpartialdruck gibt. Für den Wasserdampf resultiert daraus ein Reaktionsexponent von Null. Auch für den Wasserstoffpartialdruck ergibt sich aus Abbildung 7.31b eine Reaktionsteilordnung von Null.

Zur Bestimmung der auf Ethan bezogenen Reaktionsordnung wurde die modifizierte Gasverweilzeit bei unterschiedlichen Ethanpartialdrücken variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.32 abzulesen. Wie erwartet nimmt der Ethanumsatz zu, wenn die modifizierte Gasverweilzeit bzw. der Ethanpartialdruck steigt.

Im Folgenden wurde eine differentielle Auswertung (Methode der Anfangsgeschwindigkeit) durchgeführt, um die Reaktionsordnung bezüglich Ethan aus den gemessenen Ethanumsätzen des integral betriebenen Laborreaktors zu berechnen. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wurde ein Plug-flow-reactor (PFR) Modell aufgestellt mit folgenden Annahmen.

- 1) Axiale Diffusion ist vernachlässigbar aufgrund ausreichend hoher Bodenstein-Zahl ($Bo \geq 100$)
- 2) Kein radialer Temperatur- und Konzentrationsgradient
- 3) Stationärer Zustand, alle Gaskomponenten verhalten sich wie ideale Gase
- 4) vernachlässigbarer Temperaturunterschied innerhalb der Katalysatorschüttung
- 5) vernachlässigbare Volumenänderungen durch chemische Reaktionen wegen niedriger Konzentration und Umsetzung von Ethan

Mit obigen Annahmen vereinfacht sich die Massenbilanz von Ethan zu folgendem Form:

$$\frac{dp_{C_2H_6}}{d\tau_{mod}} = -RT r_{C_2H_6,m} \quad (\text{Gl. 7.12})$$

Die modifizierte Verweilzeit ist definiert mit Gl. 7.13:

$$\tau_{mod} = \frac{m_{cat}}{V \Phi} \quad (\text{Gl. 7.13})$$

wobei m_{cat} die gesamte Masse des Katalysators und $V \Phi$ der Volumenstrom des Modellgases 1 sind.

Der Ethanumsatz ist definiert nach Gl.7.14:

$$U_{C_2H_6} = \frac{{}^n \Phi_{C_2H_6,0} - {}^n \Phi_{C_2H_6}}{{}^n \Phi_{C_2H_6,0}} = \frac{P_{C_2H_6,0} - P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_6,0}} \quad (\text{Gl. 7.14})$$

Wird der Ethanumsatz (Gl.7.14) und die Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 7.11) in die Massenbilanz (Gl. 7.12) eingesetzt, lässt sich die Umsatzgeschwindigkeit als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, des Partialdruckes von Ethan, Wasserdampf und Wasserstoff ausdrücken:

$$\frac{dU_{C_2H_6}}{d\tau_{mod}} = RT k_m(T) p_{C_2H_6,0}^{-1} p_{C_2H_6}^n p_{H_2O}^m p_{H_2}^s \quad (\text{Gl. 7.15})$$

Durch Logarithmieren dieser Gleichung und unter Beachtung der Anfangsbedingungen $p_{C_2H_6} = p_{C_2H_6,0}$, $p_{H_2O} = p_{H_2O,0}$ und $p_{H_2} = p_{H_2,0}$ erhält man die sogenannte Anfangsumsatzgeschwindigkeit:

$$\ln \left(\frac{dU_{C_2H_6}}{d\tau_{mod}} * (g \text{ s l}^{-1}) \right) \Bigg|_{U_{C_2H_6} \rightarrow 0} = \ln(RT k_m(T) * (g \text{ s l}^{-1} \text{ bar}^{m+n+s-1})) + (n-1) \ln(p_{C_2H_6,0} * \text{bar}^{-1}) + m \ln(p_{H_2O,0} * \text{bar}^{-1}) + s \ln(p_{H_2,0} * \text{bar}^{-1}) \quad (\text{Gl. 7.16})$$

In Abbildung 7.32a sind der Ethanumsatz gegenüber der modifizierten Verweilzeit bei drei verschiedenen Ethaneingangspartialdrücken bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen aufgetragen. Trägt man die mittels einer graphischen Methode ermittelte Anfangsumsatzgeschwindigkeit in der Abhängigkeit vom Ethaneingangspartialdruck im doppeltlogarithmischen Maßstab auf (Abbildung 7.32b), erhält man nach Gl. 7.16 eine Regressionsgrade mit der Steigung (n-1), wobei n die zubesummende Reaktionsordnung bezüglich des Ethanpartialdruckes ist. Diese beträgt 1,58.

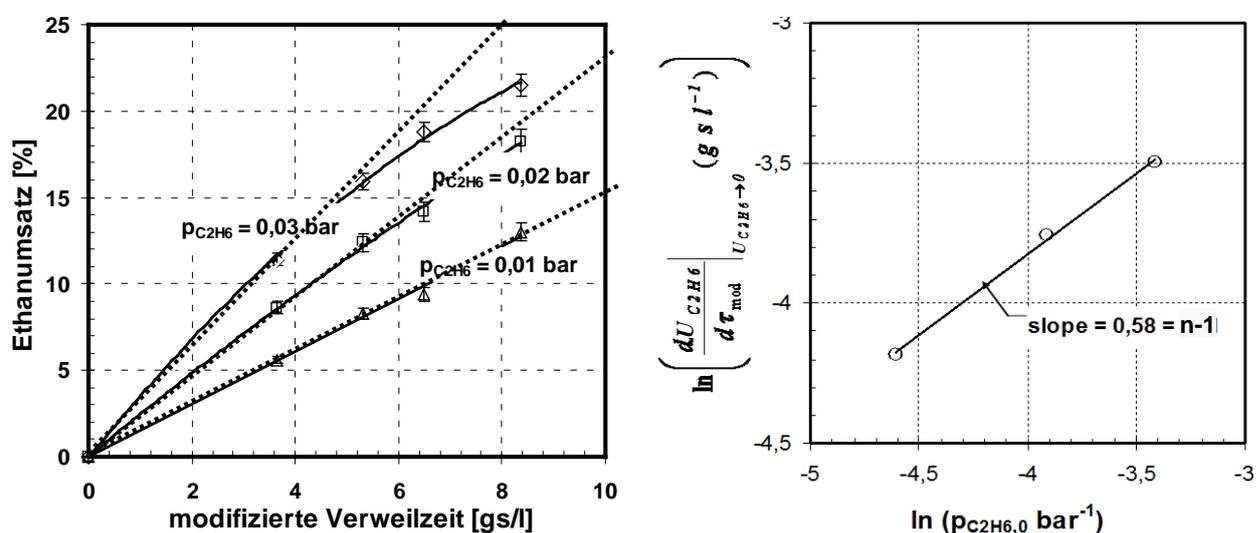


Abbildung 7.32: Einfluss des Ethanpartialdrucks auf den Ethanumsatz (a) und Bestimmung von n (b) ($T=730^{\circ}\text{C}$, $p=1,54\text{bar}$, $\tau_{mod}=3,7-8,4 \text{ gs/l}$, $m_{cat}=95\text{mg}$, $p_{H_2}=0,45\text{bar}$, $p_{CO_2}=0,18\text{bar}$, $p_{CO}=0,06\text{bar}$, $p_{CH_4}=0,07\text{bar}$, $p_{C_2H_6}=0,01-0,03\text{bar}$, $p_{H_2O}=0,74\text{bar}$, Rest: N_2).

Um die Aktivierungsenergie E_A und den Häufigkeitsfaktor k_0 zu bestimmen, wurde die modifizierte Verweilzeit bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zwischen 650°C und 730°C variiert. Im Gegensatz zur Bestimmung der Reaktionsordnung

wurde bei der Auswertung eine Integralmethode verwendet, um die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffiziente der Ethandampfreformierung zu ermitteln. Demnach erhält man durch Integration der Gl. (7.15) die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffiziente als Funktion des integral gemessenen Ethanumsatzes:

$$k_m(T) = (RT)^{1-n} \cdot \frac{P_{C_2H_6,0}^{1-n}}{\tau_{mod}} \cdot \int_0^{U_{C_2H_6}} \frac{dU_{C_2H_6}}{(1-U_{C_2H_6})^n} = (RT)^{1-n} \cdot \frac{P_{C_2H_6,0}^{1-n}}{\tau_{mod}} \cdot \frac{1}{n-1} [(1-U_{C_2H_6})^{1-n} - 1] \quad (\text{Gl. 7.17})$$

Die Herleitung dieser Gleichung ist in der Literatur [101] auf Seite 159 ausführlich beschrieben. Mit Gl. 7.17 lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffiziente bei verschiedenen Reaktionsbedingungen, d.h. Temperaturen und Verweilzeiten, berechnen. Wird der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient gegen die Reaktionstemperatur in Arrhenius-Form aufgetragen, erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_A und aus deren Achsenabschnitt der Häufigkeitsfaktor k_0 bestimmt werden (Abbildung 7.33b).

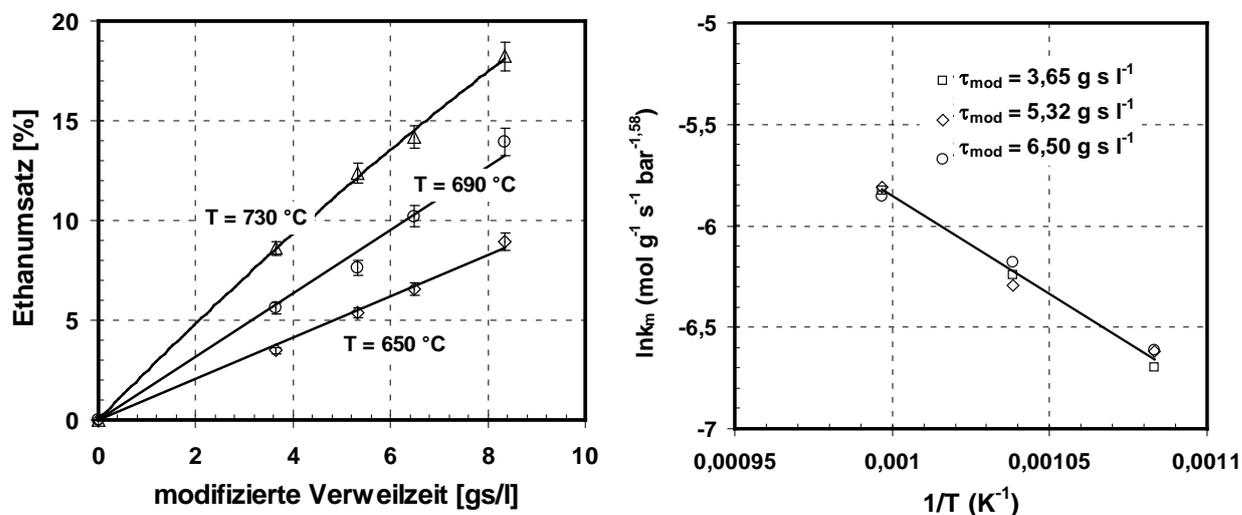


Abbildung 7.33: Einfluss der Temperatur auf Ethanumsatz (a) und Bestimmung von k_0 und E_A (b)

($p_{ges} = 1,54 \text{ bar}$, $T=650-730^\circ\text{C}$, $\tau_{mod.} = 3,7-8,4 \text{ gs/l}$, $p_{H_2}=0,45\text{bar}$, $p_{CO_2}=0,18\text{bar}$, $p_{CO}=0,06\text{bar}$, $p_{CH_4}=0,07\text{bar}$, $p_{C_2H_6}=0,02\text{bar}$, $p_{H_2O}=0,74\text{bar}$, Rest: N_2).

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten reaktionkinetischen Parameter der Ethandampfreformierung sind in Tabelle 7.3 mit in der Literatur veröffentlichten Daten verglichen. Die Werte für die Aktivierungsenergie stimmen sehr gut miteinander überein, nämlich 76 kJ/mol für die Dampfreformierung von Ethan am Ni/MgO-Katalysator und 80.6 kJ/mol für die Dampfreformierung von Ethan am

Ni/ZrO₂-Katalysator. Die Abbildung 7.34 zeigt zusätzlich, dass die aus eigenen Messungen ermittelte Aktivierungsenergie der Ethandampfreformierung tendenziell gut in die dargestellte Reihe passt. Jedoch ist die in der vorliegenden Arbeit gefundene Reaktionsordnung bezüglich Ethan viel höher als die, die von Rostrup-Nielsen et al. mit $n = 0,54$ für die Dampfreformierung von Ethan am Ni/MgO-Katalysator bestimmt wurde [116]. Für die Dampfreformierung von Ethan am Ni/ZrO₂-Katalysator wurde dort keine Angabe zur Reaktionsordnung gemacht.

Tabelle 7.3: Die reaktionskinetischen Parameter der Ethandampfreformierung am Ni-basierten Katalysator (Vergleich eigener Messung mit den aus der Literatur)

T (°C)	k_0 (mol g ⁻¹ s ⁻¹ bar ^{-(n+m+s)})	E_A (kJ mol ⁻¹) 1)	n	m	s	x_{Ni} (%)	d_p (µm)	Katalysator
650-730	46,3	80,5	1,58	0	0	37	75-125	Ni/YSZ
450-550	46,4	76,0	0,54	-0,33	0,2	24	140-300	Ni/MgO ^[116]
450-550	---	80,6	---	---	---	16	---	Ni/ZrO ₂ ^[116]

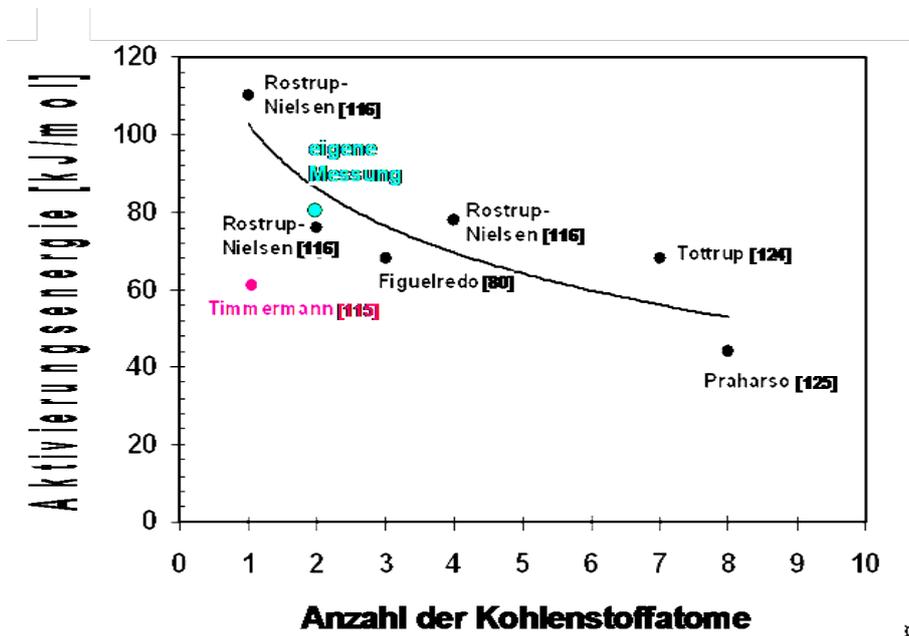


Abbildung 7.34: Zusammenstellung der Aktivierungsenergie der Dampfreformierung verschiedener Alkane am Ni-basierten Katalysator in Abhängigkeit von der C-Zahl)

8 Zusammenfassung

Die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC ermöglicht aufgrund ihrer hohen Toleranz gegen CO und weil die höheren Kohlenwasserstoffe prinzipiell intern reformiert werden können ein breites und flexibles Einsatzspektrum verschiedener Brennstoffe, z. B. Erdgas, LPG, Vergasungsrohgas, Biogas und flüssige Kraftstoffe. Generell zeigt sich jedoch, dass sich in Brennstoffzellen, die mit Kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen betrieben werden, Kohlenstoff ablagern kann. Es scheint daher im Allgemein eine vorgeschaltete aufwendige Gaskonditionierung unverzichtbar zu sein, um die SOFCs mit einem mit KWST beladenen Produktgas stabil betreiben zu können. Um die Möglichkeit, die Gaskonditionierung durch die Erhöhung der Brenngasqualität drastisch zu reduzieren oder sogar auf sie verzichten zu können, zu überprüfen, wurde in dieser Arbeit ein Rohgas aus der hydrothermalen Vergasung, welches nahezu schwefel- und partikelfrei ist und statt Teer lediglich die leichten und höheren Kohlenwasserstoffe bis C₈ enthält, in der SOFC eingesetzt. Darüber hinaus wurden die homogenen Gasphasenreaktionen und die heterogenen Dampfreformierungen einzelner Kohlenwasserstoffe in den Anodengaskanälen bzw. an der Anodenoberfläche systematisch untersucht, um die chemischen Prozesse in der kohlenwasserstoffbetriebenen SOFC besser zu verstehen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse können auf den SOFC-Betrieb mit anderen kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen übertragen werden.

Zur Überprüfung der Möglichkeit eines direkten Einsatzes des Rohgases aus der hydrothermalen Biomassvergasung in einer SOFC zur Stromerzeugung wurden Untersuchungen zur Kohlenstoffbildung mit dem VERENA-Gas (Zusammensetzung siehe Abbildung 4.8), welches aus der hydrothermalen Vergasung von Glycerin am KIT zur Verfügung gestellt wurde, an einem Einzelzellteststand durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass ein stabiler Betrieb ohne Kohlenstoffablagerung mit diesem Brenngas unter typischen SOFC Betriebsbedingungen, Temperatur von 650 bis 850°C und Wasseranteil von 8 bis 25 mol%, nicht möglich ist. Abgeleitet aus diesem Ergebnis scheint eine Gasaufbereitung vor der SOFC notwendig zu sein.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und wegen einer klareren Zuordnung von Ursachen auf Auswirkungen wird ein VERENA-Modellgas, das hinsichtlich seiner

Zusammensetzung dem VERENA-Gas ähneln soll, hergestellt. Des Weiteren, um das Verhalten einzelner Kohlenwasserstoffe separat betrachten zu können, werden ausgehend vom VERENA-Modellgas, die Modellgase 1-4 hergestellt (Tabelle 4.4). Mit unterschiedlichen Modellgasen wurden die thermische Zersetzung bzw. die katalytische Dampfreformierung einzelner Kohlenwasserstoffkomponenten und ihr Einfluss auf die Kohlenstoffbildung an einem Laborrohrreaktor bzw. an einem Einzelzellstand systematisch untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Modellgase haben gezeigt, dass die im Rohgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe wie z. B. Ethan, Propan, n-Butan und Toluol homogen umgesetzt werden können, wenn die Temperatur in der Gaszuleitung bzw. im Anodengaskanal über 600°C liegt. Die Reaktivität der Alkane steigt mit zunehmender Kettenlänge. Im betrachteten Temperaturbereich von 610°C bis zu 910°C wird Methan thermisch kaum zersetzt, während die thermische Spaltung von Butan schon ab 610°C stattfindet. Methan, Wasserstoff und die ungesättigten Olefine, wie z.B. Acetylen, Ethen und Propen, sind hierbei die Hauptprodukte. Des Weiteren werden bei einer Temperatur von etwa 850°C und einer Verweilzeit von weniger als 1 Sekunde fast 100% n-Butan und 90% Propan hauptsächlich zu Ethen und Propen homogen umgesetzt. Ein weiterer Aspekt ist, dass mit erhöhter Temperatur immer mehr langkettige Kohlenwasserstoffe (C_{5+}), welche üblicherweise als Rußvorläufer betrachtet werden, gebildet werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund höherer Temperatur immer mehr freie Radikale durch thermische Spaltung entstehen, aus denen über Rekombination oder Addition die großen Kohlenwasserstoffmoleküle gebildet werden. Die thermische Spaltung von Toluol im Modellgas 4 fängt ab einer Temperatur von 700°C an, und es zersetzt sich hauptsächlich zu Benzol und Methan. Dies wurde auch von Jess nachgewiesen [101]. Unter den Modellgasen zeigt das Modellgas 4, in dem Toluol als KWST vertreten ist, die höchste Rußausbeute. Dies weist darauf hin, dass die Aromaten eine deutlich höhere Neigung zur Kohlenstoffablagerung als Alkane haben.

Die Experimente begleitend wurden die homogenen Gasphasenreaktionen mit Hilfe des CHEMKIN[®]-Softwarepaketes, das auf Elementarreaktionen basiert, modelliert. Dieses Modell ermöglicht es, die homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener Kohlenwasserstoffkomponenten hinsichtlich ihrer Umsetzung und

der Produktverteilung vorherzusagen. Um den in der vorliegenden Arbeit verwendeten detaillierten Mechanismus in ein CHEMKIN[®]-CFD Modul, welches die Kombination der detaillierten homogenen Gasphasenreaktionen und der heterogenen Reaktionen an der Anodenoberfläche mit einer 3D-Strömungsmechanik ermöglicht, zu importieren, wurde der detaillierte Mechanismus anhand einer Sensitivitätsanalyse und einer „rate of production“ (ROP) Analyse von ursprünglich 3457 auf bis zu einige wenige Reaktionen radikal reduziert.

Die ebenfalls mit verschiedenen Modellgasen durchgeführten Untersuchungen zur Kohlenstoffablagerung in der SOFC zeigen, dass die Zumischung von Propan und Butan die Kohlenstoffbildung signifikant verstärkt. Die höchste Rußausbeute beim SOFC-Betrieb mit dem ARENA-Gas, deutet darauf hin, dass hauptsächlich die Aromaten und die C₄₊-KWST (größer als C₄) für die Rußentstehung verantwortlich sind, obwohl sie nur in geringen Anteilen im Rohgas der hydrothermalen Biomassevergasung vorhanden sind. Es scheint, dass die Kohlenstoffentstehung durch Zusammenwirken verschiedener KWST, insbesondere der Aromaten und der C₄₊-KWST, erheblich beschleunigt wird. Außerdem lässt sich feststellen, dass die Erhöhung der Reaktionstemperatur und des Wasseranteils dem Rußbildungsvorgang entgegen wirkt. Diese Untersuchungen zeigen weiterhin, dass die SOFC mit dem Modellgas 1 bei einem Wasserdampfanteil größer als 25% und einer Temperatur über 750°C rußfrei betrieben werden kann. Sind die höheren Alkane, z. B. Propan und Butan, und Aromaten wie Toulol im Rohgas vorhanden, findet die unerwünschte Rußablagerung an der Anode der SOFC unter den betrachteten Bedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 650°C bis 850°C und einem Wasserdampfanteil bis zu 25 Vol.-%, unausweichlich statt.

Um die interne Dampfreformierung des eingesetzten Rohgases an der Anode zu verstehen, wurde sie für das Modellgas 1 an einer Laboranlage (Aufbau s. Kap. 4.1.2) systematisch untersucht. Ethan wurde wegen seines deutlich höheren Volumenanteils gegenüber allen anderen KWST außer Methan im Modellgas 1 (Zusammensetzung s. Tabelle 7.2.) als Vertreter der KWST berücksichtigt. Als Katalysator wurde durch Zerkleinerung der Ni/YSZ-Anodensubstrate der anodengestützten SOFC (ASC) gewonnenes Pulver verwendet. Die Reaktionstemperatur wurde von 650°C bis 730°C und der Wasserdampfanteil von ca. 25 Vol.-% bis ca. 48 Vol.-% variiert, damit weder homogene

Gasphasenreaktion im Reaktorrohr vor dem Katalysator noch Rußablagerung am Katalysator stattfinden (Versuchsbedingungen s. Tabelle 4.12-Tabelle 4.15). Eine mögliche Re-oxidation des reduzierten Nickelkatalysators durch den hohen Wasserdampfanteil ist im Fall der vorliegenden Arbeit nicht zu erwarten, da das Einsatzgas, Modellgas 1, auch einen hohen Volumenanteil an Wasserstoff hat. Es wurde eine Aktivierungsenergie von 80,5 kJ/mol für die Ethandampfreformierung am Anodenkatalysator (Ni/YSZ) der SOFC gefunden. Diese stimmt mit den von Rostrup-Nielsen et al. ermittelten reaktionskinetischen Daten sehr gut überein, nämlich 76 kJ/mol für die Dampfreformierung von Ethan am Ni/MgO-Katalysator und 80.6 kJ/mol für die Dampfreformierung von Ethan am Ni/ZrO₂-Katalysator.

Laut der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse muss das kohlenwasserstoffhaltige Rohgas aus hydrothormaler Vergasung von Glycerin durch einen Konditionierungsschritt von den höheren Kohlenwasserstoffen (größer als C₂) gereinigt werden, bevor es als Brenngas in der SOFC eingesetzt wird. Dies kann durch externe Dampfreformierung, partielle Oxidation oder Autotherme Reformierung realisiert werden. Die für die Auslegung dieses Prozessschritts notwendigen Daten müssen auf experimentellem Wege ermittelt werden. Da jeder zusätzliche Schritt mit Kosten und Verlustenergie verbunden ist, sollten auch eine wirtschaftliche und eine energetische Betrachtung des Systems durchgeführt werden. Alternativ kann eventuell die Gasqualität durch die Optimierung der Betriebsbedingungen der hydrothermalen Vergasung erhöht werden.

Die vorliegende Arbeit ist nicht nur als Beitrag zum direkten Einsatz des Rohgases aus hydrothormaler Biomassvergasung in SOFC zu sehen. Die erarbeiteten Grundkenntnisse zur thermischen und katalytischen Umsetzung von Modellkohlenwasserstoffen geben auch Hinweis zum besseren Verständnis und evtl. auf die Auslegung der brennstoffchemischen Prozesse, bei denen die thermische oder die katalytische Umsetzung aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe von Bedeutung ist.

9 Summary

In contrast to low-temperature fuel cells such as the polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell, the SOFC anode is not poisoned by CO and the hydrocarbons can be converted with H₂O to CO, CO₂ and H₂ within the anode channel. Therefore the solid oxide fuel cell can be operated with a variety of fuels, including H₂, CO, hydrocarbons, or mixtures of these. However, it has been widely reported that the coke deposition that deactivates the fuel cells is a significant problem, especially when higher hydrocarbons (C₂ and larger) are reformed on Ni-based catalysts with low steam to carbon (S/C) ratios. Therefore, an upstream fuel processing seems to be indispensable for a stable operation of SOFCs with hydrocarbon fuels. The approach to address the issue of carbon formation in this work is using a hydrocarbon fuel with low content of higher hydrocarbons derived from the hydrothermal gasification of biomass in supercritical water (T ~ 600°C, p ~ 250-350 bar). For a better understanding the chemical processes involved in SOFC homogeneous gas-phase reactions within feed lines and the anode gas channel and heterogeneous catalytical reactions on the internal surface of the porous anode was systematically investigated. Knowledge of these chemical processes can be used to optimize the system to run efficiently on hydrocarbon or hydrocarbon-derived fuels.

For checking the possibility of direct use of the hydrocarbon fuel derived from the hydrothermal gasification of biomass in SOFC investigations on carbon deposition were performed at a single cell test stand. It was found that a stable operation of SOFC with this hydrocarbon fuel under typical SOFC conditions, temperature from 650°C up to 850°C and steamratio from 8% up to 25%, is not possible because of carbon deposition. According to this result seems an upstream fuel processing to be necessary.

Furthermore, in order to consider the behavior of individual hydrocarbons separately, the thermal decomposition and the steam reforming of these hydrocarbons and their influence on the carbon deposition was investigated systematically. The results of the investigations on the homogeneous gas-phase reactions of various model gases 1-4, which contain various hydrocarbon components (Tabelle 4.4), showed that the hydrocarbons such as ethane, propane, n-butane and toluene can be converted homogeneously when the temperature is above 600°C. The reactivi-

ty of alkanes increases with increasing chain length. In the temperature range considered between 610°C and 910°C methane is thermally hardly decomposed while the thermal cracking of butane takes place starting at 610°C. Methane, hydrogen and the unsaturated olefins, such as Acetylene, ethylene and propylene, are the main products. Furthermore, almost 100% n-butane and 90% propane is converted primarily into ethene and propene at a temperature of about 850°C and a residence time of less than 1 second. Another aspect is that more and more long-chain hydrocarbons (C_{5+}), which is conventionally regarded as soot precursors, are formed with increasing temperature. This can be explained by increased formation of free radicals by thermal decomposition with increasing temperature. The free radicals are subsequently combined to form the large hydrocarbon molecules by recombination or addition. The thermal decomposition of toluene starts from a temperature of 700 ° C, and it is converted mainly into benzene and methane. Among the model gases shows the model gas 4, in which toluene is a representative of hydrocarbons, the highest carbon yield. This indicates that the aromatics have a significantly higher tendency to carbon deposition as alkanes.

Additionally, the homogeneous gas-phase reactions were modeled using CHEMKIN® package, which is based on elementary reactions. This model makes it possible to predict the homogeneous gas-phase reactions of different hydrocarbon components in their implementation and the product distribution. To import the detailed mechanism used in the present work in a CHEMKIN® CFD module, which allows the combination of detailed homogeneous gas phase reactions and heterogeneous reactions at the anode surface with a 3D fluid dynamics, the detailed mechanism was by means of a sensitivity analysis and a "rate of production" (ROP) Analysis from originally 3457 down to a few reactions radically reduced.

The performed studies on carbon deposition in SOFC with the model gases 1-4 indicate that the addition of propane and butane enhanced carbon formation significantly. The highest carbon yield during SOFC operation with the ARENA-gas, suggests that aromatics and the C_{4+} -hydrocarbons (larger than C_4) are mainly responsible for soot formation, even though they are present only in small amounts in the raw gas produced by the hydrothermal gasification of biomass. It seems that the carbon formation is greatly accelerated by interaction of various hydrocarbons, especially the aromatics and the C_{4+} -hydrocarbons. In addition, it

can be seen that increasing the reaction temperature and the amount of water vapour counteracts carbon deposition. These studies also show that SOFC fueled by the model gas 1 can be operated free of carbon deposition at a water vapor content greater than 25% and a temperature above 750°C. If the higher alkanes such as Propane and butane and/or aromatics such as Toulol in the raw gas exists, unwanted carbon deposition on the anode of SOFC take place inescapably under the considered conditions, i.e. at a temperature range of 650°C-850°C and a water vapor content up to 25 vol .-%.

As an important step towards understanding the complex processes taking place in SOFC fueled with a raw gas produced by the hydrothermal gasification of biomass, in this work the catalytic steam reforming in a laboratory scale apparatus was investigated, using ethane as a representative of the hydrocarbons because of its significantly higher concentration than the others. The catalyst used in this study was prepared by crushing the Ni/YSZ anode substrate of a high-performance anode-supported cell (ASC). The temperature range under investigation for steam reforming lies between 650 and 730 °C and the water vapor content between 25 vol.-% and 48 vol.-%, in which neither the homogeneous gas-phase reactions nor the carbon formation occurs. The reoxidation of the reduced nickel catalyst due to the high water vapor content is not to be expected in the case of this study, as the feed gas (model gas 1) has a high volume fraction of hydrogen. The activation energy found in this work is in very good agreement with the results reported by Rostrup-Nielsen et al., namely 76 kJ mol⁻¹ for the steam reforming of ethane over Ni/MgO catalyst and 80.6 kJ mol⁻¹ for the steam reforming of ethane over Ni/ZrO₂ catalyst respectively [134]. However, the reaction order with respect to ethane found in this study is much higher than that observed by Rostrup-Nielsen et al. for the steam reforming of ethane over Ni/MgO catalyst. In this literature, no experiments were performed to determinate the reaction order over Ni/ZrO₂ catalyst. The lower reaction order toward ethane found by Rostrup-Nielsen may be explained by the higher initial partial pressure of ethane (0.05-0.15 bar) used in their studies. Furthermore, the catalyst supports play an important role in determining the reaction order.

According to the results from this work, the hydrocarbon-containing raw gas from hydrothermal gasification of glycerine must be cleaned by an upstream fuel processing, before it is used as fuel gas in SOFC. This can be realized by external

steam reforming, partial oxidation or autothermal reforming. Alternatively, the gas quality can be increased by optimizing the operating conditions of the hydrothermal gasification.

This work can be regarded not only as a contribution to the direct use of the raw gas from hydrothermal Biomassvergasung in SOFC. The developed basic knowledge of thermal and catalytic conversion of model hydrocarbons also enable a better understanding of the fuel conversion processes in which the thermal or catalytic conversion of aliphatic and aromatic hydrocarbons is important.

10 Verwendete Größen, Indizes und Abkürzungen

10.1 Lateinisch

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
A	Fläche	L^2	m^2
$A_{i,j}$	Kohlenstoffbezogene Ausbeute	s. Gl. 4.5	-
A_k	A-Faktor der Elementreaktion k	$\lim_{T \rightarrow \infty} k(T)$	s^{-1}
a	spezifische Oberfläche	A/V	m^{-1}
a	Konstante der Gl. 6.11-6.13	-	-
Bo	Bodensteinzahl	$\frac{v_0 \cdot l}{D_{ax}}$	-
C_i	Konzentration der Komponente i	n_i/V	$mol\ l^{-1}$
C_p	Molare Wärmekapazität	$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right _p$	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
D_i	Diffusionskoeffizient	${}^n \varphi_{i,D} = -D_i \cdot \nabla C_i$	$m^2\ s^{-1}$
D_{ax}	Axialer Dispersionskoeffizient	${}^n \varphi_{i,D,ax} = -D_{ax} \cdot \frac{\Delta C_i}{\Delta l}$	$m^2\ s^{-1}$
$D_{i,Bett}$	Diffusionskoeffizient im Festbett	analog D_i	$m^2\ s^{-1}$
D_{ij}	Binärer Diffusionskoeffizient	analog D_i	$m^2\ s^{-1}$
$D_{i,Kn}$	Knudsendiffusionskoeffizient	s. Gl. A.4.11	$m^2\ s^{-1}$
$D_{i,M}$	Diffusionskoeffizient im Gasgemisch	analog D_i	$m^2\ s^{-1}$
Da_{II}	Zweite Damköhlerzahl	s. Gl. A4.15	-
d_R	Durchmesser des Reaktorrohrs	Basisgröße	m
d_p	Durchmesser der Katalysatorpartikel	Basisgröße	m
E	Energie (allgemein)	$F \cdot l$	J
E_A	Aktivierungsenergie	$R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{k_0}{k}\right)$	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
e	experimentelle Fehlergrenze	-	%
e_0	Elementarladung	-	As
F	Kraft	$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}$	N
F	Faradaykonstante	$F = e_0 \cdot N_A$	$C\ mol^{-1}$
$\Delta_B G_i^0$	Freie Standardbildungsenthalpie	$H_{B,i}^0 - T^0 \cdot \Delta_B S_i^0$	$J\ mol^{-1}$

10 Verwendete Größen, Indizes und Abkürzungen

$\Delta_R G^0$	Freie Reaktionsenthalpie	$\sum_i \nu_i \cdot \Delta_B G_i^0$	J mol ⁻¹
H ⁰	Standardenthalpie	$\frac{E + pV}{n}$	J mol ⁻¹
H _S	Brennwert	-	J mol ⁻¹
H _I	Heizwert	-	J mol ⁻¹
$\Delta_R H^0$	Reaktionsenthalpie	$\sum_i \nu_i \cdot H_{B,i}^0$	J mol ⁻¹
K _C	Gleichgewichtskoeffizient	$\prod_i C_i^{\nu_i}$	(l mol ⁻¹) ^{Σν_i}
K _p	Gleichgewichtskoeffizient	$\prod_i p_i^{\nu_i} \cdot (p^0)^{-\sum_i \nu_i}$	-
k _m	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffiziente (Massenspezifisch)	$\frac{r_{m,i}}{\prod_i p_i^n}$	mol g ⁻¹ s ⁻¹ bar ^{-1,58}
k _{0,m}	Häufigkeitsfaktor (Massenspezifisch)	analog A _k	mol g ⁻¹ s ⁻¹ bar ^{-1,58}
k _r	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffiziente (Hinreaktion, Volumenspezifisch)	$\frac{r_r}{\prod_i C_i^{\nu_i}}$	$\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^{1-\nu_i} \text{s}^{-1}$
k _v	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffiziente (Volumenspezifisch)	$\frac{r_{v,i}}{\prod_i p_i^n}$	mol l ⁻¹ s ⁻¹ bar ^{-1,58}
k _{0,v}	Häufigkeitsfaktor (Volumenspezifisch)	analog A _k	mol l ⁻¹ s ⁻¹ bar ^{-1,58}
k _g	Stoffdurchgangskoeffizient	${}^n \varphi_i = -k_g \cdot \Delta C_i$	m s ⁻¹
I	Stromstärke	Basisgröße	A
L	Charakteristische Länge	Basisgröße	m
l	Länge (allgemein)	Basisgröße	m
M _i	Molmasse der Komponente i	$\frac{m_i}{n_i}$	kg mol ⁻¹
M _T	Thiele modulus	s. Gl. A4.2	--
M _w	Wagner-Weisz-Wheeler modulus	s. Gl. A4.1	--
m	Masse	Basisgröße	kg
m	Reaktionsordnung bezogen auf Wasser	-	-
m _{cat}	Katalystormasse	Basisgröße	kg
N _A	Avogadrokonstante	6,022*10 ²³	mol ⁻¹
n	Stoffmenge	Basisgröße	mol
n	Reaktionsordnung bezogen auf Ethan	-	-
n	Anzahl der Elektronen pro Molekül	-	-

10 Verwendete Größen, Indizes und Abkürzungen

P	Leistung	$\frac{dE}{dt}$	W
Pe ₀	Molekulare Pecletzahl	$\frac{v_0 \cdot d_p}{D}$	-
p	Druck	$\frac{F}{A}$	Pa
p _i	Partialdruck der Komponente i	$y_i \cdot p$	Pa
R	Universelle Gaskonstante	$\left. \frac{p \cdot V}{n \cdot T} \right _{ideal}$	J mol ⁻¹ K ⁻¹
R _i	Innenwiderstand	$\frac{U}{I}$	Ω
Re	Reynoldszahl	$\frac{v \cdot L}{\nu}$	-
r _{i,m}	Reaktionsgeschwindigkeit (Massenspezifisch)	$\frac{dn_i}{m_{cat} \cdot dt}$	mol g ⁻¹ s ⁻¹
r _{i,v}	Reaktionsgeschwindigkeit (Volumenspezifisch)	$\frac{dn_i}{V \cdot dt}$	mol l ⁻¹ s ⁻¹
S ⁰	Standardentropie	$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{\Delta T}$	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Δ _R S ⁰	Reaktionsentropie	$\sum_i \nu_i \cdot S_{B,i}^0$	J mol ⁻¹ K ⁻¹
S _{cat}	äußere Oberfläche des Katalystors	analog A	m ²
s	Reaktionordnung bezogen auf H ₂	-	-
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\nu}{D}$	-
Sh	Sherwood-Zahl	$\frac{\beta \cdot L}{D}$	-
T	Temperatur	Basisgröße	K
t	Zeit	Basisgröße	s
t _{Aufkohlung}	Betriebszeit der Einzelzelle	Basisgröße	s
U	Umsatz	s. Gl. 4.4	%
U	Elektrische Spannung	$\frac{P}{I}$	V
U _a	Arbeitsspannung	analog U	V
U _L	Leerlaufspannung	analog U	V

U_{th}	Theoretische Spannung	analog U	V
V_{cat}	Volumen der Katalystorpartikeln	L^3	m^3
V_0	Hohlraumvolumen des Schüttbettes	L^3	m^3
x	Ortskoordinate	Basisgröße	m
x_i	Massenanteil der species i	$\frac{m_i}{m}$	%
Y_C	Rußausbeute	s. Gl. 4.3	%
y_i	Stoffmengeanteil der species i	$\frac{n_i}{n}$	mol %
Z_i	Anzahl der C-Atome der species i	-	-

10.2 Griechisch

β	Stoffübergangskoeffiziente	${}^n\varphi = \beta \cdot \Delta C$	$m \text{ s}^{-1}$
ε	Porosität	$\frac{V_0}{V_{ges}}$	-
η	Porennutzungsgrad	s. Gl. A4.3	-
λ	Luftzahl	$\frac{n_{Luft, \text{tatsächlich}}}{n_{Luft, \text{stöchiometrisch}}}$	-
μ_i	Dynamische Viskosität der species i	$\frac{\tau}{(du/dy)}$	Pa s
ν_M	Kinematische Viskosität des Gemisches	$\frac{\mu_M}{\rho_M}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$
ρ_i	Dichte der species i	$\frac{m_i}{V}$	$kg \text{ m}^{-3}$
τ	Tortuosität eines kugelförmigen Partikels	$\frac{r \cdot A_a}{V}$	-
τ	Verweilzeit	$\frac{V_R}{v \Phi(T_R, p_R)}$	s
τ	Schubspannung	$\frac{F}{A}$	Pa
$\tau_{mod.}$	Modifizierte Verweilzeit	$\frac{m_{cat}}{v \Phi(T_R, p_R)}$	$g \text{ s l}^{-1}$
v'_{ik}	stöchiometrischer Koeffizient des Produkts i in Reaktion k	-	-

ν_{ik}''	stöchiometrischer Koeffizient des Edukts i in Reaktion k	-	-
Φ	Transportstrom (allgemein)	$\frac{dM}{dt}$	$[M] \text{ s}^{-1}$
Δv_i	Diffusionsvolumina der species i	-	-
ψ	Formfaktor der Katalysatorpartikeln	-	-

10.3 Indizes (tiefgestellt)

a	Außen
a	Arbeit
atm	Atmosphärisch
aus	Ausgangswert
ax	Axial
B	Bildung
Bett	Festbettschüttung
C	Kohlenstoff
C	Konzentration
cat	Katalysator
eff.	Effektiv
ein	Eingangswert
f	Fuel (Brennstoff)
f	Hinreaktion
g	Global
ges	Gesamt
I	Anzahl der Komponenten
I	Unterer Heizwert
i	Innen
i	Komponente i
Kn	Knudsen
K	Anzahl der betrachteten Reaktionen
k	Reaktion k
k	Lastindex
L	Leerlauf
Last	Last
M	Gemisch (Mixtrue)
m	Massenspezifisch
max	Maximum

mod.	Modifiziert
N	Normbedingung
Ni	Nickel
obs.	Scheinbar (observed)
p	Druck
0	Ausgangswert
R	Reaktor bzw. Reaktion
r	Rückreaktion
S	Oberer Heizwert
S	Solid
th	Theoretisch
tr.	Trocken
V	Volumenspezifisch
wf	Wasser frei
waf	Wasser asche frei

Indizes (hochgestellt)

0	Standardbedingung (T=293K, p=1bar)
n	Stoffmenge
V	Volumen

10.4 Abkürzungen

ABC	Austrian Bioenergie Centre
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
ASC	Anode supported cell
B-IGFC	Biomass Integrated Gasification Fuel Cell Systems
BIOCELLUS	Biomass Fuel Cell Utility System
BHKW	Blockheizkraftwerk
BTL	Biomass To Liquid
CFD	Computational Fluid Dynamics
CHP	Combined Heat and Power Plan
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
EBI	Engler-Bunte-Institut
EEG	Erneubare-Energie-Gesetz

EREC	European Renewable Energy Council
FT	Fischer-Tropsch
FRA	Frequency Response Analyzer
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GuD	Gas und Dampf
GC	Gaschromatographie
GDC	$Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_3$
HACA	Hydrogen Abstraction Acetylene Addition
IWE	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KWK	Kraft-Wärme-Koppelung
KWST	Kohlenwasserstoffe
LPG	Liquefied Petroleum Gas
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MFC	Mass Flow Controller
MG	Modellgas
MWG	Molecular Weight Growth Chemistry
NDIR	Nichtdispersive Infrarot-Absorption
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PFR	Plug Flow Reactor
PEMFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
POX	Partielle Oxidation
PSR	Perfectly Stirred Reactor
ROP	Rate Of Production
S/C	Steam to Carbon
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
VERENA	Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe
WGS	Wasser-Gas-Schift
YSZ	Yttrium-Stabilisierte-Zirkonoxid

A Anhang

A.1 Ergänzende Informationen zu verwendeten Versuchsapparaturen und zur Analytik

A.1.1 Rohrreaktor und Katalysator für die homogenen Gasphasenreaktionen und für die heterogene Dampfreformierung

Rohrreaktor. Beim in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rohrreaktor handelt es sich um ein Keramikrohr (Fa. Friatec, Degussit Al23) mit einer Länge von ca. 600 mm, einem Innendurchmesser von 8 mm und einem Außendurchmesser von 12 mm (Abbildung A.1). Er ist oben und unten durch eine Edelstahlverschraubung mit dem Zuführ- bzw. Abführrohr des Prozessgases verbunden. Die Abdichtung des Keramikrohrs mit der Reaktorverschraubung erfolgt durch Graphitschnüre. Der von oben durchströmte Reaktor wird von außen mit zwei separat regelbaren (PID-Regler, Eurotherm) elektrischen Heizschalen beheizt. Die gesamte beheizte Zone beträgt 500 mm. Zusätzlich ist das Reaktorrohr mit Glaswolle isoliert und von einem Blechmantel umhüllt, um den Verlustwärmestrom zu verringern.

Wie in Kapitel 6.3 erläutert benötigt die Modellierung der homogenen Gasphasenreaktionen das axiale Temperaturprofil im Rohrreaktor. Das wurde für jeden Versuch mit einem längs der Reaktorachse verschiebbaren NiCr/Ni Thermoelement gemessen. Der beschriebene Aufbau ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Bei der Modellierung war ein gradientfreier radialer Temperaturverlauf angenommen. Diese Annahme ist basiert auf Bajohr's Messergebnissen. Bajohr maß einen maximalen Unterschied von lediglich 3 K zwischen Wandtemperatur und Temperatur im Zentrum des Reaktors, was in guter Näherung vernachlässigbar ist [7]. Bei seinen Versuchen war die auf Normbedingung bezogene Leerrohrgeschwindigkeit mit 0,13 m/s generell kleiner als die in der vorliegenden Arbeit (meistenfalls 0,17 m/s). Außerdem verwendete er einen viel größeren Reaktor (20 mm gegenüber 8 mm). Aus diesen Gründen ist die Annahme vernachlässigbarer radialer Temperaturunterschiede gerechtfertigt, und deshalb wurde auf die eigene Messung der radialen Temperaturprofile verzichtet. Um während der homogenen Gasphasenreaktionen entstehenden Ruß quantitativ zu bestimmen, wurde im Inneren des Reaktors am Ende der beheizten Zone eine Schüttung aus Keramikfasern als Rußfänger eingebracht. Ein Feinfilter (mittlerer

Porendurchmesser 15 μm) in der Abgasleitung nach dem Reaktor soll das Austragen von Partikeln (Ruß, eventueller Abrieb, Keramikfasern) aus dem Reaktor in den nachgeschalteten Analytikteil der Apparatur verhindern (Anordnung siehe Abbildung 5.4 in [7]). Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei der regelmäßigen Inspektion des Filters keine merklichen Verunreinigungen festgestellt wurden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Keramikfasern im Reaktor alle festen Substanzen zurückhalten. Der Druck in der Laborapparatur wird mit Hilfe eines Feinnadelventils eingestellt und konstant gehalten.

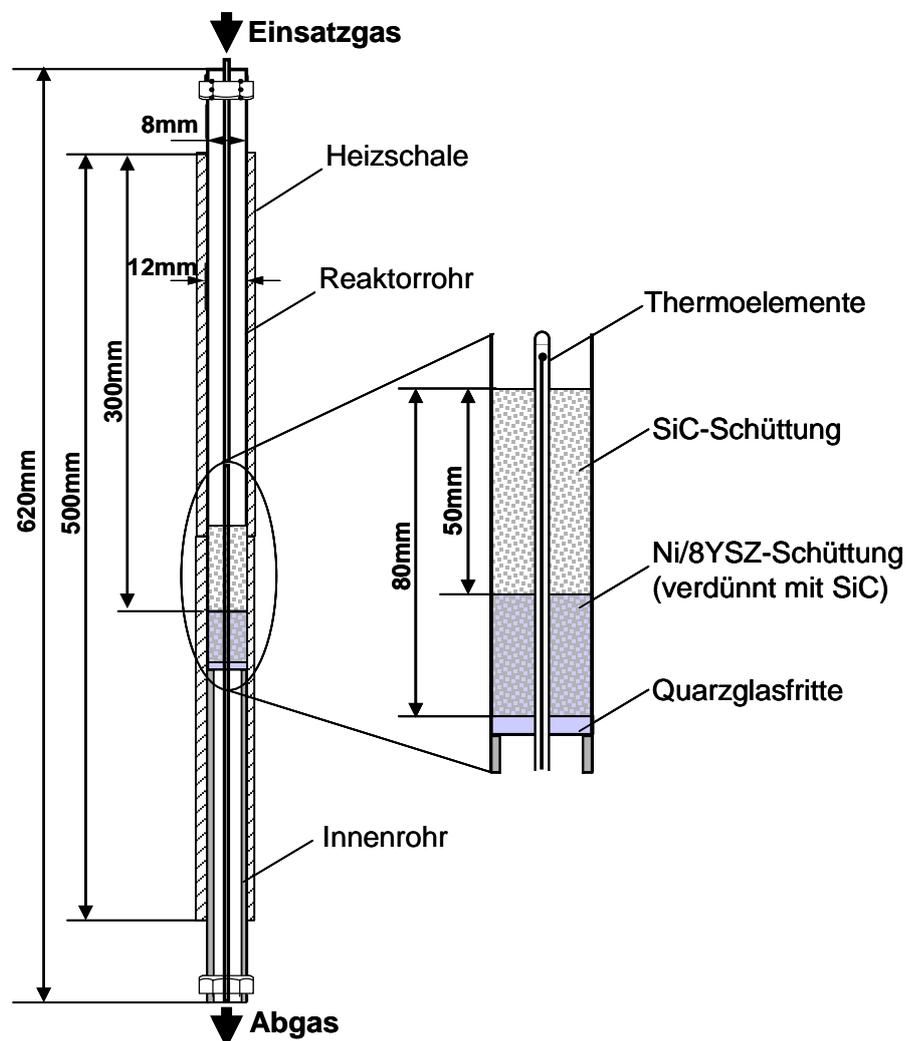


Abbildung A.1: Aufbau des Rohrreaktors der Laboranlage für reaktionstechnische Untersuchungen mit verschiedenen Modellgasen (mit nebenstehender Darstellung der Anordnung der Katalysatorschüttung)

Die reaktionskinetischen Daten zur Beschreibung der chemischen Umsetzung des Brenngases werden an einer Kugelschüttung, die durch Zerkleinerung der SOFC-

Anode (Forschungszentrum Jülich) erhalten und in einem nahezu isothermen Bereich (ca. 5 cm) des Rohrreaktors mit Hilfe einer Fritte aus Quarzglas positioniert wird, ermittelt. Details zur Anordnung der Katalysatorschüttung sind in Abbildung A.1 zu finden. Das gesamte Schüttbett besteht aus zwei Schichten, eine im oberen Bereich sich befindende inerte Schicht (SiC-Schüttung) und eine darunter liegende katalytische Schicht (Ni/8YSZ-Schüttung). Die inerte Schicht soll für eine nahezu vollständig ausgebildete Gasströmung sorgen. In der katalytischen Schicht wird das Katalysator-Material mit inertem Material so verdünnt, dass die stark endotherme Reformierung nicht zu schnell abläuft und somit die isotherme Bedingung innerhalb der katalytischen Schicht gewährleistet werden kann. Die technischen Daten des Schüttbetts und des durch Zerkleinerung des Anodenmaterials gewonnenen Katalysators sind in Tabelle A.1 zusammengestellt. Der Einfluss der Verdünnung des Katalysatormaterials auf die Verweilzeitverteilung ist laut der Berechnung nach Van den Bleek et al. [126]

vernachlässigbar, wenn $\frac{m_{inert}}{m_{inert} + m_{cat}} \cdot \frac{d_p}{l_R e} \ll 4 \cdot 10^{-3}$ ist (e: die vorgegebene

experimentelle Fehlergrenze in %). Mit einer Fehlergrenze von 5% ergibt sich ein Wert von ca. $8 \cdot 10^{-5}$ für die vorliegende Bedingung und damit kommt dieser Effekt nicht in Frage.

Tabelle A.1: Die technischen Daten des zu reaktionstechnischen Untersuchungen verwendeten Reaktors und des Katalysators

Länge des Rohrreaktors l_R	620 mm
Länge der beheizten Zone $l_{R,beheizt}$	500 mm
Innendurchmesser des Reaktors $d_{i,R}$	8 mm
Außendurchmesser des Reaktors $d_{a,R}$	12 mm
Länge der inerten Schicht (SiC) l_{SiC}	50 mm
Länge der katalytische Schicht (Ni/YSZ+SiC) $l_{cat.}$	30 mm
Durchmesser des SiC-Partikels $d_{p,SiC}$	2 mm
Durchmesser des Katalysatorpartikels (Ni/YSZ) $d_{p,cat.}$	0,125 mm
Mischverhältnis in der katalytischen Schicht (Ni/YSZ+SiC)	$m_{inert}/m_{Ni}=19$
Gesamte Masse der katalytischen Schicht (Ni/YSZ+SiC) $m_{cat.}$	ca. 1,9 g
Ni-Gehalt des Katalysatormaterials (Ni/YSZ) $X_{Ni,cat.}$	37 Gew.% [127]
Porosität des Katalysatorpartikels (Ni/YSZ) $\varepsilon_{cat.}$	ca. 0,4 [127]

A.1.2 Analytik

Micro-GC 4900. Zur orts aufgelösten Messung des Umsatzes der Kohlenwasserstoffe können entlang der Anode des Einzelzellteststandes am IWE über fünf Gasentnahmestellen Proben entnommen und mit einem Online-Micro-GC (Fa. Varian, CP4900) analysiert werden (Abbildung 4.1). Prinzipiell ist ein Gaschromatograph aus einem Injektor, einer Trennsäule und einem Detektor aufgebaut. Über den Injektor gelangt das Probegas in die Säule. Ein Trägergas transportiert dabei das Gasgemisch. Durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse werden die einzelnen Komponenten auf dem Weg durch die Säule aufgetrennt. Am Austritt der Säule werden die Komponenten durch einen Detektor bestimmt. Durch eine charakteristische, die so genannte Retentionszeit, und die vom Detektor ermittelte Peakfläche lassen sich die Komponenten identifizieren und quantifizieren. Durch die Wahl der Säule lassen sich bestimmte Molekülsorten trennen und identifizieren. Häufig verwendete Detektoren sind Wärmeleitfähigkeits- oder Flammenionisationsdetektoren. Der verwendete Gaschromatograph besitzt drei Säulen. Eine CB-Säule für die Detektion von Kohlenwasserstoffen, eine Molsieb-Säule für H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 und CO sowie eine Poraplot-U-Säule, um Kohlenwasserstoffverbindungen und CO_2 zu detektieren. Tabelle A.2 zeigt, welche Kohlenwasserstoff-Komponenten mit welcher Säule detektiert werden können. Bei der in der Tabelle benutzten Anordnung konnte jede Komponente eindeutig einem Peak zugeordnet werden. Vorteil des Gaschromatographen ist die Möglichkeit, viele Komponenten auf einmal zu bestimmen. Bedingt durch den Aufbau ergab sich relativ viel Totvolumen (zum Großteil das Volumen der benötigten Kühlfalle), sodass die Messzeit 34 Minuten betrug.

KWST-GC 5890. Bei den reaktionstechnischen Messungen wird ein Kohlenwasserstoff-Gaschromatograph der Firma HP, Type 5890, eingesetzt. Er besitzt eine Trennsäule mit einer Länge von 50 m und einem Durchmesser von 0,32 mm, welche mit Dimethyl-Polysiloxan als Stationäre Phase beschichtet ist. Ein sich von $-80^\circ C$ bis $300^\circ C$ erstreckendes Temperaturprogramm zur Aufheizung der Trennsäule gewährleistet die saubere Auftrennung aller möglicherweise entstehenden Kohlenwasserstoffe von C_1 bis zu C_{20} . Die relevanten Daten des verwendeten KWST-GC sind in Tabelle A.3 aufgelistet.

Tabelle A.2: Bedingungen für die Gaschromatographische Analyse mit dem Varian Micro-GC CP-4900

Säule	PoraPlot-U-Säule	5CB-Säule	Molsieb-Säule
Trägergas	10 vol-% H ₂ in He		
Säulenlänge	10 m	8m	10 m
Säulendruck	100 kPa		
Temperatur (isotherm)	40 °C		
Injektionsdauer	150 ms		
Analysendauer	400 ms		
Detektor	WLD		
Empfindlichkeit	Mittel		
Analysierte Komponenten	CO ₂ , CH ₄ , C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₇	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CH ₄

Tabelle A.3: Bedingungen für die Gaschromatographische Analyse mit dem KW-GC 5890.

Probeventil	t < 0 min : Spülen t = 0 min : Injektion der Probe t ≥ 1 min : Spülen
Injektor	Injektor (-heizung): T = 250 °C
Druck in Säule Volumenstrom in Säule	p = 0,69 bar (10 psi), $v\phi_N = 1,2 \text{ ml/ min}$
FID-Detektor	Detektorheizung: T _{FID} = 250 °C Empfindlichkeit: Maximale Empfindlichkeit Messfrequenz: 20 Hz Detektorlaufzeit: 60 min
Trennsäule Stationäre Phase Filmdicke	50 m x 0,32 mm CP-Sil 5 CB Dimethyl-Polysiloxan 5,01 µm
Trägergas Säulenvordruck	Wasserstoff 200 kPa
Temperaturprogramm	-80 – 0 °C mit 15 °C/min; 0 – 50 °C mit 3 °C/min; 50 – 300 °C mit 8 °C/min

A.2 Reduzierung des detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der homogenen Gasphasenreaktionen des Modellgases 1 im Laborreaktor

A.2.1 Reaktionsablauf entlang des Reaktorrohrs

In Kap. 7.1 sind die Simulationsergebnisse der homogenen Gasphasenreaktionen für Modellgas 1 anhand eines detaillierten Reaktionsmechanismus vorgestellt. Da die Zusammensetzung des Produktgases ausschließlich am Reaktorausgang experimentell erfasst worden ist (integrale Messung), wurden dort entsprechend nur die berechneten Austrittskonzentrationen wichtiger Komponente zum Vergleich herangezogen. Jedoch ist der Reaktionsablauf entlang des Reaktorrohrs, d. h. bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur und Gasverweilzeit, besonders relevant für die reaktionstechnische Beschreibung der thermischen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe im SOFC-System. Dennoch werden zur Veranschaulichung die Verläufe des Ethan-Umsatzes und der Konzentrationen der Hauptprodukte in axialer Richtung des Reaktors in Abbildung A.2 - Abbildung A.4 dargestellt, obwohl die Simulation keine sichere Aussage liefert.

Der Umsatz von Ethan steigt generell mit zunehmender Reaktortemperatur. Unterhalb ca. 750°C findet keine Konversion statt (Abbildung A.2). Bei einer gemessenen maximalen Reaktortemperatur von 860°C werden ca. 72% Ethan in einer ca. 30 cm langen Zone, welche einer auf den Normvolumenstrom ($\dot{V}_{\phi_{N,ges}} = 500 \text{ mln/min}$) bezogenen Gasverweilzeit von 1,81 s entspricht, homogen umgesetzt. Abbildung A.3 und Abbildung A.4 zeigen die Bildung der Hauptprodukte Ethen und Wasserstoff. Hier ist es zu erkennen, dass sie in der gleichen Zone entstehen, in der Ethan umgesetzt wird. Dies deutet darauf hin, dass die thermisch Zersetzung von Ethan vereinfacht durch eine globale Reaktion nach der Gleichung A2.1 zu beschreiben ist [128].



Die Zersetzung von Ethan zu Ethen und Wasserstoff geschieht radikalisch über eine Kettenreaktion, welche in Kap. 7.1.1 vorgestellt wurde.

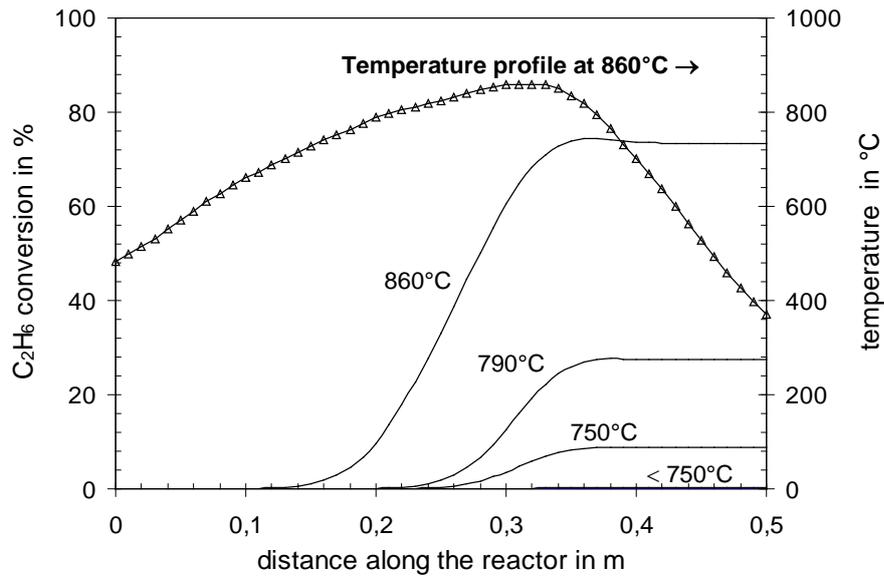


Abbildung A.2: Simulierter Ethan-Umsatz entlang des Reaktors bei verschiedenen Temperaturen ($p=1,2$ bar, $\dot{V}_{N,ges} = 500$ mln/min, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=1,3$, $C_3H_8=0$, $C_4H_{10}=0$, $C_7H_8=0$, $H_2O=48,1$ Rest N_2)

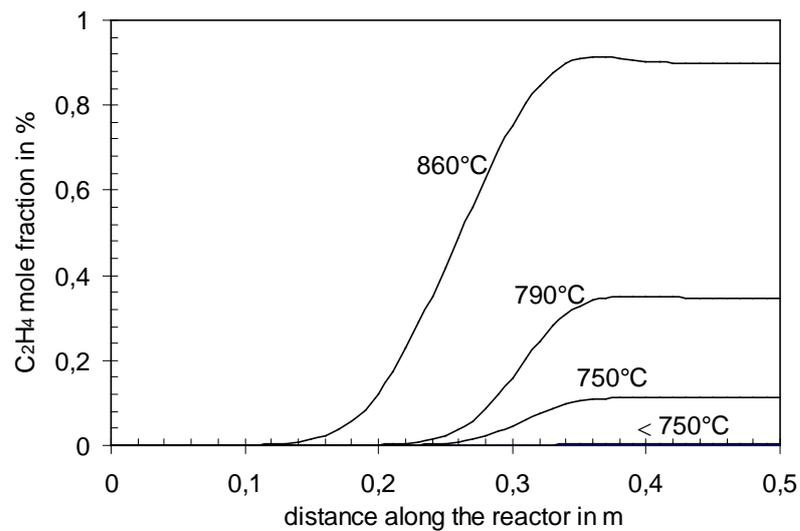


Abbildung A.3: Simulierter Ethen-Molanteil entlang des Reaktors bei verschiedenen Temperaturen (gleiche Bedingungen wie Abbildung A.2)

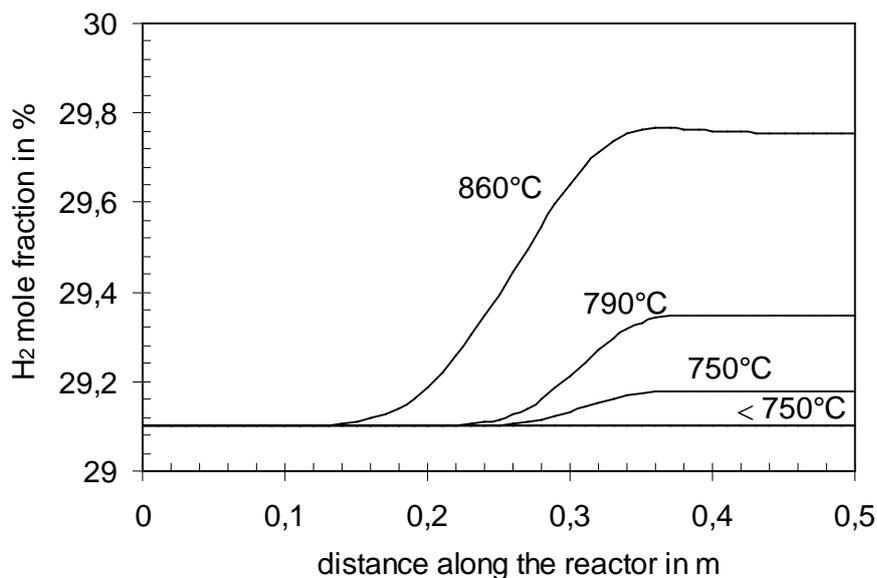


Abbildung A.4: Simulierter Wasserstoff-Molanteil entlang des Reaktors bei verschiedenen Temperaturen (gleiche Bedingungen wie Abbildung A.2)

A.2.2 Sensitivitätsanalyse

Der detaillierte Reaktionsmechanismus, welcher über 3000 elementare Reaktionen zur Beschreibung der Pyrolyse und Oxidation von Kohlenwasserstoffen bis C₆ umfasst, wird in der vorliegenden Arbeit anhand einer Sensitivität- und ROP-Analyse systematisch reduziert, sodass das reduzierte Reaktionssystem in die kommerzielle computational fluid dynamics (CFD) software implementiert werden kann (z. B. für den CHEMKIN-CFD modul). Die Sensitivitätsanalyse erfolgt durch die Anwendung des SENKIN Driver Programms von CHEMKIN Collection v. 4.0.1. Dadurch wird herausgefunden ob ein vereinfachtes Reaktionsnetzwerk den beobachteten Reaktionsablauf hinreichend genau beschreiben kann. Die Sensitivitätsanalyse wird durchgeführt für eine Reaktortemperatur von 860°C und eine von CHEMKIN iterativ berechnete Gasverweilzeit von 0.78 s, da unter dieser Bedingung der Ethan-Umsatz sein Maximum erreicht.

Das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse bezogen auf Ethan wird in Abbildung A.5 dargestellt. Aus diesem Ergebnis ist zu erkennen, dass lediglich die Raten von 7 Reaktionen die Konversion von Ethan signifikant beeinflussen.

Reaktion 15 zeigt einen maximalen negativen normierten Sensitivitätskoeffizient des A-faktors bezogen auf Ethan. Das bedeutet, dass eine Zunahme des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion 15 zu einer maximalen Reduzierung

der homogenen Zersetzung von Ethan führen kann. Außerdem entsteht bei Reaktion 15 das Ethylradikal. Aus Ethylradikal spaltet sich ein Wasserstoffradikal ab (Reaktion 21) unter Bildung von Ethen. Das Wasserstoffradikal kann die Ethankonversion wiederum fortpflanzen durch die H-Abstraktion-Reaktion (Reaktion 15). Den zweiten negativen Sensitivitätskoeffizient hat die Dissoziation von Ethan (Reaktion 4), aus der sich das Methylradikal bildet. Hingegen haben die drei Radikalrekombination-Reaktionen (Reaktion 6, 7 and 19) positive Sensitivitätskoeffizienten, und dadurch wird die Ethankonversion verhindert.

1. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
2. $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$
3. $2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}$
4. **$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3$**
5. $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7$
6. **$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$**
7. **$2\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$**
8. $2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}^*\text{CC}$
9. $\text{C}^*\text{CC} \cdot \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$
10. $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}^*\text{CC}$
11. $\text{C}^*\text{CC} \cdot + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}^*\text{CC}$
12. $\text{C}^*\text{CC} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}^*\text{CC} \cdot + \text{H}_2$
13. $\text{C}_4\text{H}_9 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$
14. $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$
15. **$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$**
16. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
17. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$
18. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}$
19. **$\text{H} + \text{CH}_3(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(+\text{M})$**
20. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$
21. **$\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$**

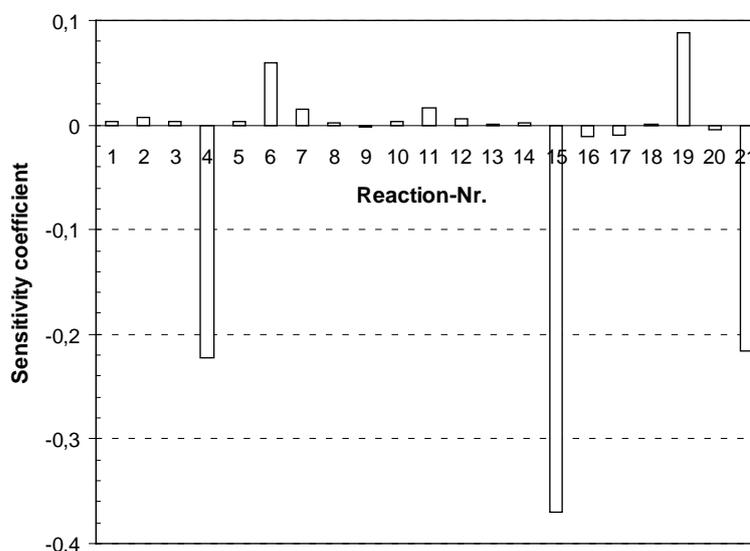


Abbildung A.5: Die Sensitivitätsanalyse bezogen auf Ethan bei Reaktortemperatur von 860°C und Gasverweilzeit von 0.78 s.

A.2.3 ROP (Rate of production) – Analyse

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher elementarer Einschrittreaktionen auf die Produktion bzw. den Verbrauch wichtiger Komponenten des betrachteten Reaktionssystems ist die ROP-Analyse. Hierbei wird der Beitrag jeder elementaren Reaktion zur Nettoproduktions- bzw. Nettoumsatzgeschwindigkeit einer Spezies berechnet, und damit wird eine schnelle Identifizierung der dominierenden Reaktionsfaden ermöglicht. Die ROP-Analyse wurde für alle wichtigen Komponenten durchgeführt, und die Ergebnisse sind aufgeführt in Tabelle A.4.

Tabelle A.4: Die ROP-Analyse für die Hauptkomponenten bei der Reaktortemperatur 860°C und einer Gasverweilzeit von 0.78 s.

Species	Rate of Consumption (mole m ⁻³ s ⁻¹)	Rate of Production (mole m ⁻³ s ⁻¹)		
C2H6	C2H6+H<=>C2H5+H2	-1.44E-02	2C2H5<=>C2H4+C2H6	1.60E-05
	C2H6<=>2CH3	-9.84E-04	C2H5+H<=>C2H6	1.31E-05
	C2H6+OH<=>C2H5+H2O	-4.43E-04	C*CC.+C2H5<=>C*C*C+C2H6	2.80E-06
	C2H6+CH3<=>C2H5+CH4	-2.94E-04	CCC+C2H5<=>CCC.+C2H6	1.68E-06
			CCC+C2H5<=>CC.C+C2H6	1.20E-06
			C2H5+C2H3<=>C2H6+C2H2	6.99E-07
			C2H5+HCO<=>C2H6+CO	5.86E-07
			C2H5+C*CC.C<=>C2H6+C*CC*C	4.20E-07
C2H4	C2H4+H<=>C2H3+H2	-2.75E-03	C2H5(+M)<=>H+C2H4(+M)	1.45E-02
	C2H3+C2H4<=>C2H5+C2H2	-4.20E-04	CCC.<=>CH3+C2H4	2.58E-04
	C2H3+C2H4<=>C*CC*C+H	-2.62E-04	CH3+C2H4<=>C*CC+H	2.15E-04
	C2H4+OH<=>C2H3+H2O	-2.21E-04	CH3+C2H4<=>C*CC+H	1.98E-04
	C2H5+C2H4<=>CH3+C*CC	-1.78E-04		
	C2H4+CH3<=>C2H3+CH4	-1.05E-04		
	C2H3+C2H4<=>C*CC*C+H	-7.01E-05		
H2	CH3+H2<=>CH4+H	-2.93E-03	C2H6+H<=>C2H5+H2	1.44E-02
	H2+OH<=>H+H2O	-6.67E-04	C2H4+H<=>C2H3+H2	2.75E-03
	CC*CC+H<=>C*CC.C+H2	-8.67E-05	CCC+H<=>CCC.+H2	1.87E-04
	C*CCC+H<=>C*CC.C+H2	-5.68E-05		
CH4	C*CC.C+CH4<=>CC*CC+CH3	-1.06E-06	CH3+H2<=>CH4+H	2.93E-03
	C*CC.C+CH4<=>C*CCC+CH3	-6.79E-07	H+CH3(+M)<=>CH4(+M)	3.65E-04
	C*CCC.+CH4<=>C*CCC+CH3	-5.54E-07	C2H6+CH3<=>C2H5+CH4	2.94E-04
	C.*CCC+CH4<=>C*CCC+CH3	-5.62E-08	C2H4+CH3<=>C2H3+CH4	1.05E-04

Es ist zu erkennen, dass die H-Abstraktion aus dem Ethan-Molekül, initiiert durch das Wasserstoffradikal, der dominierende Schritt für die Ethan-Spaltung und zugleich verantwortlich für die Entstehung von Wasserstoff ist. Ethen, das Hauptprodukt der Ethanzersetzung, wird durch die Spaltung des Ethylradikals bzw. hauptsächlich über die H-Abstraktion durch das Wasserstoffradikal gebildet bzw. umgesetzt. Wasserstoff wird hauptsächlich über die H-Abstraktion durch das Methylradikal, welches durch die Ethandissoziation gebildet ist, verbraucht. Außerdem ist diese Reaktion auch verantwortlich für die Methanbildung. Der Hauptanteil an Ethan entsteht über die Rekombination der Ethylradikale und die Reaktion der Ethylradikale mit Wasserstoffradikalen. Ihre Rate ist jedoch viel langsamer als die der anderen Reaktionen.

A.2.4 Kettenreaktion – Reduzierter Reaktionsmechanismus

Basierend auf der Sensitivitäts- und der ROP-Analyse wird ein reduzierter Reaktionsmechanismus in Form einer Kettenreaktion entwickelt, welcher alle wichtigen elementaren Reaktionen zur Beschreibung der homogenen Gasphasenreaktionen des Modellgases 1 enthält (Kap. 7.1.1).

Beim Kettenstart wird das Ethan-Molekül durch Wärmezufuhr homolytisch in zwei Methyl-Radikale gespalten. Diese Reaktion wird oft als erster Schritt in der Chemie des thermischen Cracking der Kohlenwasserstoffe betrachtet. Die Methylradikale reagieren dann bevorzugt mit dem Wasserstoff, welches als Hauptkomponente im VERENA-Gas vorhanden ist, zu Methan und Wasserstoffradikalen. Durch diesen Radikaltransfer entstehen die Wasserstoffradikale. Sie reagieren mit einem weiteren Ethan-Molekül in dem ersten Schritt der Kettenfortpflanzung zu Wasserstoff und einem Ethyl-Radikal. Dieses Ethyl-Radikal reagiert in dem zweiten Schritt der Kettenfortpflanzung zum Ethen (dem Produkt) und einem neuen Wasserstoffradikal, mit dem der erste Schritt der Kettenfortpflanzung erneut durchlaufen wird und sich die Reaktionskette schließt. Wenn alles Ethan zersetzt ist, reagieren die freien Radikale mit einander zu einem stabilen Produkt, im vorliegenden Fall zu Methan über die Rekombination der Methyl- und der Wasserstoffradikale. Diese Reaktion bricht dann die Kettenreaktion ab.

A.3 Analyse des in der Kühlfalle anfallenden Kondensats

Bei den Experimenten mit verschiedenen Modellgasen in homogener Gasphase wurde das Produktgas durch zwei Kühlfallen geleitet, in denen bei einer Temperatur von 0 °C der für das Analytikgerät schädliche Wasserdampf auskondensiert wird. Jedoch könnten sich zugleich die während der Reaktionen entstehenden langkettigen Kohlenwasserstoffe im Kühlwasser niederschlagen, wenn ihre Taupunkte oberhalb 0°C liegen würden. Um zu überprüfen, ob solche Verbindungen bei den Auswertungen mit eingerechnet werden müssen, wurde das in der Kühlfalle anfallende Kondensat im Labor analysiert. Da es eine Vielzahl von Kondensatproben gibt, wird hier exemplarisch auf die Analyseergebnisse für den Versuch mit VERENA-Modellgas, bei dem die größte Menge an langkettigen Kohlenwasserstoffen im Kondensat zu erwarten ist, eingegangen.

Als Referenzprobe wurde zunächst das destillierte Wasser aus DVGW-Labor herangezogen und nach ihrer Zusammensetzung analysiert. Dessen in Abbildung A.6 gezeigte Analyseergebnis zeigt nur Spuren von Verunreinigungen an Aceton und Ethylhexan. Danach wurde dieses Wasser zur Kühlung des obengenannten Produktgases in Kühlfallen eingesetzt. Die Analyse für das anfallende Kondensat-Wasser-Gemisch in den beiden Kühlfallen (Abbildung A.7) zeigt, dass keine aromatischen Komponenten, wie z. B. Benzol, Toluol und Naphthalin, die bei den homogenen Gasphasenreaktionen häufig als Aufbauprodukte entstanden sind, im Kühlwasser zurückgehalten wurden. Es ist lediglich eine geringe Menge von 2-Methylnaphthalin entdeckt worden.

Da im VERENA-Modellgas alle Modellkohlenwasserstoffen, Methan, Ethan, Propan, Butan und Toluol, enthalten sind (Tabelle 4.4), ist für diese die Wahrscheinlichkeit, dass die schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffe während der homogenen Gasphasenreaktionen entstehen, am höchsten. Auf Basis des Analyseergebnisses ist deshalb davon auszugehen, dass die während aller Versuche gebildeten langkettigen Kohlenwasserstoffen weitestgehend in der Gasphase bleiben und somit mit den Analysegeräten erfasst werden können.

A Anhang

File : C:\HPCHEM\1\DATA\HUG\WAS1.D
Operator : Sabina Hug
Acquired : 1 Jul 2009 13:01 *bg* using AcqMethod HSSTAND
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: Huang, Blindwert
Misc Info : 33-250,M=2200,VRX, 30,6,5°/min
Vial Number: 3

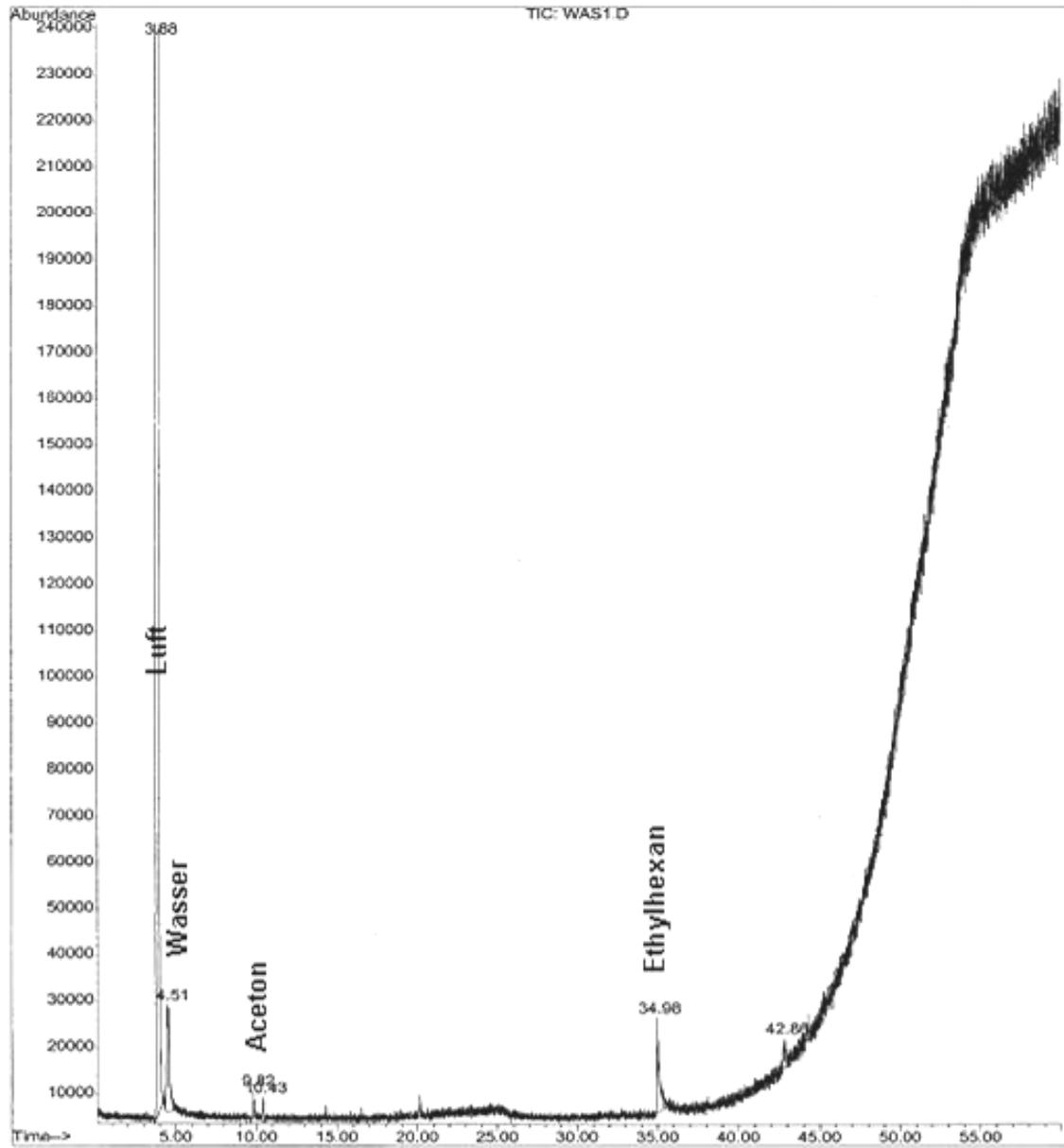


Abbildung A.6: GC/MS-Analyse vom destillierten Wasser aus DVGW-Labor

File : C:\HPCHEM\1\DATA\HUG\WAS2.D
 Operator : Sabina Hug
 Acquired : 1 Jul 2009 14:21 *Hg* using AcqMethod HSSTAND
 Instrument : GC/MS Ins
 Sample Name: Huang, Kondensat
 Misc Info : 33-250, M=2200, VRX, 30,6,5°/min
 Vial Number: 4

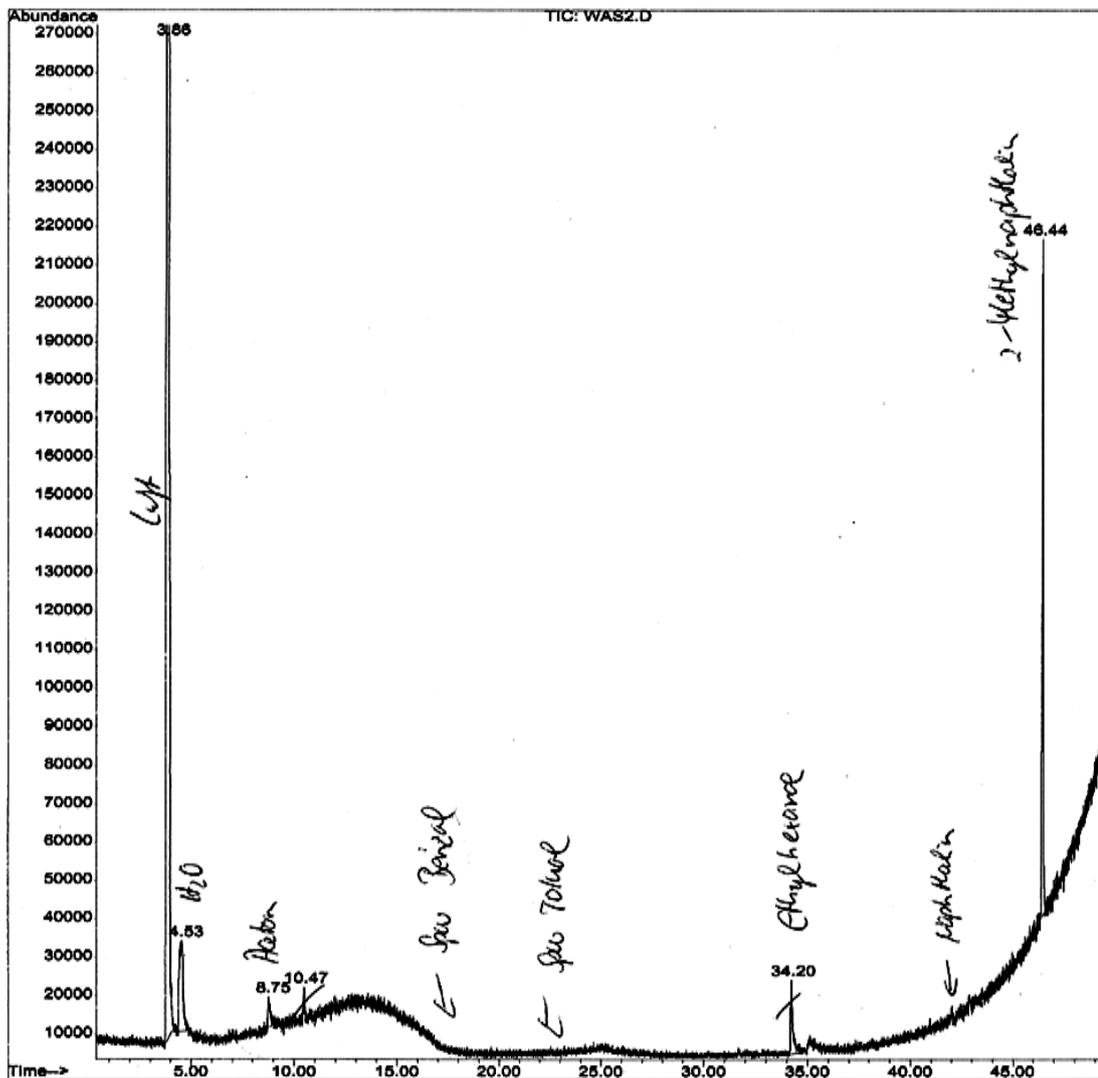


Abbildung A.7: GC/MS-Analyse vom Kondensat-Wasser-Gemisch in den beiden Kühlfallen für den Versuch zu homogenen Gasphasenreaktion mit dem ARENA-Modellgas (Tabelle 4.5)

A.4 Einfluss des Stofftransports auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Dampfreformierung von Ethan am Ni/YSZ-Katalysator

Im Fall der heterogen katalytischen Reaktion spielt der Stofftransport oft eine wichtige Rolle, und sein Einfluss muss deswegen bei der Bestimmung der reaktionskinetischen Daten berücksichtigt werden. Es gibt generell zwei Methoden zur Überprüfung des Stofftransporteinflusses auf die chemische Reaktion, nämlich das Wagner-Weisz-Wheeler Kriterium für Porendiffusion und das Damköhler Kriterium für Filmdiffusion. Hierzu werden zwei dimensionlose Zahlen, der Wagner-Weisz-Wheeler Modul M_w und das Produkt $Da_{II} \eta$, für die Ethandampfreformierung am Ni/YSZ-Katalysator berechnet.

A.4.1 Porendiffusion

Der Wagner-Weisz-Wheeler Modul M_w ist nach Levenspiel definiert [121]:

$$M_w = M_T^2 \eta \quad (\text{A4.1})$$

mit dem Thiele Modul für eine Reaktion nter-Ordnung :

$$M_T = L \cdot \sqrt{\frac{(n+1) k_V C_{i,0}^{n-1}}{2D_{eff}}} \quad (\text{A4.2})$$

und dem Porennutzungsgrad, welcher angibt, inwieweit die Reaktionsrate durch die Porendiffusion limitiert wird.

$$\eta = \frac{r_{i,V,obs}}{r_{i,V}} = \frac{k_{V,eff} C_{i,0}^n}{k_V C_{i,0}^n} \quad (\text{A4.3})$$

Werden Gleichungen A4.2 und A4.3 in die Gleichung A4.1 eingesetzt, erhält man:

$$M_w = L^2 \cdot \frac{(n+1) r_{i,m,obs}}{2D_{eff} C_{i,0}} \cdot \frac{m_{cat}}{V_{cat}} \quad (\text{A4.4})$$

Die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit der Ethandampfreformierung kann in Form eines Potenzansatzes angegeben werden (s. Kap. 7.3.2):

$$r_{i,m,obs} = k_{m,eff} P_{i,0}^{1.58} \quad (\text{A4.5})$$

Die charakteristische Länge der Katalysatorpartikel wird nach Gleichung A4.6 unter der Annahme, dass die Partikeln kugelförmig sind, berechnet:

$$L = \frac{d_p}{6} \Big|_{Kugel} \quad (\text{A4.6})$$

Schließlich kann der Wagner-Weisz-Wheeler Modul allein aus messbaren Größen berechnet werden:

$$M_w = \left(\frac{d_p}{6} \right)^2 \cdot \frac{2.58 (k_{m,eff} P_{i,0}^{1.58})}{2D_{eff} C_{i,0}} \cdot \frac{m_{cat}}{V_{cat}} \quad (A4.7)$$

Der effektive Porendiffusionskoeffizient von Ethan kann berechnet werden nach A4.8:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{i,M}} + \frac{1}{D_{i,Kn}} \cdot \frac{\tau_{cat}}{\epsilon_{cat}} \quad (A4.8)$$

Ferner lässt sich der Diffusionskoeffizient von Ethan im Gasgemisch nach Wilke bestimmen [129]:

$$D_{i,M} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=1, i \neq j}^N \left(\frac{y_j}{D_{i,j}} \right)} \quad (A4.9)$$

mit dem binären Diffusionskoeffizient nach Fuller et al. [130]:

$$\frac{D_{i,j}}{cm^2 s^{-1}} = \frac{0.00143 \left(\frac{T}{K} \right)^{1.75} \left[\left(\frac{M_i}{g mol^{-1}} \right)^{-1} + \left(\frac{M_j}{g mol^{-1}} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{p}{bar} \sqrt{2 \left[\left(\sum \Delta v_i \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum \Delta v_j \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2}} \quad (A4.10)$$

Hierbei können die Diffusionsvolumina eines nicht polaren binären Gemisches bei niedrigem Druck der Tabelle A.5 entnommen werden.

Der Knudsen Diffusionskoeffizient von Ethan wird nach Gleichung A4.11 berechnet:

$$D_{i,Kn} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (A4.11)$$

Für Gl. A4.7 wird die Ausgangskonzentration von Ethan aus seinem Ausgangspartialdruck nach dem idealen Gasgesetz berechnet:

$$C_{i,0} = \frac{P_{i,0}}{RT} \quad (A4.12)$$

Das Volumen des Katalysators wird nach A4.13 aus Einwaage und Dichte bestimmt:

$$V_{cat} = \frac{m_{cat} x_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{m_{cat} (1 - x_{Ni})}{\rho_{YSZ}} \quad (A4.13)$$

wobei x_{Ni} der Nickel-Massenanteil des reduzierten Katalysators (Anodensubstrat) ist.

A.4.2 Filmdiffusion

Die dimensionlose Zahl zur Beschreibung der Filmdiffusion ist definiert nach Baerns et al. [122]:

$$Da_{II}\eta = \frac{r_{i,V,obs}}{k_g C_{i,0}} \frac{V_{cat}}{S_{cat}} \quad (A4.14)$$

mit der zweiten Damköhler-Zahl, welche das Verhältnis der chemischen Reaktionsrate zur Stofftransportgeschwindigkeit darstellt:

$$Da_{II} = \frac{r_{i,V}}{k_g S_{cat} C_{i,0}} \frac{V_{cat}}{C_{i,0}} \quad (A4.15)$$

und dem Effectivfaktor, welcher angibt, inwieweit die Reaktionsrate durch die Filmdiffusion limitiert wird:

$$\eta = \frac{r_{i,V,obs}}{r_{i,V}} = \frac{k_{V,eff} C_{i,0}^n}{k_V C_{i,0}^n} \quad (A4.3)$$

Die volumenspezifische Reaktionsrate in A4.14 kann in eine auf die Katalysatormasse bezogene Form umgerechnet werden:

$$r_{i,V,obs} = r_{i,m,obs} \frac{m_{cat}}{V_{cat}} = k_{m,eff} P_{i,0}^{1,58} \frac{m_{cat}}{V_{cat}} \quad (A4.16)$$

Wird A4.16 in A4.14 eingesetzt, kann die $Da_{II} \eta$ -Zahl ebenfalls schließlich allein aus messbaren Größen berechnet werden:

$$Da_{II}\eta = \frac{k_{m,eff} P_{i,0}^{1,58}}{k_g C_{i,0}} \cdot \frac{m_{cat}}{S_{cat}} \quad (A4.17)$$

Der Stoffdurchgangskoeffizient kann berechnet werden nach A4.18:

$$k_g = \frac{Sh D_{i,M}}{d_p} \quad (A4.18)$$

Die Sherwood-Zahl für die Strömung durch eine Festbettschüttung berechnet sich nach Hines et al. [123]:

$$Sh = 0,91 \psi Re^{0,49} Sc^{1/3} \quad (0,01 < Re < 50) \quad (A4.19)$$

Der Formfaktor ψ für Kugel ist 1 und die Reynolds-Zahl ist definiert nach A4.20:

$$Re = \frac{v_0}{\nu_M \Psi a} \quad (A4.20)$$

wobei v_0 der Leerrohrgeschwindigkeit und a die volumenspezifische Oberfläche der Katalysatorpartikeln darstellt:

$$v_0 = \frac{\text{Gasvolumenstrom}}{\text{Querschnitt des Rohrreaktors}} = \frac{v \Phi}{A_R} \quad (\text{A4.21})$$

$$a = \frac{\text{geometrische Oberflaeche}}{\text{Volumen}} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \quad (\text{A4.22})$$

Die Schmidt-Zahl ist definiert nach A4.23:

$$Sc = \frac{v_M}{D_{i,M}} \quad (\text{A4.23})$$

Die kinematische Viskosität eines Gasmisches berechnet sich nach A4.24:

$$v_M = \frac{\eta_M}{\rho_M} \quad (\text{A4.24})$$

Die dynamische Viskosität eines Gasmisches berechnet sich nach Wilke [131]:

$$\eta_M = \frac{\sum_i y_i \eta_i}{\sum_j \frac{y_j \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\sqrt{8 \left(1 + \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \right)}}} \quad (\text{A4.25})$$

und die Dichte nach A4.26:

$$\rho_M = \frac{p}{RT} \cdot \frac{1}{\sum_i x_i / M_i} \quad (\text{A4.26})$$

wobei M_i die Molmasse, y_i den Molanteil und x_i den Massenanteil der Komponent i darstellt.

Die zur Berechnung von M_w und Da_{II} η verwendeten Daten und die Ergebnisse für die Kennzahlen wurden in Tabelle A.5 zusammengestellt.

Tabelle A.5: Die verwendeten Daten zur Berechnung dimensionloser Zahl M_w und $Da_{II} \eta$

verwendete Größe	Porendiffusion	Filmdiffusion
Reaktionsdruck p (bar)	1,54	1,54
Reaktionstemperatur T (°C)	730	730
Gaszusammensetzung (mol %)	Tabelle 4.4	Tabelle 4.4
Gasvolumenstrom F (mln/min, Normbedingung)	450	200-550
Masse des Katalystors m_{cat} (mg)	94,85	54,20-149,05
Partikeldurchmesser des Katalystors d_p (μm)	60-200	125
Ni-Massenanteil des Katalystors x_{Ni} (-)	0,37 [127]	0,37 [127]
Dichte von Nickel ρ_{Ni} (kg/m^3)	8908	8908
Dichte von YSZ ρ_{YSZ} (kg/m^3)	6000	6000
Porosität der Katalysatorpartikel ε_{cat} (-)	0,4 [115]	0,4
Tortuosität der Katalysatorpartikel τ_{cat} (-)	3 [122]	---
Reaktionsratekonstant $k_m(730^\circ\text{C})$ ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1,58}$)	0,0042	0,0042
Ausgangspartialdruck von Ethan $p_{i,0}$ (bar)	0,032	0,032
Ausgangskonzentration von Ethan $C_{i,0}$ (mol/l)	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$
Reaktionsordnung bezogen auf Ethan m (-)	1,58	1,58
Diffusionsvolumina von N_2 (-)	18,5	18,5[132]
Diffusionsvolumina von H_2 (-)	6,1	6,1[132]
Diffusionsvolumina von H_2O (-)	13,1	13,1[132]
Diffusionsvolumina von CO (-)	18,0	18,0[132]
Diffusionsvolumina von CO_2 (-)	26,9	26,9[132]
Diffusionsvolumina von CH_4 (-)	25,1	25,1[132]
Diffusionsvolumina von C_2H_6 (-)	45,7	45,7[132]
C_2H_6 -Diffusionskoeffizient im Gemisch $D_{i,M}$ (730°C , $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	1,0122	1,0122
Knudsen-Diffusionskoeffizient C_2H_6 $D_{i,Kn}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$5,32 \cdot 10^{-2}$	---
eff. Porendiffusionskoeffizient C_2H_6 $D_{i,eff}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$6,74 \cdot 10^{-3}$	---

A Anhang

Wagner-Weisz-Wheeler Modul M_w (-)	0,04-0,44	---
Dynamische Viskosität N_2 μ_{N_2} (730°C, μ pa s)	---	42,1[132]
Dynamische Viskosität H_2 μ_{H_2} (730°C, μ pa s)	---	20,6[132]
Dynamische Viskosität H_2O μ_{H_2O} (730°C, μ pa s)	---	37,6[132]
Dynamische Viskosität CO μ_{CO} (730°C, μ pa s)	---	40,5[132]
Dynamische Viskosität CO_2 μ_{CO_2} (730°C, μ pa s)	---	41,4[132]
Dynamische Viskosität CH_4 μ_{CH_4} (730°C, μ pa s)	---	27,8[132]
Dynamische Viskosität C_2H_6 $\mu_{C_2H_6}$ (730°C, μ pa s)	---	25,6[132]
Kinematische Viskosität von Feed ν_M (730°C, $cm^2 s^{-1}$)	---	0,6719
Schmidt-Zahl Sc (-)	---	3,0837
Querschnitt des Rohrreaktors A_0 (cm^2)	---	0,43
Leerrohrgeschwindigkeit v_0 ($cm s^{-1}$)	---	15,24-41,91
Reynolds-Zahl Re (-)	---	$(1,59-4,37) \cdot 10^{-2}$
Sherwood-Zahl Sh (-)	---	0,174-0,286
Stoffdurchgangskoeffizient k_g ($cm s^{-1}$)	---	15,6-25,5
Oberfläche der Katalysatorpartikeln S_{cat} (cm^2)	---	3,42-9,41
$Da_{II} \eta$	---	$(3,47-2,11) \cdot 10^{-2}$

A.5 Berechnung der Bodensteinzahl (Bo)

Bei der Modellierung der homogenen Gasphasenreaktionen verschiedener KWST bzw. bei der Ermittlung reaktionskinetischer Parameter der Dampfreformierung von Ethan wurde der Rohrreaktor als ein idealer Pfropfstromreaktor (PFR) betrachtet, d.h. die axiale Dispersion wurde vernachlässigt. Tatsache ist jedoch, dass der Vermischungsgrad in einem realen Reaktor zwischen dem des idealen Rührkessels und dem des idealen Pfropfstromreaktors liegt. Der Einfluss axialer Dispersion auf Verweilzeitverhalten im Reaktor wird hier nach dem Dispersionsmodell über die Bodensteinzahl Bo abgeschätzt. Diese Kennzahl gibt das Verhältnis der Stofftransportströme von Konvektion zu Dispersion im Reaktor an. Für $Bo = 0$ ergibt sich der ideale Rührkessel. Mit steigenden Bo-Zahlen wird die Verweilzeitverteilung enger und nähert sich schließlich dem Verhalten eines idealen Strömungsrohrs an. Für Bo-Zahlen größer 100 kann der Einfluss der axialen Dispersion vernachlässigt werden [122]. Die Bodensteinzahl Bo wird definiert als das Verhältnis aus dem Produkt der Länge der Reaktionszone l mit der Leerrohrgeschwindigkeit v_0 zu dem axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} :

$$Bo = \frac{v_0 \cdot l}{D_{ax}} \quad (A5.1)$$

Dabei lässt sich der axiale Dispersionskoeffizient im Reaktorrohr nach Baerns bei Reynoldszahlen $Re < 2000$ [122]:

$$D_{ax} = D_{i,M} + \frac{v_0^2 \cdot d_{i,R}^2}{192 \cdot D_{i,M}} \quad (A5.2)$$

bzw. in Festbettschüttungen nach VDI-Wärmeatlas Mh4 [132]:

$$\frac{D_{ax}}{D_{i,M}} = \frac{D_{Bett}}{D_{i,M}} + \frac{Pe_0}{K_{ax}} \quad (A5.3)$$

berechnen. Unter der Annahme, dass das Katalysatorfestbett aus gleich großen Kugeln besteht, ist der Wert der Konstanten K_{ax} mit 2 anzunehmen. Das

Verhältnis des Diffusionskoeffizienten im Festbett D_{Bett} zu dem im Leerraum $D_{i,M}$ kann nach VDI-Wärmeatlas Dee3:

.

$$\frac{D_{\text{Bett}}}{D_{i,M}} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}} \quad (\text{A5.4})$$

berechnet werden [132].

Die molekulare Pecletzahl ist definiert nach Gl. A5.5:

$$Pe_0 = \frac{v_0 \cdot d_p}{D_{i,M}} \quad (\text{A5.5})$$

Für die Untersuchungen zur homogenen Gasphasenreaktion bzw. heterogenen Dampfreformierung werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Modellgase eingesetzt, die sich aus mehreren Komponenten zusammensetzen. Aus diesem Grund wird der größtmögliche Diffusionskoeffizient im Gasgemisch für die Abschätzung der Bodensteinzahl gewählt. Dies ist für Wasserstoff der Fall.

In Tabelle A.6 ist der Gang der Berechnungen dargestellt. Die Bodensteinzahlen wurden für die homogene Gasphasenreaktion und die heterogene Dampfreformierung von Modellgas 1, bei den jeweils ungünstigsten Einstellungen ermittelt, das bedeutet bei der höchsten eingestellten Temperatur von 910 °C bzw. 730 °C, der kürzsten Reaktionszone mit der Länge von ca. 32 cm bzw. 3,3 cm, dem geringsten Normvolumenstrom von 500 bzw. 350 ml/min. Für alle Versuche ist den Berechnungen zufolge die Annahme eines idealen Strömungsrohrs gerechtfertigt.

Tabelle A.6: Die berechneten Bo-Zahlen für die homogene Gasphasereaktion bzw. die heterogene Ethandampfreformierung

verwendete Größe	Homogene Gasphasenreaktion	Heterogene Ethanreformierung
Reaktionsdruck p (bar)	1,2	1,54
Reaktionstemperatur T (°C)	910	730
Gasvolumenstrom v_{Φ_N} (ml/min, Normbedingung)	500	350
Innendurchmesser des Reaktors $d_{i,R}$ (mm)	8	8
Durchmesser des Thermoelements (mm)	3	3
Effektiver Querschnitt des Reaktors A_0 (cm ²)	0,4	0,4
Leerrohrgeschwindigkeit v_0 (cm s ⁻¹)	59,4	50,3
Partikeldurchmesser des Katalystors d_p (µm)	-	100
Porosität der Festbettschüttung ε_{Bett} (-)	-	0,4
Diffusionsvolumina von N ₂ (-)	18,5	18,5[132]
Diffusionsvolumina von H ₂ (-)	6,1	6,1[132]
Diffusionsvolumina von H ₂ O (-)	13,1	13,1[132]
Diffusionsvolumina von CO (-)	18,0	18,0[132]
Diffusionsvolumina von CO ₂ (-)	26,9	26,9[132]
Diffusionsvolumina von CH ₄ (-)	25,1	25,1[132]
Diffusionsvolumina von C ₂ H ₆ (-)	45,7	45,7[132]
H ₂ -Diffusionskoeffizient im Gemisch $D_{i,M}$ (cm ² s ⁻¹)	7,74	4,52
Konstante K_{ax} (-)	-	2
Molekulare Pecletzahl Pe (-)	-	0,11
H ₂ -Diffusionskoeffizient Bett $D_{i,Bett}$ (cm ² s ⁻¹)	-	1,02

A Anhang

Axialer Diffusionskoeffizient D_{ax} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	9,26	1,27
Länge der Reaktionszone l (cm)	32	3,3
Bodensteinzahl Bo (-)	205	131
Kinematische Viskosität $\nu_M(730^\circ\text{C}, \text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	0,6719	0,6719
Reynoldszahl Re (homogene Reaktion im Rohr) bzw. Re_{Bett} (heterogene Reaktion im Schüttbett)	71	1,25

A.6 Ergänzungen zu den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen

A.6.1 Thermodynamische Untersuchung zum Einfluss der Reaktionstemperatur bzw. des Wasserdampfanteils auf die Rußbildung

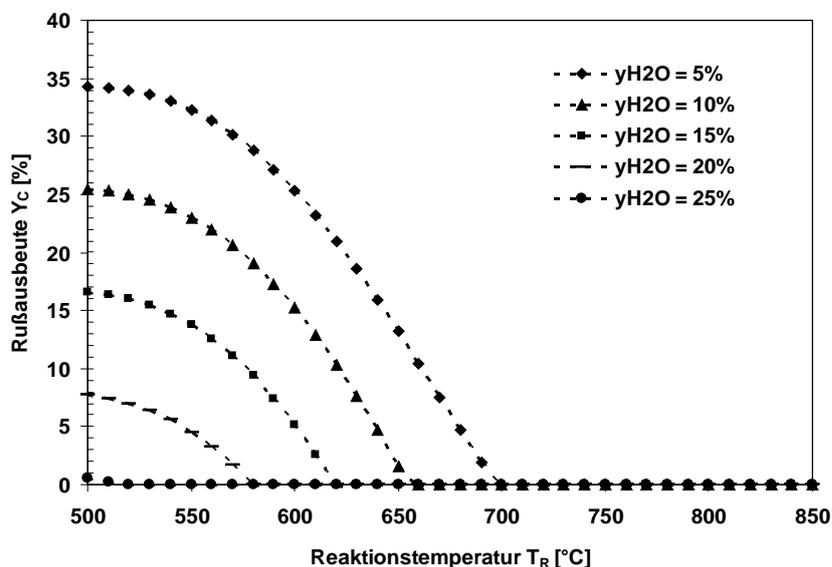


Abbildung A.8: Thermodynamisch berechnete Rußausbeute für Modellgas 1 bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfanteilen ($p=1,2$ bar, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=1,3$, $C_3H_8=0$, $C_4H_{10}=0$, $C_7H_8=0$, $H_2O=5$ bis 25% , Rest N_2)

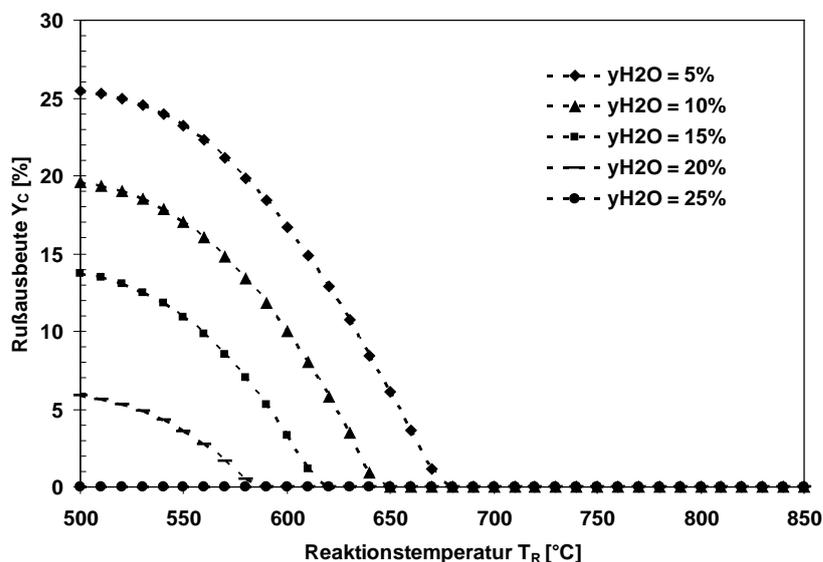


Abbildung A.9: Thermodynamisch berechnete Rußausbeute für Modellgas 2 bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfanteilen ($p=1,2$ bar, Gaszusammensetzung [Vol.-%]: $H_2=29,1$, $CO=3,7$, $CO_2=11,9$, $CH_4=4,8$, $C_2H_6=0$, $C_3H_8=0,8$, $C_4H_{10}=0$, $C_7H_8=0$, $H_2O=5$ bis 25% , Rest N_2)

A.6.2 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der wichtigsten Reaktionen bei der internen Dampfreformierung eines Brenngases

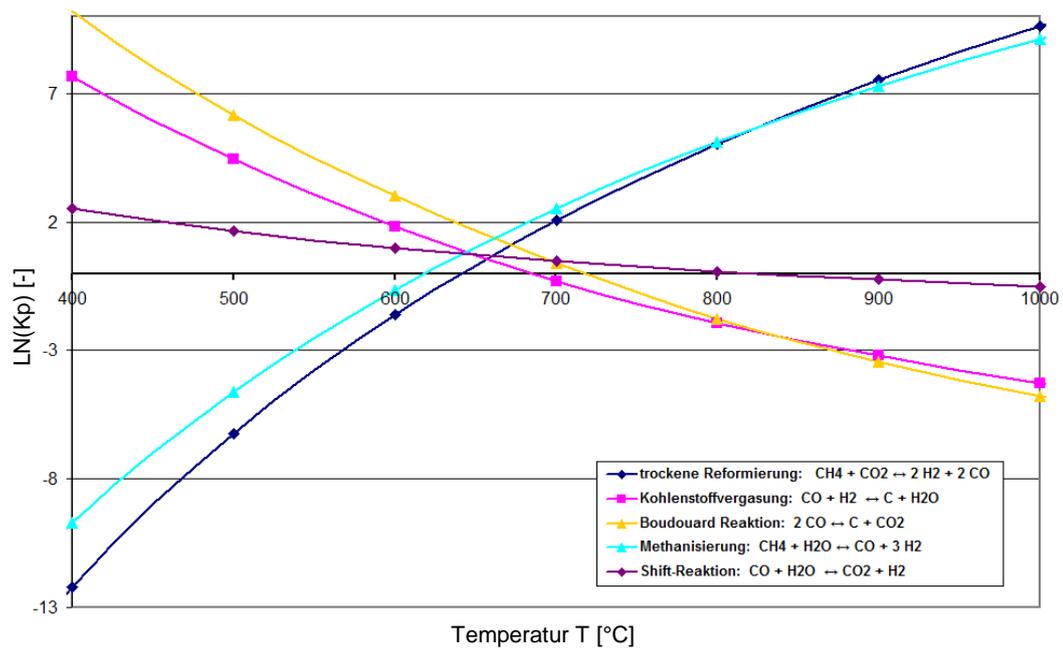


Abbildung A.10: Gleichgewichtskoeffizienten verschiedener Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen ($p=1$ bar)

Literatur

- [1] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: „Kurzstudie: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen“, Hannover, S. 9-15, 2010.
- [2] A. Böhling (V.i.S.d.P.): „Energie [R]evolution - Ein nachhaltiger World Energy Outlook 2010 für eine klimagerechte Energieversorgung“, Hamburg, S. 1-5, 2010.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: „Energie in Deutschland: Trends und Hintergründe zur Energieversorgung“, aktualisierte Ausgabe, Berlin, S.15-25, August 2010.
- [4] M. Mogensen, K. Kammer: “Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells“, Annual review of materials research, Vol. 33, p. 321-331, 2003.
- [5] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte: „Direct Oxidation of hydrocarbons in a Solid-oxide fuel cell“, Nature, Vol. 404, p. 265-267, 2000.
- [6] C. Fischer, A. Mareske: “Energietechnik und Wirtschaft in: Karl-Heinrich Grote und Jörg Feldhusen (Hrsg): Doppel Taschenbuch für den Maschinenbau“, Springer Verlag, Berlin und Heidelberg, S. L22, 22. Auflage 2007.
- [7] S. Bajohr: Untersuchungen zur Propanpyrolyse unter den Bedingungen der Vakuum-/Gasaufkohlung von Stahl. Universität Karlsruhe, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Dissertation, S. 53-80, 152-154, 2002.
- [8] U. Bossel, “The Birth of the Fuel Cell (1835-1845). Complete Correspondence between Christian Friedrich Schönbein and William Robert Grove, European Fuel Cell Forum, Lucern, Switzerland, 2000.
- [9] E. Ivers-Tiffée, „Brennstoffzellen und Batterien“, Vorlesungsskript, S. 45-53, 2007.
- [10] H. Timmermann, „Untersuchungen zum Einsatz von Reformate aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC“, Diss. Uni. Karlsruhe, S. 11-38, 2009.
- [11] T. Sperle, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, Appl. Catal. A., Vol. 282, p.195, 2005.

-
- [12] M. Kaltschmitt, W. Streicher: „Regenerative Energien in Österreich – Grundlagen, Systemtechnik, Umweltaspekte, Kostenanalyse, Potenziale, Nutzung“, 1. Auflage, Vieweg + Teubner | GWV Fachverlage, Wiesbaden. S. 339-340, 2009.
- [13] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): „CEN/TS 14961: 2005 (Feste Biobrennstoffe-Brennstoffspezifikationen und –klassen)“, Beuth Verlag, Berlin, 2005.
- [14] H. Hofbauer, M. Kaltschmitt, T. Nussbauer: „*Thermo-chemische Umwandlungsprozesse*. In: Martin Kaltschmitt, Hans Hartmann, Hermann Hofbauer (Hrsg.): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren“, Springer Verlag, Berlin und Heidelberg, S. 377-378, 599-669, 2009.
- [15] I. Obernberger, „Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente“, Schriftenreihe Thermische Biomassennutzung (1), dbv, Graz, 1997.
- [16] H. Hartmann, T. Böhm, L. Maier, „Naturbelassene biogene Festbrennstoffe- Umweltrelevante Eigenschaften und Einflussmöglichkeiten“, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.) , München, 2000, Reihe: Materialien, Nr. 154.
- [17] B. J. Alloway, „Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen“, Springer Verlag, Berlin und Heidelberg, S. 20-30, 1999.
- [18] J. Ahrenfeldt: “Biomass to Gas: Thermal conversion of biomass into secondary products – the case of gasification and pyrolysis” 12th European conference on Biomass and Waste, Amsterdam, 2002.
- [19] F. P. Nagel, „Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells: Systems analysis and Proof-of-concept“, Dissertation, p. 22-30, ETH Zurich, 2008
- [20] H. Hofbauer, „Conversion technologies: Gasification overview 15th European Biomass conference & Exhibition, Berlin, 7-11 May 2007.
- [21] T. Nussbaumer, „Technische Energienutzung von Biomasse“, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland, 2004.

- [22] B. Teislev, „Wood-chips gasifier combined heat and power”, Babcock & Wilcox Volund R&D Centre, Kolding, Denmark, 2001.
- [23] A. Beenackers, *Renew. Energy*, Vol. 16, p. 1180-1186, 1999.
- [24] A. Vogel, M. Bolhàr-Nordenkampf, M. Kaltschmitt, H. Hofbauer, R. Berger, A. Kather, M. Kübel, B. Staiger, L. Wiese, *Analyse und Evaluierung der thermo-chemischen Vergasung von Biomasse*, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster, S.50-52, 2006.
- [25] M. Kaltschmitt, W. Streicher: „Regenerative Energien in Österreich – Grundlagen, Systemtechnik, Umweltaspekte, Kostenanalyse, Potenziale, Nutzung“, 1. Auflage, Vieweg + Teubner | GWV Fachverlage, Wiesbaden. S. 394-403, 2009.
- [26] H. A. M. Knoef (Editor), „Handbook Biomass Gasification”, issued by biomass technology group B. V., Enschede, the Netherlands, p. 22-37, 115-161, 2005.
- [27] D. J. Stevens, „Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Larger-Scale Biomass Gasification Systems”, National Renewable Energy Laboratory, Golden, United States of America, 2001.
- [28] Website, <http://www.heatpipe-reformer.de>, January 2008.
- [29] R. Rauch, H. Hofbauer, „Zweibett-Wirbelschichtvergasung in Güssing mit $2MW_{el}/4,5MW_{th}$ ”, in: *Proceedings of the 7tes Holzenergiesymposion*“, Zurich, Switzerland, 2002, 18th October.
- [30] O. Schulze, „Advanced gas cleaning for biomass gasification, in: *Proceedings of the IEA Workshop 5*”, Dresden, Germany, 2006, 12th to 14th June.
- [31] E. Dinjus, „Synthesegas aus Biomasserohstoff für Kraftstoffe und organische Grundchemikalien“, *Journalisten und Wissenschaftler im Gespräch – „Rohstoffwandel: Kohle, Öl, Gas, Biomasse - was ist die Zukunft?“*, Ludwigshafen, 21. / 22. November 2006.
- [32] D. Dahmen, E. Dinjus, „Biomasse - nicht nur eine Ergänzung zu fossilen erneuerbarer Energieträgern“, *Vorlesung, ITC-CPV, Karlsruher Institute of Technology*, Kap. 4.
- [33] M.J. Antal, S. G. Allen, D. Schulman, Xu X., R.J. Divilio, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 39, p. 4040-4053, 2000.

-
- [34] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht, J. Supercrit. Fluids Vol. 17, p. 145, 2000.
- [35] N. Boukis, U. Galla, H. Müller, E. Dinjus, „Erzeugung von wasserstoffreichem Brenngas aus Biomasse in überkritischem Wasser“, DGMK Tagungsbericht 2008-2, S. 239-245.
- [36] A.A.C.M., Beenackers, K. Maniatis, “Gasification Technologies for Heat and Power from Biomass. In: M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater, (Hrsg.): Biomass Gasification & Pyrolysis – State of the art and future prospects; CPL Press, Newbury, S. 24-52, 1997.
- [37] K. Kwant, H. Knoef, “Status of Gasification in Countries Participating in the IEA Biomass Gasification and GasNet Activity”, IEA Bioenergy/GasNet publication, Netherlands, August 2004.
- [38] Ph. Hofmann, A. Schweiger, L. Fryda, K.D. Panopoulos, U. Hohenwarter, J.D. Bentzen, J.P. Ouweltjes, J. Ahrenfeldt, U. Henriksen, E. Kakaras, “High temperature electrolyte supported Ni-GDC/YSZ/LSM SOFC operation on two-stage Viking gasifier product gas”, Journal of Power Sources Vol. 173, p. 357–366, 2007.
- [39] M. Kleinhappl, M. Rumpl, St. Martini, J. Zeisler, „Vergasung unterschiedlicher Rohstoffe in einer gestuften Schmelzvergasung, mit nachfolgender Heißgasreinigung und CO-Shift-Katalyse, DGMK-Tagungsbericht“, S. 81-91, 2010-2
- [40] H. Hofbauer, „Biomass CHP-Plant Güssing-A Success Story“. Expert Meeting on the Future for Biomass Pyrolysis and Gasification: Status, Opportunities and Policies for Europe, Strasbourg, France, 30. Sep. – 1. October, 2002.
- [41] K. Stahl, M. Neergaard, J. Nieminen, “Värnamo Demonstration Programme – Final Report”, 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June, 2000.
- [42] K. Salo, “Applications of Bubbling Fluidized Bed Gasification”, International Workshop Co-gasification of coal, biomass and waste, CIEMAT Madrid, Spain, 12-13, November, 2009.

- [43] K. Raffelt, E. Henrich, J. Steinhardt, „Herstellung und Eigenschaften von Slurries aus Biomasse für die Biomassevergasung“, DGMK-Tagungsbericht, S. 333-340, 2004-1.
- [44] W. Köppel, S. Bajohr, R. Reimert, „Rohgaskonditionierung bei hoher Temperatur – Stand der Technik, eine Übersicht“, DGMK-Tagungsbericht, S. 161-168, 2004-1.
- [45] M. Bolhär-Nordenkampf, S. Fürnsinn, H. Hofbauer, „Exergetische Analyse und Bewertung von Gasreinigungsverfahren zur Staub- und Teerabscheidung aus Produktgas der thermochemischen Umwandlung“, DGMK-Tagungsbericht, S. 169-176, 2004-1.
- [46] H. Anderl, A. Mory, T. Zotter, “BioCoComb – Gasification of Biomass and Co-Combustion in a Pulverized-Coal-Boiler”. Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Savannah, Georgia, USA, 16 – 19, May, 1999
- [47] H. Spliethoff, “Status of biomass gasification for power generation”, IFRF Combustion Journal Article Number 200109, November 2001
- [48] D.C. Dayton, “Fuel cell integration: A study of the impacts of gas quality and impurities”, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO, NRERL/MP-510-30298, June, 2001
- [49] A. Schweiger, U. Hohenwarter, J. Karl, “Verstromung von Biomasse - Produktgasen in Solid Oxide Fuel Cells“, 9th Symposium Energieinnovation, S. 198 - 210, 2006.
- [50] N. Dekker, G. Rietveld, “Highly efficient conversion of ammonia into electricity by solid oxide fuel cells”, in: Proceedings of the Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 28 June–2 July, 2004
- [51] Ceramic Fuel Cells Ltd., Produkt Datenblatt BlueGen, www.cfcl.com.au, 21.01.2010
- [52] Callux, „Praxistest Brennstoffzelle fürs Eigenheim – Hintergründe und Aktivitäten“, www.callux.net, April, 2009
- [53] R. Kikuchi, K. Eguchi, „Solid Oxide Fuel Cell as a Multi-Fuel Applicable Power Generation Device“, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 47, S. 225-238, 2004

-
- [54] B. D. Madsen, S. A. Barnett, "Effect of Fuel Composition on the Performance of Ceramic-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes", *Solid State Ionics*, Vol. 176, S. 2545-2553, 2005
- [55] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, "Ru-Catalyzed Anode Materials for Direct Hydrocarbon SOFCs", *Electrochimica Acta*, Vol. 48, p. 2531-2537, 2003
- [56] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuni, S. Yoshida, M. Sano, "A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cells in Hydrocarbon-Air Mixtures", *Science*, Vol. 288, p. 2031-2033, 2000
- [57] C. Spitta, „Entwicklung eines neuartigen Konzeptes propanbetriebener SOFC-Brennstoffzellen durch Reformierung mit partieller Anodenabgas-Rückführung (SOFC-AAGR)“, 2. Workshop „AiF-Brennstoffzellenallianz“, 17. Feb. 2009
- [58] H. He, J. M. Vohs, R. J. Gorte, "Carbonaceous Deposits in Direct Utilization Hydrocarbon SOFC Anode", *Journal of Power Sources*, Vol.144, p.135-140, 2005.
- [59] S. McIntosh, J. M. Vohs, R. J. Gorte, "Impedance Spectroscopy for the Characterization of Cu-Ceria-YSZ Anodes for SOFCs", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, p. A1305-A1312, 2003
- [60] G. Bae, J. Bae, P. Kim-Lohsoontorn, J. Jeong, "Performance of SOFC coupled with n-C₄H₁₀ autothermal reformer: Carbon deposition and development of anode structure", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, p. 12346-12358, 2010
- [61] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S.-I. Lee, J. M. Vohs, R. J. Gorte, O. H. Al-Madhi, B. O. Dabbousi, "A Study of Carbon Formation and Prevention in Hydrocarbon-Fueled SOFC", *Departmental Papers (CBE)*, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, University of Pennsylvania, p. 1-26, 2006
- [62] S. Baron, N. Brandon, A. Atkinson, B. Steele, R. Rudkin, "The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 126, p. 58-66, 2004

-
- [63] S. Martini, M. Kleinhappl, H. Hofbauer, „Kopplung von Biomassevergasung mit SOFC-Brennstoffzellensystemen“, DGMK-Tagungsbericht, S. 157-164, 2008-2
- [64] T. Proell, C. Aichernig, R. Rauch, H. Hofbauer, “COUPLING OF BIOMASS STEAM GASIFICATION AND AN SOFC - GAS TURBINE HYBRID SYSTEM FOR HIGHLY EFFICIENT ELECTRICITY GENERATION”, Proceedings of ASME Turbo Expo 2004: Power for Land, Sea, and Air, Vienna, Austria, June 14-17, 2004
- [65] M. Heddrich, M. Jahn, F. Marschallek, R. Näke, „Entwicklung und Aufbau eines Brennstoffzellensystems für den Einsatz von Biogas“, 6. Riesaer Brennstoffzellen-Workshop, Glaubitz, 26. Februar 2008
- [66] Y. Shiratoria, T. Oshima, K. Sasaki, “Feasibility of direct-biogas SOFC“, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, p. 6316-6321, 2008
- [67] I. Kang, Y. Kang, S. Yoon, G. Bae, J. Bae, “The operating characteristics of solid oxide fuel cells driven by diesel autothermal reformat“, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, p. 6298-6307, 2010
- [68] Jeremy Lawrence, Matthias Boltze, “Auxiliary power unit based on a solid oxide fuel cell and fuelled with diesel“, Journal of Power Sources, Vol. 154, p. 479–488, 2006
- [69] S. McIntosh, J. M. Vohs, R. J. Gorte, Electrochim. Acta, Vol. 47, p. 3815, 2002
- [70] J. P. Ouweltjes, P. V. Aravind, N. Woudstra, “Biosyngas Utilization in Solid Oxide Fuel Cells With Ni/GDC Anodes“, Journal of Fuel Cell Science and Technology, Vol. 3, p. 495-498, 2006
- [71] V. Modafferi et al., Applied Catalysis A: General, Vol.334 p.1–9, 2008
- [72] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Applied Catalysis B: Environmental Vol. 82, p. 103-113, 2008
- [73] M. Hauth, J. Karl, „Entwicklungsstand innovativer SOFC Systeme zur dezentralen Energiebereitstellung“, 11. Symposium Energieinnovation, Graz/Austria, 10.-12.2.2010
- [74] D. L. Trimm, “The formation and removal of coke from nickel catalyst“, CATAL. REV.-SCI. ENG., Vol.16(2), p.155-169, 1977

-
- [75] L. S. Lob, D. L. Trimm, J. L. Figuciredo, "Proceedings of the Vth International Congress on Catalysis", p. 1125, 1972
- [76] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, J. Catal., Vol.26, p.31, 1972
- [77] S. Diamond, Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1965.
- [78] J. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm, *Ibid.*, Vol. 48, p.155,1977
- [79] C. Bernardo, L. S. Lob, J. Catal., Vol. 2, p.267, 1975
- [80] J. L. Figueiredo, Ph.D. Thesis, University of London, 1975
- [81] H. Wang, M. Frenklach, "Calculations of RateCoefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals", J. Phys Chem. Vol.98, p. 11465-11489, 1994
- [82] K. Y. Grace Chan, F. Inal and S. Senkan, "Suppression of Coke Formation in the Steam Cracking of Alkanes: Ethane and Propane", Industrial & Engineering Chemistry Research Vol.37, p. 901-907, 1998
- [83] I. Alstrup, M. T. Tavares, C. A. Bernardo, O. Sørensen, and J. R. Rostrup-Nielsen, "Carbon formation on nickel and nickel-copper alloy catalysts", Materials and Corrosion, Vol.49, p.367-372, 1998
- [84] J.I. Villacampa, C. Royoa, E. Romeoa, J.A. Montoy, P. Del Angel, and A. Monzón, "Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts Reaction and regeneration studies", Applied Catalysis A: General, Vol.252 p.363–383, 2003
- [85] A. Leonide, X. Huang, E. Dinjus, N. Boukis, U. Galla, „SOFC für regenerative Brennstoffe aus hydrothormaler Vergasung“, Abschlussbericht, S 17-19, 2009.
- [86] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, 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, p. 221-228, 1996
- [87] A. Mai, V. A. C. Haanappel, F. Tietz, I. C. Vinke, D. Stöver, "Microstructural and Electrochemical Characterisation of LSCF-Based Cathodes for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells", in S. C. Singhal et al. (Hrsg.): Proceedings of the 8th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VIII), Pennington, NJ. PV, Band 1, p. 525-532, 2003

-
- [88] E. Dannhäuser, „Bewertung verschiedener quantitativer Multikomponenten-Gasanalysemethoden anhand von Produktgasen der internen Reformierung in der SOFC-Brennstoffzelle. Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Diplomarbeit, 2003
- [89] 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*, Vol. 46, p. 137-145, (2-3) 1998
- [90] J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles, “Steam/CO” 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*, Vol. 41, p. 4252-4265, (17) 2002
- [91] A. Müller, „Untersuchungen zur Rußbildung bei Einsatz von Kohlenwasserstoffgasen in der SOFC-Hochtemperaturbrennstoffzelle“, Universität Karlsruhe, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Studienarbeit, 2009
- [92] G. K. Gupta, Ethan S. Hecht, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, “Gas-phase reactions of methane and natural-gas with air and steam in non-catalytic regions of a solid-oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, Vol.156, p.434–447, 2006
- [93] C. Y. Sheng, A. M. Dean, “Importance of Gas-Phase Kinetics within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell”, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 108, p. 3772-3783, 2004
- [94] G. K. Gupta, A. M. Dean, K. Ahn, R. J. Gorte, “Comparison of conversion and deposit formation of ethanol and butane under SOFC conditions”, *Journal of Power Sources*, Vol. 158, p. 497-498, 2006
- [95] N. Laosiripojanaa, W. Sangtongkitcharoenb, S. Assabumrungrat, “Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂”, *Fuel* Vol. 85, p. 323–332, 2006
- [96] H. Zhu, R. J. Kee, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann and D. G. Goodwin, *Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in*

-
- Solid-Oxide Fuel Cells, Journal of The Electrochemical Society, Vol.152 (12), p. A2427-A2440, 2005
- [97] Getting Started with CHEMKIN, Release 4.0.1, p.14-17, 2004
- [98] R. J. Kee, M. E. Coltrin, and P. Glarborg, chemically Reacting Flow: Theory and Practice, John Wiley, New York (2003)
- [99] S. Raseev, Thermal and catalytic processes in petroleum refining, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 55-56 (2003)
- [100] H. G. Davis, R. G. Keister, Industrial and Laboratory Pyrolysis, Albrigh, Crynes, American Chemical Society, ch. 22, p. 392, 1976
- [101] A. Jess, „Thermische und katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in wasserstoff- und wasserdampfreicher Atmosphäre“, Habilitationsschrift, p. 48-51, 1996
- [102] D. J. Hucknal, „Chemistry of Hydrocarbon Combustion“, Chapman and Hall, London, p.355,1985
- [103] S. C. Singhal, K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Application, Elsevier, ISBN 1856173879, 2003
- [104] R.J. Farrauto and C.H. Batholomew, “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes”, 1st Ed. Blackie, London, p. 341–357, 1997
- [105] C. M. Chun, J. D. Mumford, and T. A. Ramanarayanan, “Carbon-Induced Corrosion of Nickel Anode”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 147 (10), p.3680-3686, 2000
- [106] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, C. H. Wang, Adv. Mater. Vol.12, p.1465, 2000
- [107] X. Wang and R. J. Gorte, Steam reforming of *n*-butane on Pd/ceria, Catalysis Letters, vol. 73, p.15-19, 2001
- [108] H. He, J. M. Hill, Applied Catalysis A: General, Vol. 317, p.284–292, 2007
- [109] S. de Souza, S.J. Visco, L.C. De Jonghe, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, p.L35, 1997
- [110] A.V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J. W. Kim, Solid State Ion., Vol.131, p.189, 2000
- [111] R.J. Kee, H. Zhua, D.G. Goodwin, Proceedings of the Combustion Institute 30, p.2382–2384, 2005

-
- [112] A. Kruse, *The Journal of supercritical fluids*, Vol. 47, p. 391-399, 2009
- [113] J. Xu, G. F. Froment, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics", *AIChE Journal*, Vol. 35, p.88-96, 1989
- [114] H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, Vol.209, p.365-384, 2002
- [115] H. Timmermann, W. Sawady, R. Reimert, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources*, Vol.195, p.214–222, 2010
- [116] J.R. Rostrup-Nielsen, "Steam reforming Catalysis", Danish Technical Press Copenhagen, Copenhagen, p.89-99, 1975
- [117] K.S.M Bhatta, G.M. Dixon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol.8, p.324, 1969
- [118] K.S.M Bhatta, G.M. Dixon, *Trans. Faraday Soc.*, Vol.63, p. 2217, 1967
- [119] X. Wang, R.J. Gorte, *Applied Catalysis A: General*, Vol.224, p. 209-218, 2002
- [120] B. T. Schädel, M. Duisberg, O. Deutschmann, *Catalysis Today*, Vol.142, p. 42 – 51, 2009
- [121] O. Levenspiel, "Chemical reaction engineering", 3rd ed., John Wiley & Sons, ISBN 0-471-25424-X, p. 381-391, 1999
- [122] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, „Chemische Reaktionstechnik“, Band 1, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 73-78 und 111-117, 1992
- [123] Hines and Maddox, *Mass transfer: Fundamentals and Applications*, Prentice Hall, p.194, 1985
- [124] P.B. Tottrup, *App. Catal.*, Vol. 4, p. 377, 1982
- [125] A.A. Adesina, P. Praharso, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Chemical Engineering Journal*, Vol.99, p.131–136, 2004
- [126] C. M. Van den Bleek, K. van der Wiele, P. J. van den Berg, *Chem. Eng. Sci.* Vol. 24, p.681, 1969
- [127] N. Menzler, Forschungszentrum Jülich, Personal communication
- [128] M. V. Twigg, *catalyst Handbook*, 2nd Edition, Wolfe Publishing, London, 1989
- [129] C. R. Wilke, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 46, p. 95, 1950
- [130] Fuller, Schettler and Giddings, *Ind. Eng. Chem.* Vol. 58, p.18, 1966

- [131] C. R. Wilke, J. Chem. Phys. Vol. 18, p. 517, 1950
- [132] VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 10. bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin, Dba12- Dca34, 2006
- [133] A. Leonide, X. Huang, A. Weber: Jahresbericht 2007
- [134] J. Rostrup-Nielsen: Catalytic steam reforming, Danish Technical Press Inc. Copenhagen, Denmark, 1975
- [135] S. McIntosh, R. J. Gorte: Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells, Chem. Rev. (Washington, D.C.), Vol.104, p. 4845, 2004

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Xiaowei Huang
Geburtsdatum: 18.12.1972
Geburtsort: Shandong, V.R. China
Familiestand: verheiratet, zwei Kinder
Nationalität: chinesisch

Studium /Ausbildung

10.2002-04.2007: Studium des Chemieingenieurwesens am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Abschluss: Dipl. –Ing.
09.1991-07.1994: Studium der Chemieindustrie-Sicherheitstechnik am Nanjing Institut für Technologie, China, Abschluss: Bachelor
09.1988-07.1991: Gymnasium Shanxian, Shanxian, China
07.1991: Allgemeine Hochschulreife

Beruflicher Werdegang

seit 08.2011: Projekt Manager F&E und Hochschulkooperation bei Ecoloop-GmbH, ein Tochterunternehmen des Xella Konzerns
07.2007-07.2011: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie
09.1997-08.2001: Leiter der F&E-Abteilung bei Lunbo Luminous materials Co., Ltd., China
08.1994-08.1997: Junior-Ingenieur an der Shandong Akademie für Naturwissenschaft, China