



Technische Universität Graz



Betriebsverhalten einer SOFC mit teerbeladenen Brenngasen

von

WERNER LERCH

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung
der Studienrichtung Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau an der
Technischen Universität Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer

Dipl.-Ing. Martin Hauth
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Graz, im November 2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am
.....
(Unterschrift)

KURZFASSUNG

Titel: Betriebsverhalten einer SOFC mit teerbeladenen Brenngasen

Autor: Werner Lerch

1. Stichwort: SOFC

2. Stichwort: Teer

3. Stichwort: Reformierung

Der immer stärkere Energieverbrauch der Gesellschaft, die steigenden Energiepreise sowie die Importabhängigkeit fordern natürliche, erneuerbare und nachhaltige Ressourcen, die zur Energieumwandlung herangezogen werden können. Da Österreich ein dichtbewaldetes Land ist, bietet dieser nachwachsende Rohstoff ein enorm hohes Potential für die Energieumwandlung. Um diesen Rohstoff effizient nutzen zu können, bieten sich verschiedene Vergaserkonzepte an, die je nach Prozessführung unterschiedliche Gaszusammensetzungen liefern. Auch Teere, die bei der Vergasung entstehen, weisen Nutzungspotential auf. Um diese Teere jedoch als Brennstoff nutzbar zu machen, müssen diese höheren Kohlenwasserstoffe in einem Reformierungsprozess in Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt werden. Hier bietet sich besonders die Hochtemperatur Brennstoffzelle „Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)“ an, da der Reformierungsprozess nur bei hohen Temperaturen stattfinden kann. Am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz wurde ein SOFC Brennstoffzellenprüfstand aufgebaut, um diese Reformierung in der Zelle zu untersuchen.

Mit dieser Diplomarbeit „Betriebsverhalten einer SOFC mit teerbeladenen Brenngasen“ konnte aufgezeigt werden, dass Teere intern reformiert werden.

Dabei wurde speziell das Teer Naphthalin ($C_{10}H_8$) mit einer maximalen Konzentration von 3000ppm näher analysiert. Versuchsparameter für die Umsetzung der Teere waren Temperatur, Wasserdampfkonzentration sowie Stromdichte. Am Prüfstand wurden Strom/Spannungs-Kennlinien mit und ohne Naphthalineinsatz aufgenommen. Das Gas wurde mit einem Gasanalysator vor und nach der Anode gemessen. Durch den Einsatz von Naphthalin konnte eine Erhöhung der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration nachgewiesen werden. Ersichtlich war dies an den aufgenommenen Strom/Spannungs-Kennlinien, wo eine Spannungserhöhung beobachtet wurde, die auf eine Reformierung der Teere in der SOFC schließen lässt.

ABSTRACT

Title: Performance of a SOFC with tarloaded gases

Author: Werner Lerch

1st keyword: Solid oxide fuel cell

2nd keyword: tar

3rd keyword: reforming

The increasing energy consumption of our society, rising energy prices and the dependence on imports demand natural, renewable and sustainable resources that can be used for energy conversion.

Since wide areas in Austria are covered by wood, this renewable raw material has an extremely high potential to be used for energy conversion. For the efficient use of this raw material a variety of gasifying concepts exist, providing different process depending gas compositions. Also tars, which are produced through gassing, have potential for use. To make tars useable as a fuel, these higher hydrocarbons need to be converted into hydrogen and carbon monoxide by a reforming process. Therefore the high temperature fuel cell, so called "Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)", is especially useful, because the reforming process can take place at high temperatures only. At the Institute of Thermal Engineering at the Technical University of Graz a SOFC based fuel cell test rig was build, to perform several trials for analysing these reforming processes. With this thesis "performance of an SOFC with tarloaded gases" it could be demonstrated, that tars can be internally reformed. Specifically the tar Naphthalene ($C_{10}H_8$) with a maximum concentration of 3000ppm was analyzed in detail. Experimental parameters for the conversion of the tars were temperatures, water vapour concentrations as well as current densities. A current-voltage-curve with and without use of naphthalene was recorded. The gas was measured with a gas analyzer before and after the anode. By using naphthalene, an increase of the hydrogen and the carbon monoxide concentration could be detected. This was evident in the recorded current-voltage-curves, where there was a significant increase of voltage, which is an indicator that tars have been reformed within the SOFC.

VORWORT

„Die wirkliche Entdeckungsreise besteht nicht darin, neue Landschaften zu suchen, sondern sich die Welt mit neuen Augen anzuschauen.“

(M. Proust)

Ohne Energie wäre ein Leben, wie es die industrialisierte Gesellschaft heute führt, nicht möglich. Ein Grundgedanke, dass Energie nachhaltig und effizient genutzt werden muss, soll der breiten Öffentlichkeit weiter gegeben werden. Diese Gründe waren ausschlaggebend, dass ich schon zu Beginn meines Studiums die Vertiefung „Energie- und Umwelttechnik“ gewählt habe.

Im Rahmen meines Studiums befasste ich mich mit erneuerbaren Energieträgern, was mich zum Institut für Wärmetechnik und weiters zum Diplomarbeitsthema „Betriebsverhalten einer SOFC mit teerbeladenen Brenngasen“ führte. Die Motivation dieses Thema zu bearbeiten war, zu zeigen, dass Teere in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle reformiert werden können.

Einen großen Dank möchte ich meinem Diplomarbeitsbetreuer Hrn. Dipl.-Ing. Martin Hauth aussprechen, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Ein weiterer Dank gilt Hrn. Univ. Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl der mir die Durchführung der Arbeit am Institut für Wärmetechnik ermöglichte.

Ganz besonderen Dank möchte ich meiner Familie und insbesondere meinen Eltern Vinzenz und Pauline aussprechen, ohne deren Unterstützung die Verfassung dieser Diplomarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Weiters möchte ich Stephanie, Sabrina und Robert danken, die mir stets bei offenen Fragen zur Seite standen.

Graz, 24.11.2009

Werner Lerch

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
2	<u>AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE EINER BRENNSTOFFZELLE</u>	3
2.1	Entwicklung der Brennstoffzelle	3
2.2	Brennstoffzellentypen	4
2.3	Prinzip der Brennstoffzelle	5
2.4	Thermodynamik der Brennstoffzelle	6
2.5	Nernstspannung	9
2.5.1	Kennlinie einer Brennstoffzelle	11
2.6	Reformierung	14
2.7	Festoxid – Brennstoffzelle (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)	17
2.7.1	Kenndaten der SOFC	18
2.7.2	Elektrodenreaktionen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid	19
2.8	Konzepte und Bauformen der Brennstoffzelle	19
2.8.1	Designs der SOFCs	19
2.8.2	Vergleich der Stützstrukturen der Zelle	20
3	<u>UNTERSUCHUNGEN</u>	23
3.1	Kalibrierung der Gasregelstrecke / des Befeuchters / der Teerkonditioniereinheit	23
3.2	Versuch Kennlinienvergleich HC Starck / Institut für Wärmetechnik	24
3.3	Versuche ohne Teer	24
3.4	Versuche mit Teer	24
4	<u>PRÜFSTANDSAUFBAU</u>	25
4.1	Stationäre Gasregelstrecke	27
4.2	Teerkonditioniereinheit	27
4.3	SOFC – Brennstoffzellenprüfstand	28
4.4	Gasanalytik	30
4.4.1	Verwendete Messtechnik	30

4.5	Steuerung	32
4.6	Sicherheitslogik	32
4.7	Kalibrierung der Teerbehälter	34
4.7.1	Sättigungsverhalten von Teeren in Stickstoff	34
4.7.2	Naphthalin 1000 ppm	34
4.7.3	Naphthalin 3000 ppm	37
4.8	Kalibration des Feuchtesensors	38
4.9	Kalibrierung des FID	40
5	<u>MESSUNGEN / ERGEBNISSE</u>	<u>43</u>
5.1	Durchführung der Versuche	43
5.1.1	Reduzieren der Zelle	44
5.2	Kennlinienvergleich HC. Starck / Institut für Wärmetechnik	45
5.3	U/I Kennlinien ohne Naphthalin	46
5.3.1	Gemessene U/I Kennlinien bei 700°C, 800°C, 850°C und 900°C	46
5.3.2	Vergleich U/I Kennlinie gemessen / theoretisch	47
5.3.3	Vergleich Wasserstoffumsatz gemessen / theoretisch	48
5.4	U/I Kennlinien mit Naphthalin	50
5.4.1	Umrechnung der Teer Konzentration	51
5.4.2	Vergleich gemessene/theoretische U/I Kennlinien bei 800°C und 900°C	53
5.4.3	Vergleich gemessener/theoretischer H ₂ , CO, CO ₂ Umsatz	54
5.5	Spannungserhöhung durch Naphthalin	57
5.6	SOFC vor bzw. nach den Versuchen	58
5.7	Fazit aus den Messungen	59
6	<u>ZUSAMMENFASSUNG / AUSBLICK</u>	<u>60</u>
	<u>LITERATUR</u>	<u>62</u>
	<u>ANHANG</u>	<u>64</u>

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Δ^rG	freie Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
Δ^rH	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
Δ^rS	Reaktionsentropie	[kJ/mol K]
T	absolute Temperatur	[K]
η_{BZrev}	reversibler Zellwirkungsgrad	[1]
n	Molzahl	[mol]
F	Faraday – Konstante	[C/mol]
E_0	elektromotorische Kraft (EMK, thermodynamische Reihenklammenspannung)	[V]
η	Überspannung	[V]
φ	allgemein elektrisches Potential	[V]
φ_0	Gleichgewichtspotential	[V]
E_{el}	elektrische Energie	[J]
n_{el}	Anzahl der pro Molekül freigesetzten Elektronen	[1]
R	allgemeine Gaskonstante	[kJ/kgK]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[bar]

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1: Prognose des Weltenergieverbrauchs	1
Abbildung 1-2: Vergleich des elektrischen Wirkungsgrades	2
Abbildung 2-1: Vergleich der Umwandlungsprozesse.....	3
Abbildung 2-2: Zellreaktionen aktueller Brennstoffzellentypen.....	5
Abbildung 2-3: Δ^fG , Δ^fH , $T\Delta^fS$ für $H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	6
Abbildung 2-4: Δ^fG für H_2 , CO , C , CH_4 ,.....	8
Abbildung 2-5: Wirkungsgrad für H_2 , CO , C , CH_4 ,	9
Abbildung 2-6: Nernstspannung	10
Abbildung 2-7: Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle.....	11
Abbildung 2-8: Enthalpie beim Übergang eines Elektrons	12
Abbildung 2-9: Dreiphasenzone der SOFC.....	13
Abbildung 2-10: SOFC Flachzellenkonzept	17
Abbildung 2-11: Reaktionen in einer SOFC.....	19
Abbildung 2-12: Planares – und tubulares Konzept	20
Abbildung 2-13: Strukturaufbau einer SOFC	21
Abbildung 4-1: Prüfstands Aufbau	25
Abbildung 4-2: Prinzipschaltbild des Prüfstandes	26
Abbildung 4-3: Keramik Aufbau	29
Abbildung 4-4: Kontaktierung	29
Abbildung 4-5: Sicherheitslogik, Störfälle - Matrix.....	33
Abbildung 4-6: Kalibrierung der Teerbehälter	34
Abbildung 4-7: Naphthalin 1000 ppm.....	36
Abbildung 4-8: Kalibrierung des Feuchtesensors.....	38
Abbildung 4-9: Feuchtesensorkalibrierung 40% H_2O	39
Abbildung 4-10: Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf das FID Signal bei 3000ppm $C_{10}H_8$...	41
Abbildung 4-11: Einfluss 21%/79% H_2/N_2 auf das FID Signal	42
Abbildung 5-1: Reduzieren der Zelle bei 700°C.....	44
Abbildung 5-2: Vergleich Kennlinie HC Starck / IWT 40% H_2 , 5% H_2O , 55% N_2	45
Abbildung 5-3: U/I Kennlinien bei versch. Temperaturen, 22,6% H_2 , 11,6% H_2O , 65,8% N_2	46
Abbildung 5-4: U/I Kennlinien Messung/Theorie 800°C für 22,6% H_2 , 11,6% H_2O , 65,8% N_2 ...	47
Abbildung 5-5: U/I Kennlinien Messung/Theorie 900°C für 22,6% H_2 , 11,6% H_2O , 65,8% N_2 ...	48
Abbildung 5-6: H_2 Konzentration gem./theo. 800°C für 22,6% H_2 , 11,6% H_2O , 65,8% N_2	49
Abbildung 5-7: H_2 Konzentration gem./theo. 900°C für 22,6% H_2 , 11,6% H_2O , 65,8% N_2	49
Abbildung 5-8: C_s - Bildung bei 700, 800, 900°C mit 22,6mol H_2 , 0,3mol $C_{10}H_8$ und 77,1mol N_2	51

Abbildung 5-9: Teerumsetzung an der Anode 800°C, 85 0°C, 900°C bei Leerlauf.....	51
Abbildung 5-10: Zellspannung bei 800°C, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3230% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	53
Abbildung 5-11: Zellspannung bei 900°C, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3244% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	53
Abbildung 5-12: 800°C H ₂ trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3230% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	54
Abbildung 5-13: 900°C H ₂ trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3244% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	55
Abbildung 5-14: 800°C CO trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3230% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	55
Abbildung 5-15: 900°C CO trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3244% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	56
Abbildung 5-16: 800°C CO ₂ trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3230% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	56
Abbildung 5-17: 900°C CO ₂ trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3244% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	57
Abbildung 5-18: Spannungserhöhung gemessen/theoretisch.....	57
Abbildung 5-19: SOFC vor den Versuchen.....	58
Abbildung 5-20: SOFC nach den Versuchen.....	58
Abbildung A-1: Volumenstrommessgerät Gilibrator 2.....	64
Abbildung A-2: Flammenionisationsdetektor (FID).....	64
Abbildung A-3: Gasanalysator ABB.....	65
Abbildung A-4: Naphthalin 3000ppm.....	65
Abbildung A-5: Befeuchter 5, 10, 20 und 40% H ₂ O.....	66
Abbildung A-6: U/I Kennlinien Messung/Theorie 850°C für 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 65,8% N ₂ ...	66
Abbildung A-7: H ₂ Konzentration gem./theo. 850°C für 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 65,8% N ₂	67
Abbildung A-8: Zellspannung 850°C, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3246% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	67
Abbildung A-9: 850°C H ₂ trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3246% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	68
Abbildung A-10: 850°C CO trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3246% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	68
Abbildung A-11: 850°C CO ₂ trocken, 22,6% H ₂ , 11,6% H ₂ O, 0,3246% C ₁₀ H ₈ , Rest N ₂	69

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Klassifizierung der Teere	17
Tabelle 2-2: SOFC Kenndaten	18
Tabelle 4-1: Vergleich Kondensataustrag rechnerisch/gemessen	40
Tabelle 5-1: ESC Zelle H.C. Starck (Typ 2)	43
Tabelle 5-2: Volumenströme Kennlinienvergleich	45
Tabelle 5-3: Volumenströme ohne Teere	46
Tabelle 5-4: Volumenströme mit C ₁₀ H ₈	50
Tabelle 5-5: Naphthalinumsatz anhand FID Messwert im Leerlauf	52
Tabelle 5-6: CO Anteil bei 100% Umsatz im Leerlauf	52
Tabelle A-1: Protokoll 800°C mit C ₁₀ H ₈ FID	70
Tabelle A-2: Protokoll 800°C mit C ₁₀ H ₈ GA.....	71
Tabelle A-3: Protokoll 850°C mit C ₁₀ H ₈ FID	72
Tabelle A-4: Protokoll 850°C mit C ₁₀ H ₈ GA.....	73
Tabelle A-5: Protokoll 900°C mit C ₁₀ H ₈ FID	74
Tabelle A-6: Protokoll 900°C mit C ₁₀ H ₈ GA.....	75

1 EINLEITUNG

Der Energiebedarf wird in den nächsten Jahren weiter steigen. Zurückzuführen ist dies auf das starke Bevölkerungswachstum. Ein Drittel der Weltbevölkerung konsumiert etwa zwei Drittel des gesamten Weltenergieverbrauchs. Derzeit stammt der Großteil der Energie, die dem Endverbraucher bereitgestellt wird, von fossilen Energieträgern.

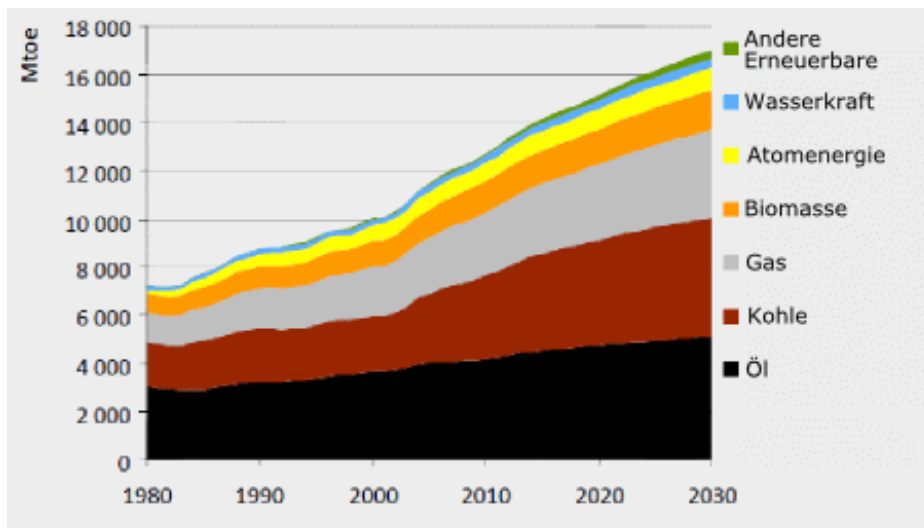


Abbildung 1-1: Prognose des Weltenergieverbrauchs [12]

Es ist bekannt, dass die fossilen Energieträger großteils aus Krisengebieten stammen und es daher immer wieder zu Engpässen kommt. Aufgrund der Tatsache, dass die Ressourcen in einigen Jahrzehnten verbraucht sein werden, müssen Alternativen zu fossilen Energieträgern erforscht werden.

Österreich ist ein sehr dicht bewaldetes Land. Etwa 3,97 Mio. Hektar, das sind in etwa 47% der österreichischen Staatsfläche [11], werden von Bäumen bedeckt. Da die Energiedichte gegenüber Methan oder anderen fossilen Energieträgern um einiges geringer ist, wird der Gedanke der dezentralen Energiebereitstellung immer lauter. Dadurch müsste die Biomasse nicht mit hohem logistischem Aufwand zu den Energieumwandlungsanlagen transportiert werden. Eine zukünftige Möglichkeit dezentraler Energiesysteme wäre eine Solid Oxide Fuel Cell (kurz genannt SOFC) mit integrierter Vergasung.

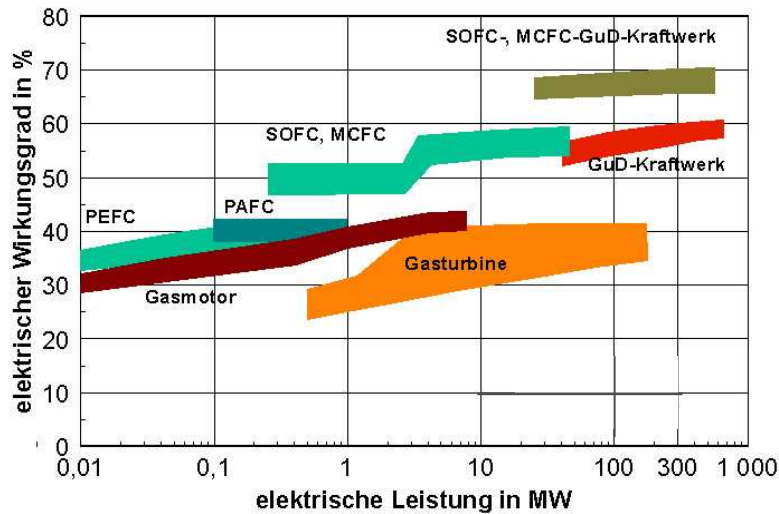


Abbildung 1-2: Vergleich des elektrischen Wirkungsgrades [10]

Aus Abbildung 1-2 ist ersichtlich, dass sich aus den oben angeführten Gründen die Hochtemperaturbrennstoffzelle für Energieumwandlung mit hohen Wirkungsgraden in kleinen Leistungsbereichen anbietet. An der TU Graz am Institut für Wärmetechnik wurde im Laufe dieser Diplomarbeit ein SOFC - Brennstoffzellenprüfstand aufgebaut. Eine Gasregelstrecke und eine Teerkonditioniereinheit waren bereits vorhanden. Der SOFC Prüfstand wurde integriert. Dieser soll mit Produktgas aus einem Holzbiomassevergaser betrieben werden. Je nach Vergasungskonzept ergeben sich unterschiedliche Gasqualitäten. Die Nachteile sind jedoch, dass sich Verunreinigungen wie Alkalimetalle, Partikel, H_2S , HCL , Teere etc. bei der Vergasung bilden. Bis zu welchem Grad die Teere in der SOFC reformiert und in H_2 und CO umgesetzt werden, soll mit diesem Prüfstand ermittelt werden. Der Prüfstand ist zusätzlich mit einer Gasregelstrecke, einer Teerkonditioniereinheit, und mit einer Gasanalytik ausgestattet. Mit der Teerkonditioniereinheit können verschiedene Teerzusammensetzungen simuliert und in die SOFC – Brennstoffzelle gespeist werden. Da die Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe in einer SOFC – Brennstoffzelle noch nicht geklärt ist, sind Langzeitversuche für das Schädigungsverhalten der Teere in einer SOFC notwendig. Mit diesem Prüfstand soll ermittelt werden, welche Teerbelastungen für den Betrieb einer SOFC zulässig sind, und bei welchen Betriebsparametern diese betrieben werden muss, um Teere zu reformieren und somit als Brennstoff nutzbar zu machen.

2 AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE EINER BRENNSTOFFZELLE

2.1 Entwicklung der Brennstoffzelle

Das Prinzip der Wärmekraftmaschine (Carnot Prozess) stellt bis heute die Grundlage für nahezu alle Energieumwandlungen dar. Ziel dieses Prozesses ist, chemisch gespeicherte Energie in eine andere Energieform umzuwandeln (thermische-, mechanische- oder elektrische Energie). Bei Wärmekraftmaschinen erfolgt die Umwandlung von chemischer- in elektrische Energie über den Umweg der Wärmeenergie. Dieser ist mit hohen Energie- und somit Effizienzverlusten wie in Abbildung 2-1 ersichtlich ist, verbunden.

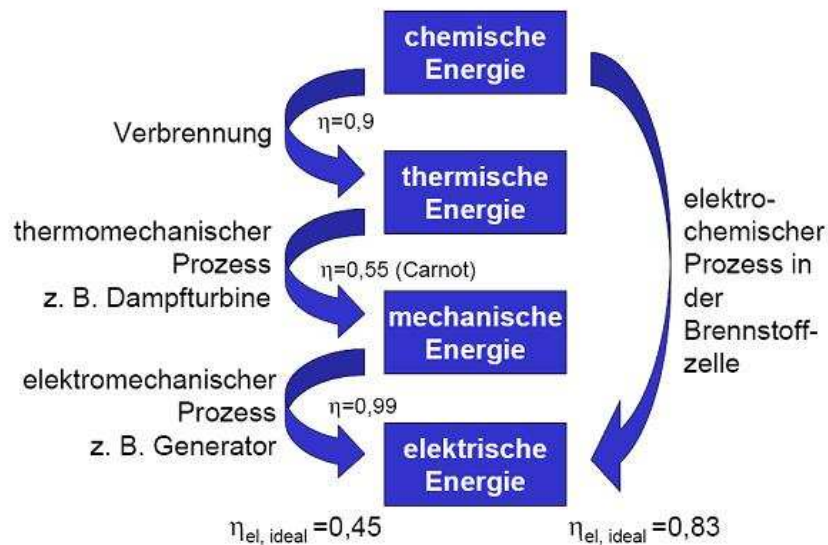


Abbildung 2-1: Vergleich der Umwandlungsprozesse [19]

Verbrennungsmotoren bestimmten das 20. Jahrhundert. Durch die Verknappung der Ressourcen von Erdöl, Gas, Kohle sowie bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern und den daraus resultierenden Umweltbelastungen, wurde der Gedanke der dezentralen und regenerativen Energieversorgung geboren. Zeitgleich mit dem Elektromotor, dem Dynamo, der Gasturbine, dem Verbrennungsmotor und der Schmelzflusselektrolyse von Aluminium wurde durch die industrielle Revolution des 19. Jahrhunderts die Brennstoffzelle entwickelt. Die erste einfache Brennstoffzelle wurde 1838 von Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) entwickelt.

Bei dieser Brennstoffzelle befinden sich zwei Platindrähte in Salzsäure und diese werden mit Wasserstoff und Sauerstoff umspült. Christian Friedrich Schönbein bemerkte dabei, dass zwischen den Platindrähten eine elektrische Spannung vorhanden war. Als Entdecker der Brennstoffzelle gilt allerdings der britische Jurist Sir William Grove (1811 – 1896) der 1839 bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure, nach Abschalten des Elektrolysestromes und Verbindung der beiden Elektroden einen, diesem Strom entgegen gerichteten, Stromfluss bemerkte. Brennstoffzellen wandeln die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie ohne den Umweg über Wärme, wie in Abbildung 2-1 ersichtlich ist, direkt in Elektrizität um. Aus diesen Vorteilen heraus zog die Brennstoffzellentechnik bereits in den 1960er Jahren in Raumkapseln und U-Boote ein. In den letzten Jahren gewinnt die Brennstoffzelle immer mehr an Bedeutung. Durch Entwicklung neuer Werkstoffe, Fertigungsverfahren und innovativer Systemlösungen findet die Technologie immer mehr Anwendungsbereiche und stellt somit eine Alternative zu konventionellen Anlagen dar [2].

2.2 Brennstoffzellentypen

Nach der Arbeitstemperatur werden Nieder-, Mittel-, und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterschieden. Der verwendete Elektrolyt – der Ionen möglichst gut leiten soll – prägt das Namenskürzel der eingeführten Brennstoffzellen.

AFC	Alkalische Brennstoffzelle, <i>Alkaline Fuel Cell</i> .
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> .
PEFC	Polymerelektrolyt – Brennstoffzelle, <i>Polymere Elektrolyte Fuel Cell</i> . Brennstoffzelle mit Protonenaustauschermembran, <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell, (PEM – FC)</i> .
DMFC	Direktmethanol – Brennstoffzelle, <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> .
MCFC	Carbonatschmelzen – Brennstoffzelle, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> .
SOFC	Festoxid – Brennstoffzelle, oxidkeramische Brennstoffzelle, <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> [2].

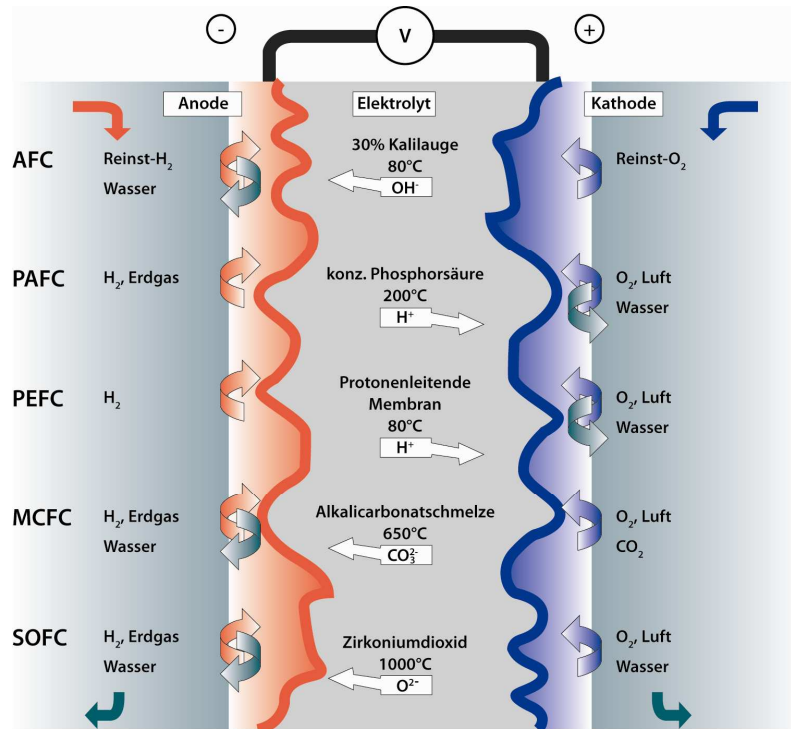


Abbildung 2-2: Zellreaktionen aktueller Brennstoffzellentypen [2]

In einer Brennstoffzelle strömen Brennstoffe und Reaktionsprodukte ständig zu bzw. ab. Jede Zellreaktion mit ausreichend negativer freier Enthalpie eignet sich. Ein Reduktionsmittel (Brennstoff) gibt Elektronen an das Anodenmaterial ab. Die Elektronen fließen unter Arbeitsleistung durch den äußeren Stromkreis zur Kathode und treffen dort auf das Oxidationsmittel. Dieses ist entweder Sauerstoff oder Luft, könnte aber prinzipiell auch Chlor in einer „Chlorknallgas – Brennstoffzelle“ sein. Als Reaktionsprodukt wird Wasser und Kohlendioxid je nach Brennstoffzellentyp anodisch oder kathodisch gebildet (siehe Abbildung 2-2) [2].

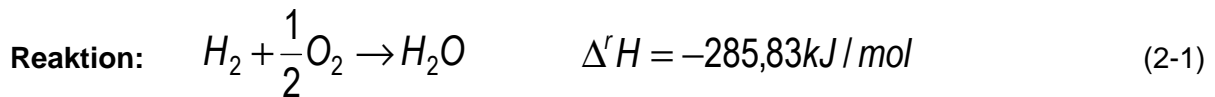
2.3 Prinzip der Brennstoffzelle

Grundsätzlich bestehen alle Brennstoffzellen aus zwei porösen Schichten, den so genannten Elektroden (Anode und Kathode). Diese sind durch eine dritte Schicht voneinander getrennt, dem Elektrolyten. An der Anode wird der Brennstoff und an der Kathode das Oxidationsmittel zugeführt. Ohne den Elektrolyten würde es zu einer ganz normalen Verbrennung bzw. zu einer Knallgasreaktion kommen. Der Elektrolyt bewirkt jedoch eine elektrochemische Reaktion.

Bei der PEMFC Brennstoffzelle (Polymere Electrolyte Fuel Cell / Proton Exchange Membrane Fuel Cell) wird an der Anode Wasserstoff und an der Kathode Sauerstoff zugeführt. An der Anode bilden sich positiv geladene Wasserstoff- und an der Kathode negativ geladene Sauerstoffionen. Der Ionentransport findet durch den Elektrolyten statt. Je nach Brennstoffzellentyp ist der Elektrolyt im festen oder flüssigen Aggregatzustand entweder sauer oder alkalisch. Die oben angeführte PMFC Brennstoffzelle beinhaltet einen festen Elektrolyten.

Es entsteht eine elektrische Spannung zwischen den beiden Elektroden. Diese Spannung lässt sich nutzen, wenn die Elektroden über einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden werden. Durch eine einzelne Brennstoffzelle kann eine Ausgangsspannung von ca. einem Volt erzielt werden. Da diese Ausgangsspannung sehr gering ist und für die meisten Anwendungsgebiete eine höhere Ausgangsspannung vorteilhaft wäre, werden mehrere Brennstoffzellen in Serie zu einem Stack zusammengeschaltet. Die serielle Verschaltung der Zellen kann monopolar und bipolar erfolgen. Bei der monopolaren Verschaltung sind die Zellen so ausgerichtet, dass sich paarweise jeweils zwei Pluspole und zwei Minuspole gegenüber liegen. Um diese Zellen in Reihe zu schalten, ist eine komplizierte Verschaltung notwendig. Dadurch wird die Bipolaranordnung stark bevorzugt.

2.4 Thermodynamik der Brennstoffzelle



Die Reaktion findet in einem offenen Reaktor statt, der in einem idealen Wärmeaustausch mit der Umgebung steht. Die Reaktionsenthalpie $\Delta^r H$ beträgt $-285,83 \text{ kJ/mol}$.

Wird die Brennstoffzelle bei Standardzustand betrieben, gilt idealisiert:

$$\Delta^r G = \Delta^r H - T\Delta^r S = -237,1 \text{ kJ/mol} \quad (2-2)$$

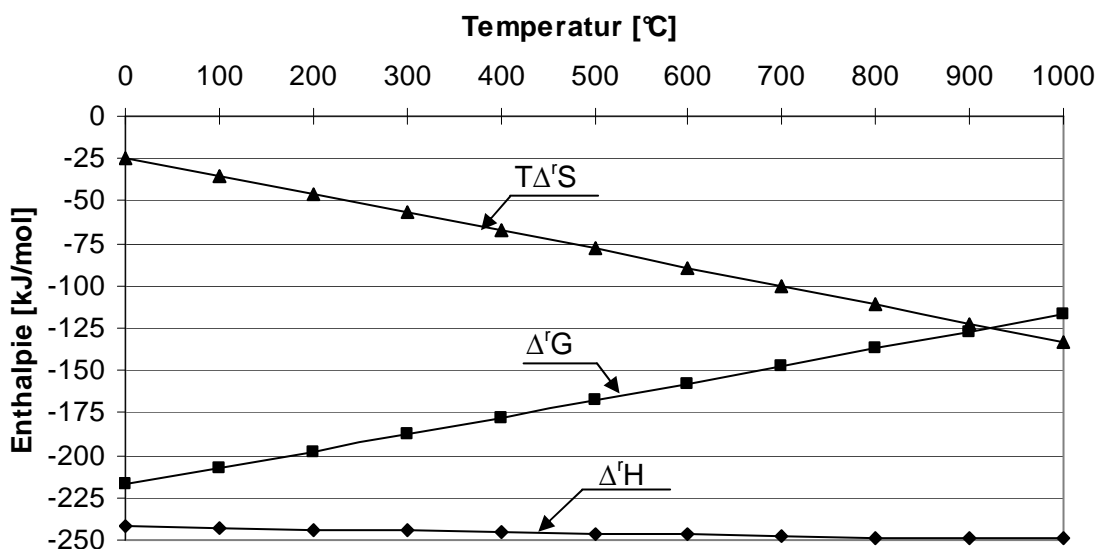


Abbildung 2-3: $\Delta^r G$, $\Delta^r H$, $T\Delta^r S$ für $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

In Abbildung 2-3 ist die freie Reaktionsenthalpie zwischen einem Temperaturbereich von 0 bis 1000°C aufgetragen. In dieser Abbildung ist ersicht lich, dass mit steigender Temperatur die Verluste durch Zunahme der Entropie steigen und daraus resultierend die freie Reaktionsenthalpie verringert wird. Gerechnet wurden die Reaktionen im Programm FactSage. Dieses Programm ist ein Berechnungssystem mit integrierter Datenbank im Bereich der chemischen Thermodynamik. Basierend auf diesen Datenbanken können Gleichgewichte berechnet und in verschiedenen Tabellen- bzw. graphischen Ausgabeformaten dargestellt werden.

Thermodynamischer Wirkungsgrad:

Der thermodynamische oder ideale Wirkungsgrad eines galvanischen Elementes ist als Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie

$$- nFE_0 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [3] \quad (2-3)$$

zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion definiert:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad [3] \quad (2-4)$$

Dieser Wirkungsgrad kann je nach Vorzeichen der Reaktionsentropie ΔS kleiner, gleich groß oder größer als eins (100%) sein. Mit ΔG und ΔH als negative Größen erhält man einen thermodynamischen Wirkungsgrad größer eins für ΔS größer Null. $|\Delta G| > |\Delta H|$, d.h. die reversible erzielbare elektrische Energie ist um den Betrag $T\Delta S$ größer als die Reaktionsenthalpie. Der Betrag $T\Delta S$ wird als Wärme der Zelle bzw. deren Umgebung entnommen. ΔS kleiner Null bedeutet analog $|\Delta G| < |\Delta H|$ und η_{th} kleiner eins, der Betrag $T\Delta S$ wird in der Zelle als Wärme frei [3].

$$\eta_{BZrev20^\circ C} = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} = \frac{-237,1kJ/mol}{-285,83kJ/mol} = 82,95\% \quad [13] \quad (2-5)$$

Vergleich der freien Reaktionsenthalpie verschiedener Brennstoffe:

Reaktionen:

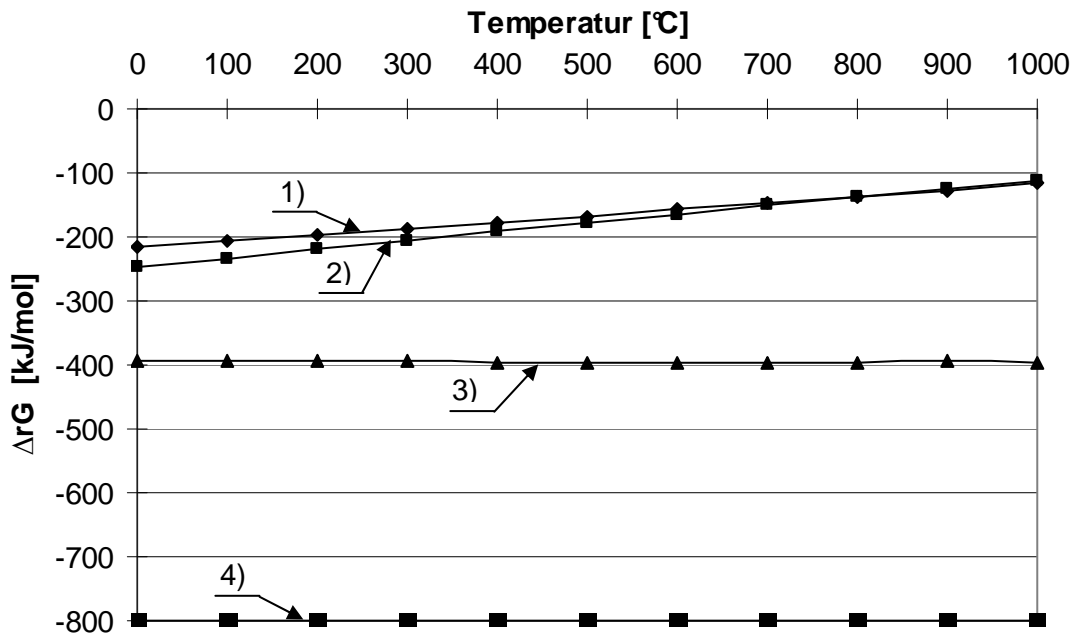
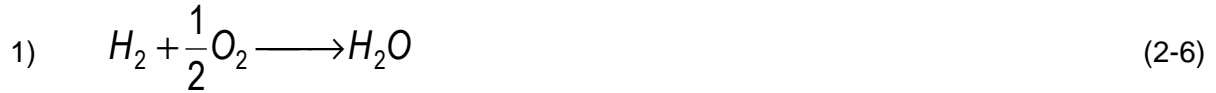


Abbildung 2-4: ΔrG für H₂, CO, C, CH₄,

Abbildung 2-4 zeigt die freie Reaktionsenthalpie verschiedener Brennstoffe zwischen 0 und 1000°C. Es ist ersichtlich, dass mit steigender Temperatur ΔrG für Wasserstoff und Kohlenmonoxid zunimmt, und für Kohlenstoff und Methan annähernd konstant mit steigender Temperatur bleibt. Zurückzuführen ist dies darauf, dass der Term TΔrS sehr klein ist.

Reversibler Zellwirkungsgrad der verschiedenen Brennstoffe:

$$\eta_{BZrev} = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} = \frac{\Delta^r H - T_{BZ} \Delta^r S}{\Delta^r H} \quad [19] \quad (2-10)$$

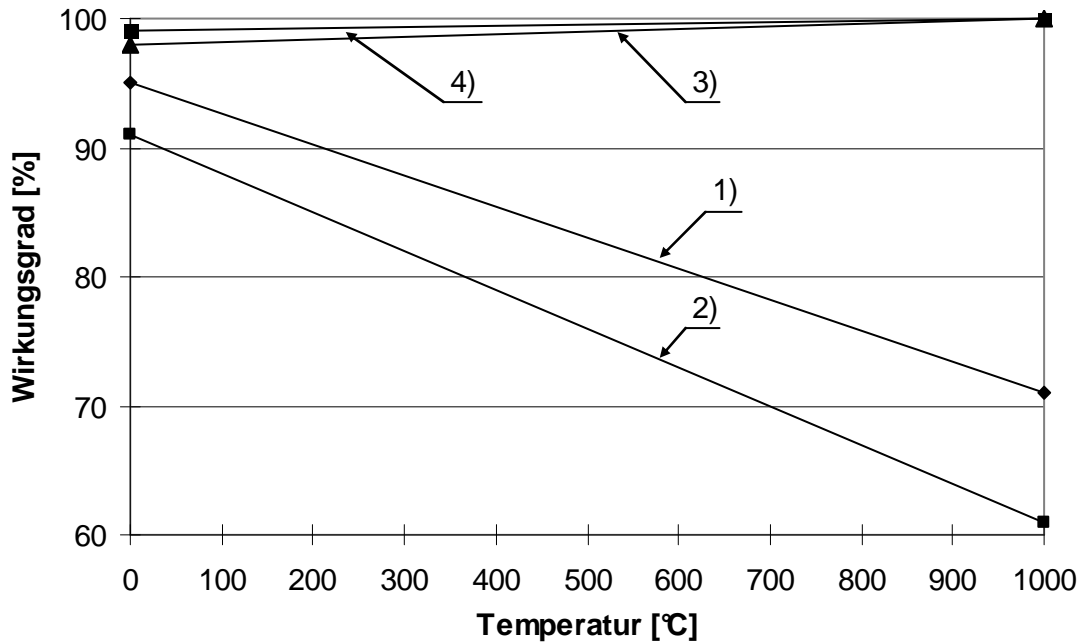


Abbildung 2-5: Wirkungsgrad für H₂, CO, C, CH₄,

Für Kohlenstoff und Methan als Brennstoff bleibt der reversible Zellwirkungsgrad mit steigender Temperatur annähernd konstant. In Abbildung 2-5 ist auch ersichtlich, dass er einen Wert von ca. 100% aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktionsentropie ziemlich klein ist. Bei Wasserstoff und Kohlenmonoxid dagegen fällt der reversible Wirkungsgrad mit steigender Temperatur.

Elektrischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{el} = \frac{U \cdot I}{\dot{m}_B \cdot H_u} \quad [8] \quad (2-11)$$

Der elektrische Wirkungsgrad errechnet sich aus dem Quotienten der elektrischen Leistung zur zugeführten Energie. Der Wirkungsgrad reduziert sich mit steigender Stromdichte. Es gilt einen Betriebspunkt zu finden, bei dem die Leistungsdichte und damit die erforderliche Zellenzahl und die Investitionskosten in einem geeigneten Verhältnis zum Wirkungsgrad stehen [8].

2.5 Nernstspannung

Die Nernstspannung ist als lokales Potential einer Brennstoffzelle definiert. Bei dem Betrieb von Brennstoffzellen wird eine hohe Ausnutzung des Brenngases angestrebt. Die Umsetzung des Brenngases in der Zelle liefert an den unterschiedlichen Orten in der Zelle in Abhängigkeit des Umsatzwirkungsgrades unterschiedliche Konzentrationen und damit lokal unterschiedliche Potentiale. Wenn keine reinen Brenngase sondern Gasmische benutzt werden, wird durch

auftretende Mischungsvorgänge die Entropie erhöht und dadurch eine Verringerung des Potentials ersichtlich. In den meisten Fällen ist die Entropie der Produkte geringer als die Entropie der Edukte. Deswegen beeinflusst die Gaszusammensetzung die freie Reaktionsenthalpie und damit die thermodynamisch mögliche Spannung. Diese Spannung wird das Nernstpotential oder auch die Nernstspannung genannt [13].

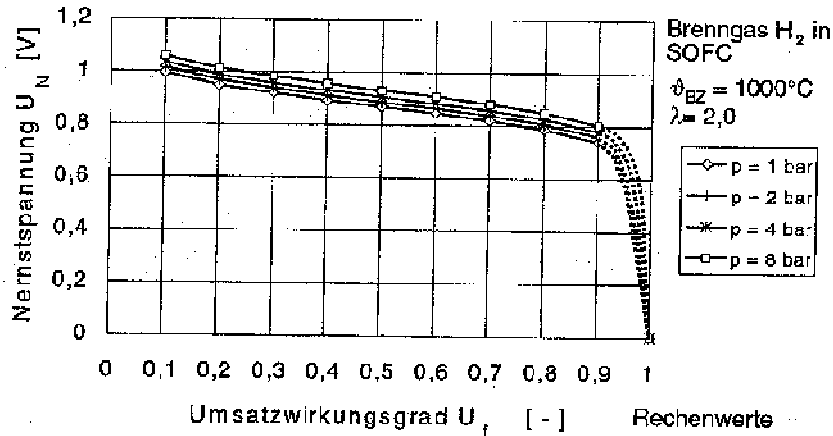


Abbildung 2-6: Nernstspannung [13]

Die Nernstsche Spannung errechnet sich aus der Summe der freien Enthalpien der reagierenden Edukte und Produkte. Die allgemeine Formel der reversiblen Spannung lautet:

$$U_{BZrev} = \frac{-\Delta^r G}{n^{el} \cdot F} \quad [7] \quad (2-12)$$

Die Variable n^{el} ist die Zahl der Elektronen die während des Ionisationsprozesses bei der Umsetzung eines Brennstoffmoleküls freigesetzt werden.

$$U_N = \frac{-\Delta^r G(T)}{n^{el} \cdot F} - \frac{R_m \cdot T \cdot \ln(K)}{n^{el} \cdot F} \quad [7] \quad (2-13)$$

Die Gleichgewichtskonstante K errechnet sich aus:

$$K = \prod_j \left(\frac{p_j}{p_0} \right)^{v_j} \quad [7] \quad (2-14)$$

Durch Einsetzen der reagierenden Komponenten und Vereinfachung der Gleichungen wird ersichtlich, dass die bestimmende Größe für die Nernstspannung der Sauerstoffpartialdruck zwischen Anode und Kathode ist.

$$U_N = \frac{R \cdot T}{2 \cdot n_{el} \cdot F} \ln \left(\frac{p_{O_2, Kathode}}{p_{O_2, Anode}} \right) \quad [1] \quad (2-15)$$

2.5.1 Kennlinie einer Brennstoffzelle

Die Größe der Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential φ_0 wird als Überspannung η bezeichnet.

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad [3] \quad (2-16)$$

Bei der Kennlinie können drei Bereiche unterschieden werden:

- Aktivierungsüberspannung
- Widerstandsüberspannung
- Konzentrationsüberspannung

Um die Abweichungen der Zelle vom idealen Verhalten zu charakterisieren wird die Abhängigkeit der Zellspannung U vom Zellstrom I betrachtet.

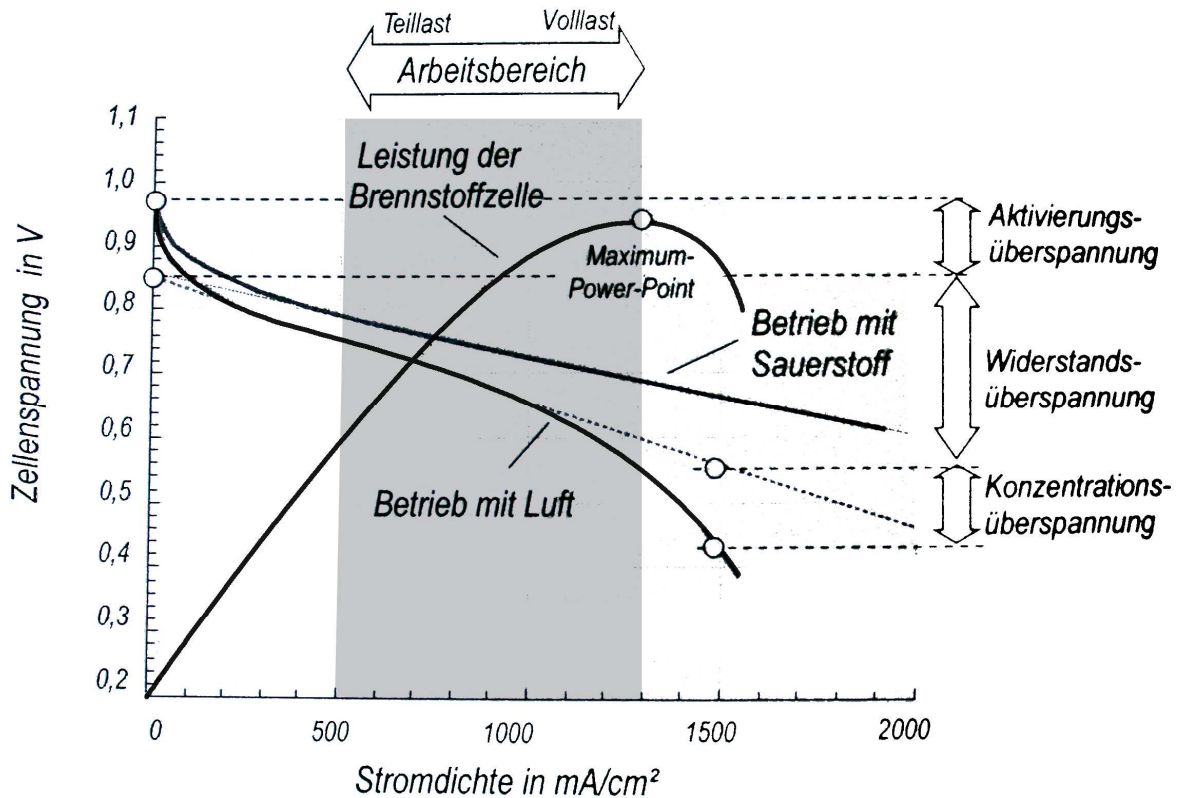


Abbildung 2-7: Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle [8]

Aktivierungsüberspannung:

Die Aktivierungsspannung tritt bei kleinen Stromdichten auf. Ein Faktor dabei ist die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze (Elektrode/Ionenleiter). Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Art der beteiligten Reaktionspartner, von den Verhältnissen im Elektrolyten als auch von den Elektrodeneigenschaften, also vom Werkstoff ab. Zur stets vorhandenen Durchtrittshemmung kommen Hemmungen durch zu langsamen

Stofftransport zur Elektrodenoberfläche dazu. Diese wird auch Diffusionshemmung oder Diffusionsüberspannung genannt. Herrscht an der Elektrode eine Überspannung ($\varphi \neq \varphi_0$), so wird eine Teilreaktion beschleunigt und eine andere gehemmt. Daraus ergibt sich ein Stoffumsatz und damit verbunden ein elektrischer Strom im äußeren Leiterkreis. Bei kleinen Stromdichten weist die Spannung einen exponentiellen Spannungsabfall auf. In diesem Bereich dominiert die Aktivierungsüberspannung. Diese ist dadurch zu erklären, dass die chemischen Reaktionen langsam zunehmen und die Elektronen über die Grenzfläche Elektrolyt und Elektrode wandern. Die Aktivierungsüberspannung wird stark von der Zelltemperatur beeinflusst und durch Verwendung von Katalysatoren gesenkt [3].

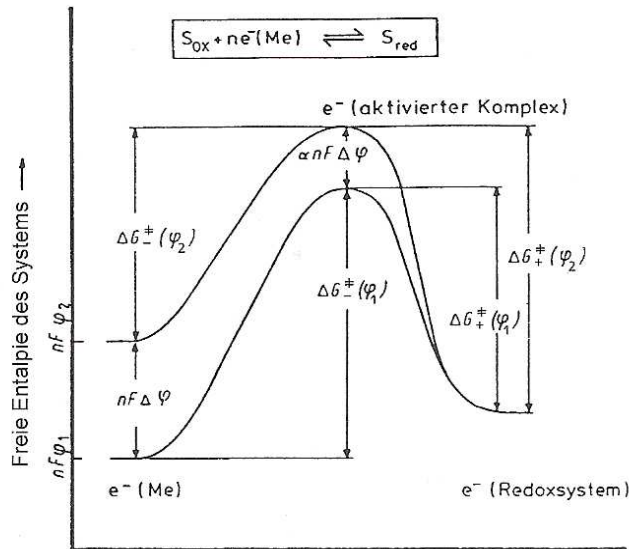


Abbildung 2-8: Enthalpie beim Übergang eines Elektrons [3]

Der Verlauf des Potentials in Elektrodennähe verschiebt sich bei Anlegen einer äußeren Potentialdifferenz. Dadurch ändert sich der Energiezustand der geladenen Teilchen, die sich in der Doppelschicht und in der Elektrode befinden. Die elektrische Energie errechnet sich aus:

$$E_{el} = nF\varphi \quad [3] \quad (2-17)$$

In Abbildung 2-8 wird das Verhältnis für eine Potentialverschiebung in negative Richtung dargestellt. Die freie Enthalpie des Redoxsystems ist als Funktion der Reaktionskoordinate aufgetragen. Als Redoxsystem wird ein System bezeichnet, bei dem ein Reaktionspartner Elektronen auf den anderen überträgt. Bei einer solchen Elektronenübertragungsreaktion findet eine Elektronenabgabe d.h. eine Oxidation und eine Elektronenaufnahme, also eine Reduktion statt.

Widerstandsüberspannung:

Der Bereich mittlerer Zellströme heißt ohmscher Bereich. Dort dominiert die Widerstandsüberspannung η_{ohm} durch den ohmschen Innenwiderstand R_{in} der Zelle. Die Spannung fällt linear mit dem Zellstrom [3].

Konzentrationsüberspannung:

Bei hohen Strömen dominiert die Konzentrationsüberspannung η_{diff} den Spannungsabfall. Die Spannung fällt stark ab, um die Elektroden mit Brenn- und Oxidationsgasen zu versorgen. Der Antransport ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in die Dreiphasenzone begrenzt. Bei Erreichen der Grenzstromdichte I_{grenz} fällt die Spannung auf Null ab [3].

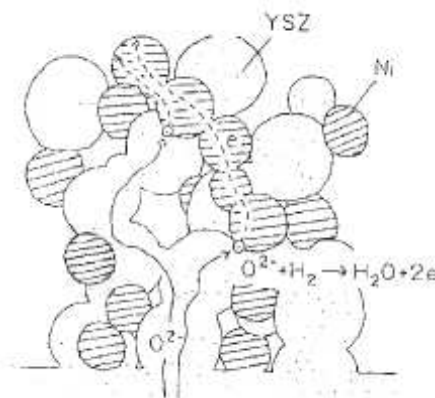


Abbildung 2-9: Dreiphasenzone der SOFC [7]

In Abbildung 2-9 ist eine sogenannte Dreiphasenzone eingezeichnet. Der Elektrolytwerkstoff reicht teilweise in die poröse Elektrodenstruktur hinein. Damit eine elektrochemische Umsetzung erfolgen kann, müssen folgende drei Phasen miteinander im Kontakt stehen:

- Gasphase (durch die Reaktanten zugeführt)
- Festelektrolyt (YSZ)
- Nickelkatalysator (Ni)

Der Katalysator muss sowohl zum Gas, zum Protonenleiter als auch zum Elektronenleiter Kontakt haben. An diesen elektrochemischen Reaktionszentren laufen die elektrochemischen Prozesse ab. Wasserstoff und Sauerstoff werden katalytisch umgesetzt. Die Nickelteilchen wirken als katalytische Zentren. Die katalytische Wirkung ist umso größer, je größer die wirksame Oberfläche ist. Für den Umsatz von Wasserstoff sind vor allem Platinmetalle (Pt, Pd, Ru) und ihre Legierungen sowie spezielle Nickelzubereitungen und Wolframcarbid geeignet. Für den Umsatz von Sauerstoff eignen sich ebenfalls Platinmetalle, Nickel und auch Silber. Die genannten Elektrokatalysatoren werden in möglichst geringen Mengen in die Porenwände eines porösen Trägermaterials (Sinternickel, gepresstes Aktivkohlepulver) eingebettet. Um nicht

zur Einstellung eines Porengleichgewichts stets einen bestimmten Gasdruck aufrechterhalten zu müssen, werden entweder Doppelschichtelektroden oder hydrophobierte Elektroden benutzt. Im Falle von Doppelschichtelektroden werden eine feinporöse Schicht und eine grobporöse Schicht zu einer Elektrodenplatte vereint. Die Dreiphasenzone ist dann in der Mitte fixiert. Der gleiche Effekt wird erreicht, wenn die Gasseite einer porösen Plattenelektrode hydrophob, also wasserabweisend, ausgeführt ist [3].

2.6 Reformierung

Steam reforming:

Bei der Dampfreformierung (steam reforming) werden höhere Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur oberhalb von 750°C zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid reformiert.

Die Reaktionsgleichung für die Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe lautet:



Die Reaktion ist endotherm.

Partielle Oxidation:

Ein weiteres Verfahren für die Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen ist die partielle Oxidation. Bei dieser wird der Kohlenstoff in Gegenwart eines Katalysators (Sauerstoff) zu Kohlenmonoxid und gleichzeitig Wasserstoff oxidiert.

Die Gleichung für die Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe lautet:



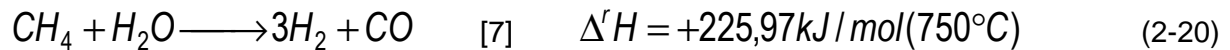
Die Reaktion ist exotherm.

Werden die partielle Oxidation mit dem steam reforming verglichen, so gelangt man zu folgendem Schluss: Die Abwärme der partiellen Oxidation muss in den Prozess eingebunden werden und andererseits muss die Wärmezufuhr für das steam reforming im Prozess bereitgestellt werden. Der Vorteil der SOFC Technologie liegt nun darin, dass im Falle des steam reformings die Abwärme der SOFC direkt genutzt werden kann. Bei diesem Verfahren

der integrierten Reformierung wird keine zusätzliche Entropie durch einen Verbrennungsprozess zur Beheizung des Reformers erzeugt [13].

Dampfreformierung von Methan:

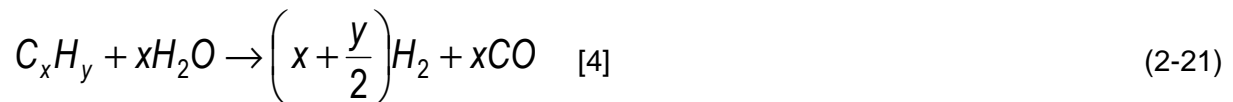
Das Prinzip der Reformierung soll zunächst am Beispiel der Umsetzung von Methan erläutert werden:



Der Prozess liefert aus Methan und Wasser ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Dieses kann direkt in den Hochtemperaturbrennstoffzellen MCFC und SOFC als Brennstoff eingesetzt werden.

Um sicherzustellen, dass die Reaktion auch vollständig ablaufen kann, ist ein Überschuss an Wasserdampf erforderlich. Es zeigt sich aus thermodynamischen Betrachtungen, dass bei der Reformierung ein Steam / Carbon (S/C) Verhältnis von ~ 2 einzuhalten ist, um zu gewährleisten, dass es zu keiner Kohlenstoffabscheidung kommt [13].

Auch Teere können auf dieser Weise reformiert werden:



Im Rahmen dieser Arbeit wurde die höhere Kohlenwasserstoffverbindung Naphthalin (C_{10}H_8) am SOFC – Brennstoffzellenprüfstand untersucht:



Teerdefinition:

Teer ist ein Vielstoffgemisch aus organischen Komponenten, das je nach Entstehungsbedingungen und Ausgangsmaterial sehr unterschiedliche Zusammensetzungen und Eigenschaften aufweist. Der Begriff Teer ist auf das mittelniederdeutsche Wort „ter(e)“ zurückzuführen, das eigentlich „der Baum Gehörende“ bedeutet. Teer ist ein bräunliches bis schwarzes, flüssiges bis zähes stechend riechendes Stoffgemisch. Dieser wird durch die zersetzende thermische Behandlung organischer Naturstoffe gebildet [6].

Die allgemeine Definition von Teeren nach dem „Tar – Protocol“ lautet: „Teer ist ein allgemeiner Ausdruck für die Gesamtheit aller organischer Komponenten, die in einem Vergasergas enthalten sind, mit Ausnahme C₁ - C₆ Kohlenwasserstoffe. Benzol wird ebenfalls nicht zu den Teeren gezählt“ [17].

In Abhängigkeit vom eingesetzten Wandlungsprozess, dem Brennstoff und den Bedingungen bei der Entstehung unterscheiden sich Teere. Demzufolge wurden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen bzw. verwendet, um Teere zu klassifizieren [6]:

- Nach der Entstehung:
 - Niedrig-/Hochtemperaturteer
 - Primär-, Sekundär- und Tertiärteer
- Nach dem Verfahren bzw. Reaktor:
 - Pyrolyseteer
 - Schwelteer
 - Vergaserteer (Gleichstrom Gegenstrom oder Wirbelschicht)
- Nach analytischen Möglichkeiten bzw. Eigenschaften:
 - Gesamtteer
 - Gravimetrische Teere
 - GC – detektierbare Teere
 - Fünf Gruppen: Partikel, schwere Teere, PAH, Phenole, wasserlösliche Komponenten
 - Leichte und schwere Teere
 - Klassen chemischer Substanzen: BTX, Furane, Phenole, PAK etc.
 - Fünf Klassen System nach ECN (Energy Research Centre of the Netherlands)
 - Sechs Klassen nach Corella et al.

Das Energy Research Center of the Netherlands, klassifiziert die Teere in fünf verschiedene Klassen [18]:

Tabelle 2-1: Klassifizierung der Teere

Klasse	Eigenschaft
1	Diese Teere können nicht vom Gaschromatographen detektiert werden. Diese Klassen beinhalten die schwersten Teere, die schon bei hohen Temperaturen und sehr geringen Konzentrationen auskondensieren.
2	Besteht aus heterozyklische Aromaten wie zum Beispiel Phenol. Diese Komponenten sind meist aufgrund ihrer Polarität sehr gut wasserlöslich. (Pyridin, Kresol, Phenol und Chinolin).
3	Dies sind 1 - Ring Aromate. Leichte Kohlenwasserstoffe, die kein technisches Problem aufgrund ihrer Kondensationstemperatur und Wasserlöslichkeit darstellen (Xylol, Styrol und Toluol).
4	Das sind leichte polyaromatische Kohlenwasserstoffe (2 - 3 Ring PAH's (Poly-Aromatic Hydrocarbons). Diese Komponenten kondensieren bei relativ hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen (Naphthalin, Biphenyl, und Anthracen).
5	Diese Gruppe besteht aus schweren polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (4 - 7 Ring PAH's). Diese Komponenten kondensieren bei relativ hohen Temperaturen und geringen Konzentrationen (Pyren, Perylen, und Chrysen).

2.7 Festoxid – Brennstoffzelle (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)

Bei der SOFC wird eine sauerstoffionenleitende Oxidkeramik (ZrO_2 mit Y_2O_3) mit porösen Katalysatorschichten belegt. Anfangs wurden Aufbauten auf der Basis von zylindrischen Keramikrohren benutzt. Wegen der geringen Leitfähigkeit des Elektrolyten lag die Arbeitstemperatur bei $1000^\circ C$. Für eine mögliche Verwendung in Kraftwerken war jedoch ein Übergang zu Flachzellenkonzepten erforderlich. Ziel ist es, die Betriebstemperatur auf mindestens $800^\circ C$ zu senken, damit Dichtungsprobleme und thermischen Belastungen genügend berücksichtigt werden. Dieses Ziel brachte die Idee sehr dünner Elektrolytschichten hervor, weil dadurch der ohmsche Spannungsabfall geringer wird [3].

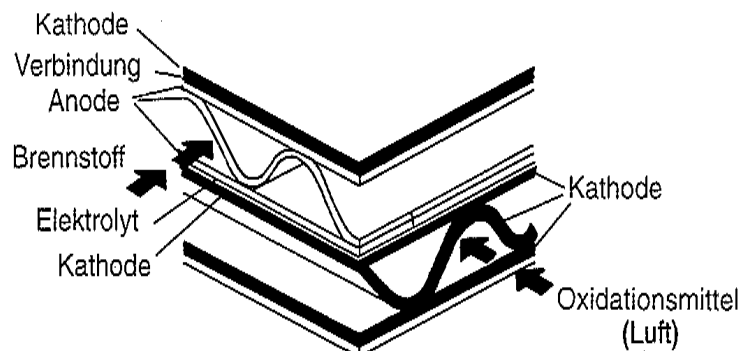


Abbildung 2-10: SOFC Flachzellenkonzept [3]

Der Katalysator für die Anode bei der SOFC ist Nickel. Nickel ist sehr viel aktiver als Fe, Co oder auch Edelmetalle. Um die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Ni und dem mit Y_2O_3 stabilisierten ZrO_2 , dem sogenannten YSZ, einander anzupassen wird Ni in ein YSZ – Skelett eingesintert. Auch für die Kathode wird diese Struktur empfohlen. Als Katalysator der Kathode werden Oxide des Perowskit – Typen auf der Basis $LaMnO_3$, $LaSrMnO_3$, oder $LaCoO_3$ verwendet. Die katalytische Aktivität dieses Materials für die Sauerstoffreaktion ist bei $800^\circ C$ noch zufriedenstellend. Daher wird noch fein verteiltes Platin oder Palladium, typisch $0,5 \text{ mg/cm}^2$, zugegeben. Die Verbindung der dünnen Katalysatorschicht von Anode und Kathode mit benachbarten Zellen erfolgt durch den sogenannten Interconnector. Die Beschichtungen des Interconnectors bestehen beispielsweise aus $LaSrMnO_3$, $LaSrCrO_3$ und $CoCr_2O_4$. Der Elektrolyt und das Interconnector Material sind hauptverantwortlich für die ohmschen Verluste [3].

2.7.1 Kenndaten der SOFC

Tabelle 2-2: SOFC Kenndaten

Elektrolyt	yttriumdotiertes Zirkoniumdioxid (fest)
Zellstruktur	starr
Zellaufbau	Platte / Röhre
Anode	Nickel mit yttriumdotiertem Zirkonoxid
Kathode	strontiumdotiertes Lanthanmanganat
Betriebstemperatur	$900^\circ C$ ($800 - 1000^\circ C$)
Temperaturbeanspruchung	hoch
Brennstoff	Wasserstoff, Kohlenmonoxid, mit integrierter Reformierung: Wasserstoff aus Methan, Kohle, Methanol, Benzin, Flüssiggas, Kohlegas, Biogas
Oxidationsmittel	Luft, Sauerstoff
Elektrodenreaktionen	Wasserstoff und Kohlenmonoxid reagieren an der Anode mit durch den Festelektrolyten transportierten Oxidionen zu Wasserdampf und Kohlendioxid. Kathodisch werden Oxidionen erzeugt

2.7.2 Elektrodenreaktionen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid

Wasserstoff (H₂) und Kohlenmonoxid (CO) reagieren an der Anode zu Wasserdampf (H₂O) und Kohlendioxid (CO₂). Kathodisch werden Oxidionen erzeugt. Diese werden durch den Festelektrolyten transportiert.

Wasserstoff als Brennstoff	Kohlenmonoxid als Brennstoff	
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CO \rightarrow CO^{2+} + 2e^-$	Reaktion an der Anode
$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Reaktion an der Kathode
$2H^+ + O^{2-} \rightarrow H_2O$	$CO^{2+} + O^{2-} \rightarrow CO_2$	Reaktion der Gesamtzelle

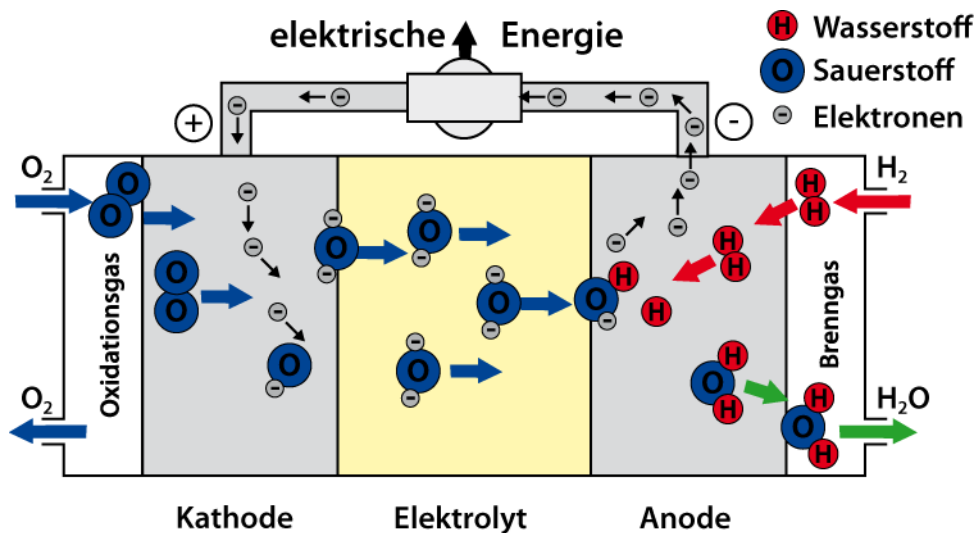


Abbildung 2-11: Reaktionen in einer SOFC [5]

2.8 Konzepte und Bauformen der Brennstoffzelle

2.8.1 Designs der SOFCs

Die oxidkeramische Brennstoffzelle gibt es in zwei Bauformen: Tubular als Röhrenkonzept und planar. Das tubulare Design entwickelte sich aufgrund von Dichtungsproblemen mit planaren Systemen. Das Grundprinzip wird in Abbildung 2-12 gezeigt. Der Brennstoff wird außen und die Luft innen der langgestreckten Röhre zugeführt. Die Kathoden der SOFC bestehen üblicherweise aus Lanthan – Manganit. Ein Vertreter dieses Typs ist die Firma Siemens Westinghouse. Diese Röhren haben einen Durchmesser von 22 mm und eine Länge von 1810mm. Die aktive Länge der Röhre beträgt aber nur 1500 mm. Daraus ergibt sich eine aktive Fläche pro Röhre von 834 cm². Das tubulare Design weist gegenüber dem planaren System zwei gravierende Nachteile auf. Erstens ist die Herstellung für eine kostengünstige Fertigung zu prozess- und arbeitsintensiv und zweitens leiden die elektrischen Kontakteigenschaften unter der auf die Bedürfnisse des Gastransports zugeschnittenen Geometrie.

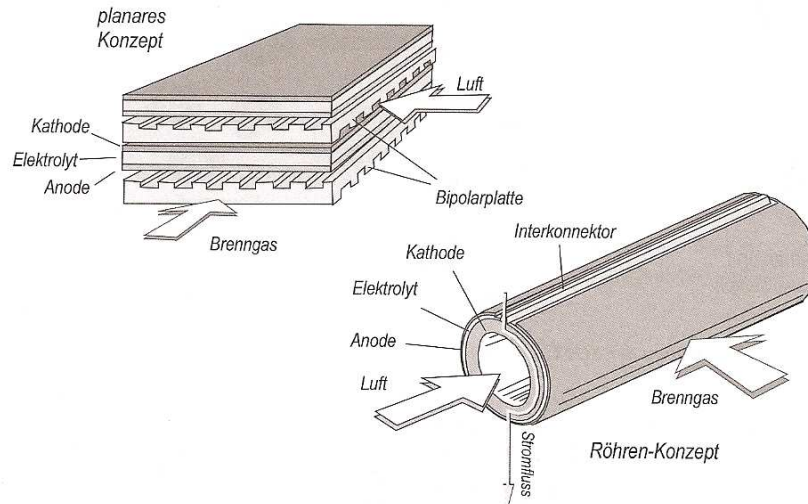


Abbildung 2-12: Planares – und tubulares Konzept [8]

Siemens entschied sich 1998 nach dem Kauf der tubularen Brennstoffzellentechnologie für die Einstellung der hauseigenen Entwicklung planarer Brennstoffzellen. Trotz dieser Entscheidung gibt es Unternehmen, die ihre Forschungsaktivitäten für SOFCs auf planare Designs konzentrieren, wie zum Beispiel die Sulzer – HEXIS – Zelle. Die Brennstoffzelle der Firma Sulzer hat eine ringförmige Struktur mit einem Loch in der Mitte, welches im Stack als Kanal für die Brennstoffversorgung dient [9].

2.8.2 Vergleich der Stützstrukturen der Zelle

Eine SOFC kann wie in Kapitel 2.8.1 erläutert wurde, planar oder tubular ausgeführt sein. Während bei der Niedertemperatur- und Mitteltemperaturbrennstoffzellen die planare Bauweise gewissermaßen historisch bedingt ist, wurde zu Beginn das Röhrenkonzept verfolgt. Über längere Zeit haben sich dann auch planare Konzepte entwickelt. Als Vorteile der planaren SOFC werden die geringeren Herstellungskosten und eine höhere Leistungsdichte genannt. Allerdings sind die Längen der abzudichtenden Bereiche bei den planaren Zellen im Allgemeinen deutlich größer als bei den tubularen Ausführungen. Die Zellen haben in der Regel eine Dicke von 0,1mm bis 0,2mm und darunter. Größere Dicken beschränken die ohnehin geringe Temperaturänderungsgeschwindigkeit von planaren SOFC noch weiter. Ein unterschiedliches thermisches Dehnungsverhalten von Interconnector und Elektrolyt kann sehr rasch zu einer Zerstörung der Zellkeramik führen. Dies führt dazu, dass Werkstoffe eingesetzt werden, deren thermische Ausdehnung auf die Ausdehnung der Zellkeramik abgestimmt ist. Neben einem abgestimmten Dehnungsverhalten muss der Grundwerkstoff der bipolaren Platte im Betriebsbereich über eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit und eine zufriedenstellende thermische Beständigkeit verfügen. Außerdem muss sich an der Oberfläche eine chemisch stabile und elektrisch möglichst gut leitende Deckschicht bilden, damit die elektrischen Verluste

möglichst gering bleiben. Schließlich muss die SOFC in mehrfacher Hinsicht abgedichtet werden. Zunächst muss verhindert werden, dass es zu einer Undichtheit zwischen der Anoden- und Kathodenseite kommt. Eine Undichtheit zwischen der SOFC und den Versorgungs- beziehungsweise Gasabführleitungen innerhalb der Stacks muss ebenso vermieden werden, wie eine Leckage zu der Umgebung der Stacks. Eine Erleichterung bei der Werkstoffwahl für den Interconnector ist unmittelbar zu erreichen, wenn die Betriebstemperatur der SOFC gesenkt wird. Durch die Absenkung der Betriebstemperatur sinkt auch die Ionenleitfähigkeit durch den Elektrolyt. Dies würde bei gleichen Voraussetzungen des Gesamtsystems zu einem Absinken des elektrischen Wirkungsgrades führen. Ein weiterer Lösungsansatz geht dahin, den Stackaufbau konstruktiv so zu gestalten, dass die mechanischen Anforderungen an die Werkstoffe vermindert werden [13].

Planare Stützkonzepte:

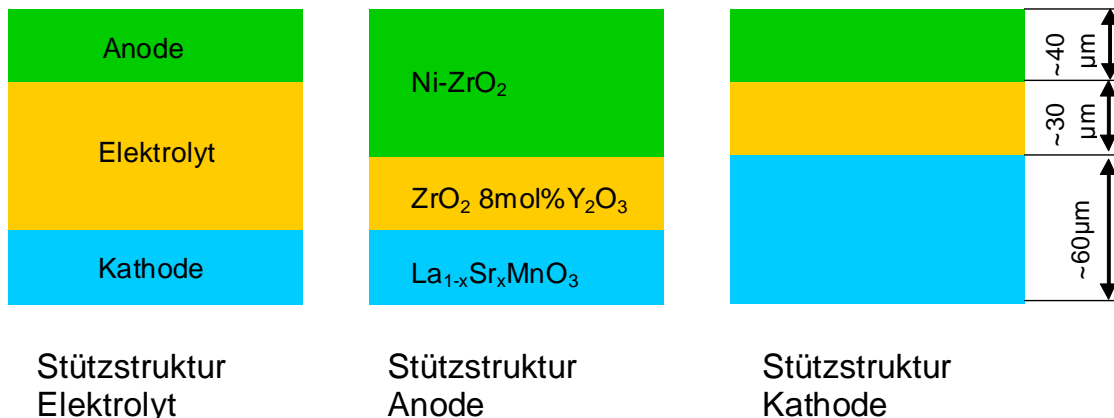


Abbildung 2-13: Strukturaufbau einer SOFC

Neben der geometrischen Struktur der Zelle lässt sich auch der Aufbau der Zellstruktur mit ihren Schichten unterschiedlich gestalten. Insbesondere bei der SOFC sind durch die hohen thermischen Belastungen die verschiedenen Wärmedehnungskoeffizienten zu berücksichtigen. Die SOFC besteht wie in der Abbildung 2-13 dargestellt aus der Elektrode der Anodenseite, dem Elektrolyten und der Elektrode der Kathodenseite. Jede dieser drei Schichten kann als Tragelement der beiden anderen Schichten dienen. Dabei ist wieder entscheidend, dass alle drei Schichten gleiches Dehnverhalten zeigen.

Bei älteren Zellen wurde meistens der Elektrolyt als Stützstruktur verwendet. Das heißt, auf den etwas dickeren Elektrolyten sind etwa im Siebdruckverfahren die Elektroden aufgebracht. Bei neueren Zellen haben sich Substratkonzepte entwickelt. Bei diesem Konzept ist entweder die Anode oder Kathode als Tragstruktur ausgebildet, auf der ein sehr dünner Elektrolyt aufgebracht werden kann. Ebenso werden dann auf dem Elektrolyten die Kathode und die Anode aufgebracht. Die Herstellungsverfahren gehen dabei von thermischen Spritzen bis zum

Aufbringen vom dampfförmigen Material zur Herstellung des Elektrolyten. Besonders kostengünstig sind Siebdruckverfahren und die simultane Erzeugung von Schichten, wobei etwa Extrusions- oder Spinnverfahren Anwendung finden. Die Notwendigkeit die Herstellkosten deutlich zu senken, verleiht der Entwicklung von optimierten Herstellprozessen eine besondere Bedeutung [13].

Tubulare Stützkonzepte:

Die Ausführung der tubularen Strukturen sind ähnlich der planaren Zelle. Der Wunsch den Elektrolyten möglichst dünn zu gestalten führte dazu, ein poröses keramisches Tragrohr einzusetzen auf dem dann die Schichten Kathode, Elektrolyt und Anode aufgebracht werden. Die weitere Entwicklung gestattete es, auf das Tragrohr zu verzichten und die Kathode als Tragstruktur auszuführen. Analog lässt sich auch die Anodenseite als Tragstruktur verwenden. Während jedoch bei der planaren Struktur die Entscheidung, ob Kathode oder Anode Tragstruktur sein soll, keine weiteren Folgen hat, führt die Geometrie der tubularen SOFC dazu, dass mit der Wahl der Tragstruktur auch die Entscheidung getroffen wird, ob das Brenngas oder Luft innerhalb des Rohres geführt wird [13].

3 UNTERSUCHUNGEN

Ziel der Diplomarbeit war es Strom/Spannungs-Kennlinien mit und ohne Teere am SOFC – Brennstoffzellenprüfstand aufzunehmen und diese mit den theoretischen Kennlinien zu vergleichen. Bei dem SOFC Prüfstand handelt es sich um einen Einzelzellenprüfstand. Es galt zu überprüfen, ob die dem Brenngas beigefügten Teere zu einer Spannungserhöhung führen. Die Strom/Spannungs-Kennlinienaufnahme erfolgte bei verschiedenen Temperaturen. Um die Brenngaszusammensetzung messen zu können, wurde eine Gasanalytik aufgebaut, um daraus Rückschlüsse auf die Umsetzung der Teere ziehen zu können. Mit dieser kann die Brenngaskonzentration vor und nach der Anode ermittelt werden. Zum Schluss dieser Diplomarbeit wurden die durchgeführten Untersuchungen mit dem Programm FactSage nachgerechnet und mit den Messungen der Untersuchungen verglichen.

3.1 Kalibrierung der Gasregelstrecke / des Befeuchters / der Teerkonditioniereinheit

Zu Beginn der Diplomarbeit waren die Mass – Flow - Controller (MFC) der stationären Gasregelstrecke zu kalibrieren. Als weitere Schritte wurden auch der Befeuchter und die Teerkonditioniereinheit auf ihre Funktion hinsichtlich der gewünschten Einstellungsparameter geprüft. Der Wasserdampfaustrag aus dem Befeuchter wurde gravimetrisch bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 5, 10, 20 und 40 Volumsprozent Wasserdampfgehalt. Zum Schluss wurde der gemessene Austrag mit den theoretischen Werten verglichen. Als nächstes war die Teerkonditioniereinheit hinsichtlich ihrer Funktion zu überprüfen. Der Teerbehälter funktioniert ähnlich wie der Befeuchter. Stickstoff gelangt in den beheizten Teerbehälter, dieser Stickstoffvolumenstrom nimmt Teere auf. Auch der Teeraustrag wurde gravimetrisch bestimmt. Die Messung erfolgte mit einer Naphthalinkonzentration von 1000ppm und 3000ppm. Die Messergebnisse wurden anschließend mit der Theorie verglichen. Als nächstes wurde überprüft, welchen Einfluss der Wasserstoff- und der Wasserdampfgehalt auf den FID Messwert haben. Diese Messung erfolgte nicht gravimetrisch. Die Ergebnisse sind dem Kapitel 4.7 und 4.8 Kalibrierung zu entnehmen. Um mit den tatsächlichen Teerbeladungen die gemessenen Kennlinien nachrechnen zu können, mussten im Vorfeld die Auswirkungen des H₂ bzw. H₂O Gehalts auf das Messsignal durchgeführt werden. Zur Teerbeladungsbestimmung steht am Prüfstand ein Flammenionisationsdetektor (Gesamtkohlenwasserstoffmessgerät, FID)

zur Verfügung. Dieser wird genauer im Kapitel 4.4.1 Messtechnik erklärt. Diese Versuche erfolgten ohne den SOFC – Brennstoffzellenprüfstand.

3.2 Versuch Kennlinienvergleich HC Starck / Institut für Wärmetechnik

Für die Versuche wurde eine SOFC der Firma HC Starck verwendet. Bei der Zelle handelt es sich um eine planare-, elektrolyt- gestützte SOFC mit einer aktiven Fläche von 81cm².

Zu Beginn der Versuchsreihe war es interessant, ob die am Prüfstand des Instituts für Wärmetechnik gemessene Kennlinie mit der gemessenen Kennlinie der Herstellungsfirma zusammenpasst. Die Kennlinienaufnahme erfolgte bei einer Zelltemperatur von 850°C. Für diesen Versuch hatte das Brenngas eine theoretische Zusammensetzung von 40% Wasserstoff, 5% Wasserdampf und 55% Stickstoff.

3.3 Versuche ohne Teer

Als nächstes wurden Kennlinien ohne Teerbelastung durchgeführt. Die theoretische Brennstoffkonzentration hat eine Zusammensetzung von 21% Wasserstoff, 10% Wasserdampf und 69% Stickstoff. Die Kennlinienaufnahme erfolgte bei einer Zelltemperatur von 700°C, 800°C, 850°C und 900°C. Weiters wurde die Brenngaskonzentration bei den Versuchen konstant gehalten, um die Kennlinien miteinander vergleichen zu können. Diese gemessenen Kennlinien und Wasserstoffkonzentrationen wurden mit der Theorie verglichen.

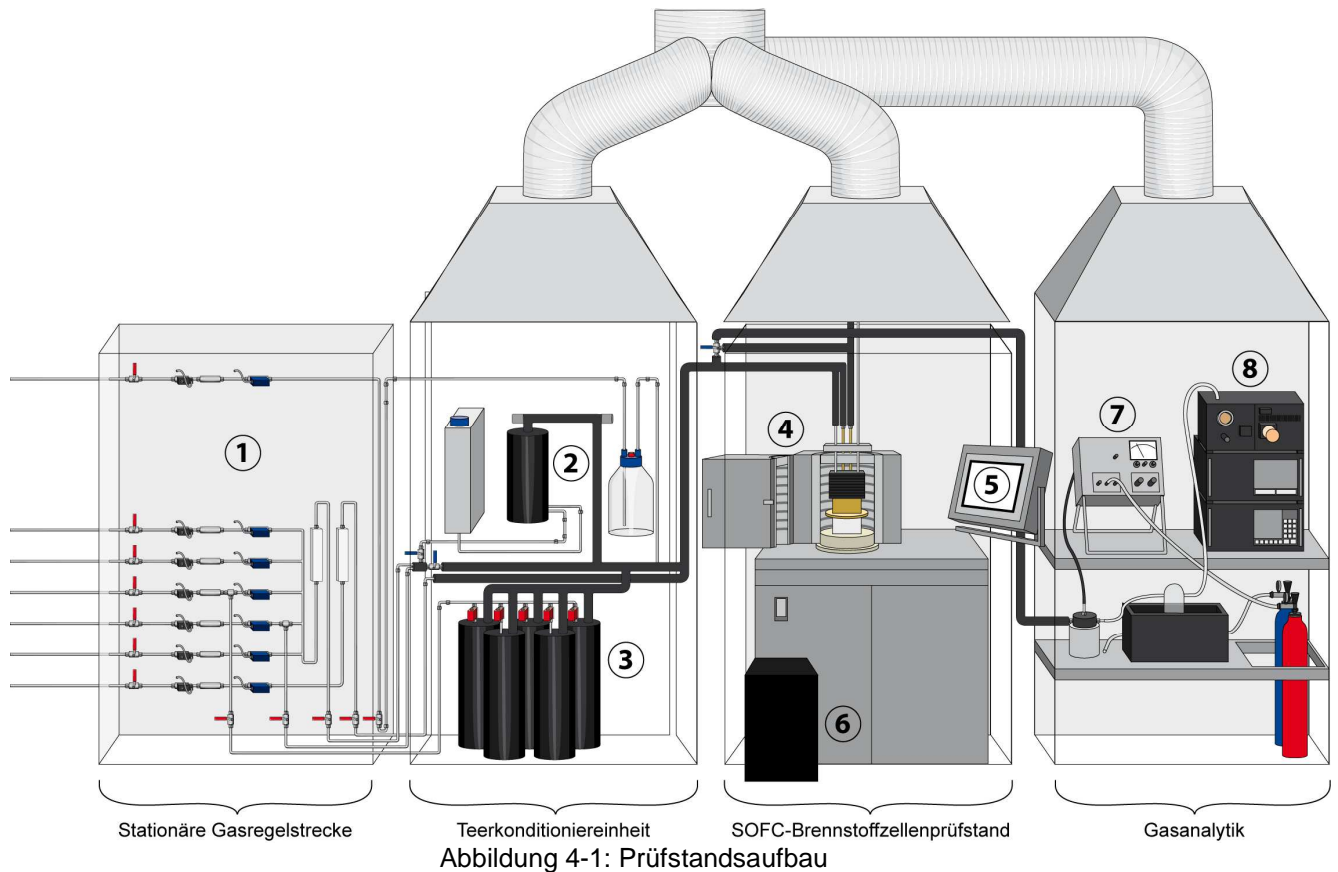
3.4 Versuche mit Teer

Für die Teerversuche wurde Naphthalin (C₁₀H₈) dem Brennstoff beigemischt. Nach dem die Kennlinien ohne Teere bei den gewünschten Temperaturbereichen aufgenommen waren, wurden die gleichen Versuche nochmals mit einer Naphthalinkonzentration von theoretischen 3000ppm durchgeführt. Die theoretische Brennstoffkonzentration hat eine Zusammensetzung von 21% Wasserstoff, 10% Wasserdampf, 3000ppm Naphthalin und 68,7% Stickstoff. Die Kennlinienaufnahme mit Teeren erfolgte bei einer Temperatur von 800°C, 850°C und 900°C. Zum Schluss wurde die Gleichgewichtskonzentration nach der Zelle mit FactSage verglichen.

Die Mess- und Berechnungsergebnisse der Kennlinien und Konzentrationen sind dem Kapitel 5 Messungen und Ergebnisse zu entnehmen.

4 PRÜFSTANDSAUFBAU

Der Prüfstand lässt sich in folgende vier Module gliedern: In die Gasregelstrecke, der Teerkonditioniereinheit, dem SOFC - Brennstoffzellenprüfstand und die Gasanalytik. Zusätzlich ist der Prüfstand mit einer explosionsgeschützten Absaugung und einer unterbrechungsfreien Spannungsversorgung ausgestattet. Die Gasflaschen, welche die Gasregelstrecke (Abbildung 4-1, Punkt1) mit Permanentgasen versorgen, sind in versperrten Lagerräumen im Freien aufgestellt.



Nach dem Befeuchter (Abbildung 4-1, Punkt2), und den Teerbehältern (Abbildung 4-1, Punkt3) sind die Rohrleitungen gedämmt und beheizt. Die Beheizung erfolgt mit Heizschnüren, die über die Steuerung geregelt werden. Die Beheizung soll gewährleisten, dass keine Teere in den Rohrleitungen auskondensieren. Die Rohrleitungsführung, die Platzierung der Thermolemente und der Schaltplan der Heizschnüre sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Anschließend gelangt das Brenngas in den SOFC Prüfstand (Abbildung 4-1, Punkt4). Am Prüfstand befindet sich ein 3

4 Prüfstands Aufbau

Wegeventil, bei dem je nach Einstellung, Brenngas vor bzw. nach der Anode zur Gasanalytik gelangt. Die Gasanalytik besteht aus einem Gesamtkohlenwasserstoffmessgerät und einem Gasanalysator (Abbildung 4-1, Punkt 7,8). Diese sind genauer im Kapitel 4.4 erklärt.

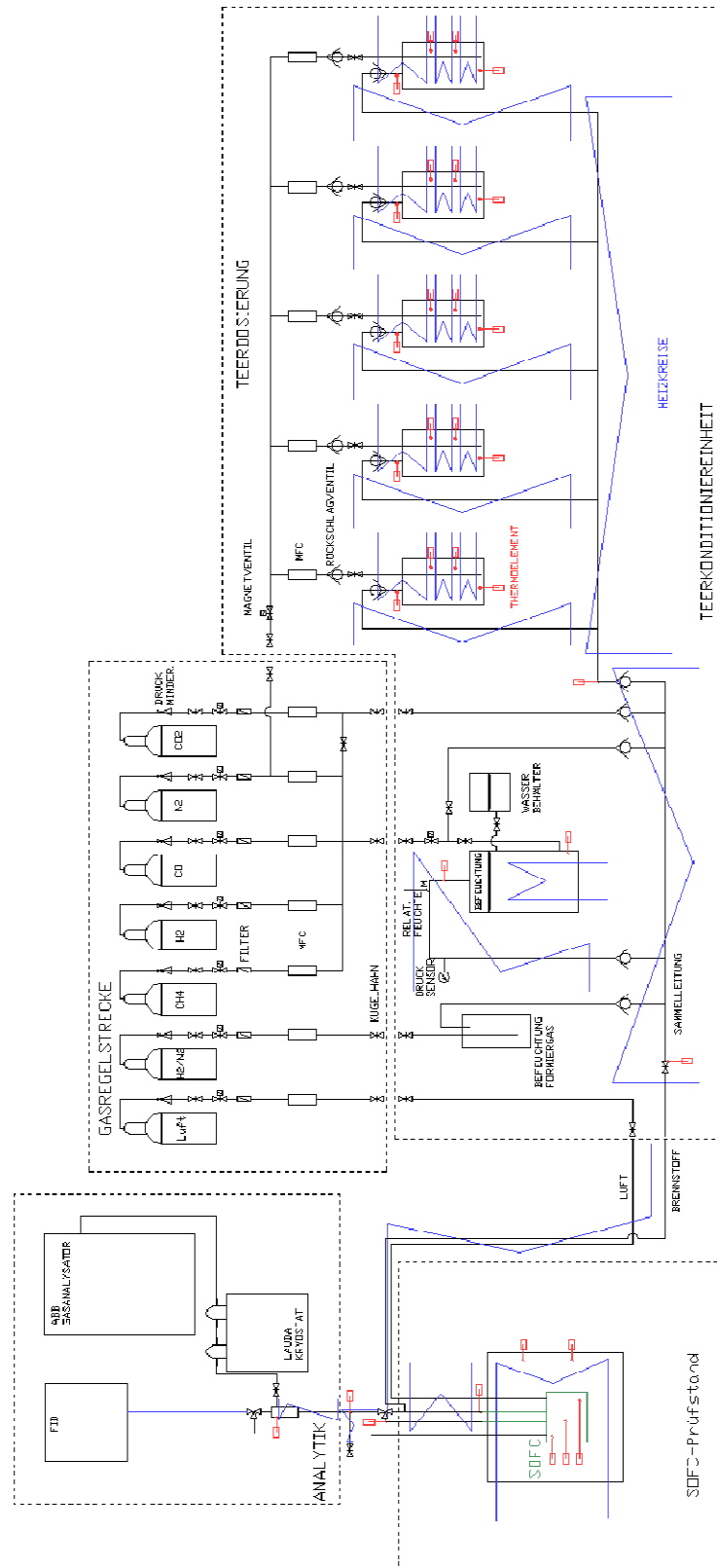


Abbildung 4-2: Prinzipschaltbild des Prüfstandes

4.1 Stationäre Gasregelstrecke

Mit der Gasregelstrecke wird gewährleistet, dass die gewünschte Brenngaszusammensetzung für die Brennstoffzelle eingestellt werden kann. Die Gase strömen in Edelstahlrohrleitungen zur Gasregelstrecke. Anschließend befindet sich bei jeder Rohrleitung ein Magnetventil, welches stromlos geschlossen ist. Die Magnetventile werden über die Steuerung, welche am SOFC – Brennstoffzellprüfstand platziert ist, per Knopfdruck geöffnet. Die Permanentgase strömen bei geöffnetem Magnetventil durch einen Gasfilter bis zum Mass – Flow – Controller (MFC) (Abbildung 4-1, Punkt1). Über diesen wird die gewünschte Konzentration in ml/min eingestellt.

Die Gasregelstrecke ist für den Betrieb folgender Gase ausgelegt:

- Formiergas $5\%H_295\%N_2$
- Methan CH_4
- Wasserstoff H_2
- Stickstoff N_2
- Kohlendioxid CO_2
- Kohlenmonoxid CO
- Synthetische Luft $80\%N_220\%O_2$

4.2 Teerkonditioniereinheit

Die Teerkonditioniereinheit wird mit der Permanentgasmischung der Gasregelstrecke durchströmt. Das Brenngas kann wahlweise durch den Befeuchter oder direkt in die Brennstoffleitung zur Brennstoffzelle geleitet werden (Abbildung 4-1, Punkt2). Die Befeuchtung des Gases wird über einen Feuchtesensor geregelt. Die Anlage ist für Langzeitversuche bis 100 Stunden ausgelegt. Der Befeuchter wird über einen Wasserbehälter während des Versuches mit Wasser versorgt. In der Teerkonditioniereinheit befinden sich fünf beheizte Teerbehälter (Abbildung 4-1, Punkt3). Es können dadurch gleichzeitig bis zu fünf verschiedene Teere mit unterschiedlichen Konzentrationen realisiert werden. Die Aufnahme der Teere erfolgt, indem die Teerbehälter mit Stickstoff durchströmt werden. Der Stickstoffvolumenstrom ist wie bei der Gasregelstrecke über MFC's einstellbar. Zusätzlich befindet sich noch ein Behälter für die Formiergasbefeuchtung in dieser Einheit.

4.3 SOFC – Brennstoffzellenprüfstand

Die SOFC befindet sich in einem beheizten Ofen (Abbildung 4-1, Punkt4). Die Regelung der Ofentemperatur erfolgt über die Steuerung. Die Steuerung muss gewährleisten, dass der Ofen mit einem Gradienten von max. 1K/min aufgeheizt oder abgekühlt wird. Ansonsten würden die Keramikelektroden der SOFC aufgrund von Temperaturspannungen zu Bruch gehen. Im Keramikgehäuse befinden sich noch drei zusätzliche Thermoelemente um Auskunft über die Kerntemperatur des Keramikgehäuses zu erhalten. Die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Keramikgehäuse darf maximal 40K betragen. Damit die Keramikelektroden nicht durch einen Stromausfall während eines Versuches aufgrund von Temperaturspannungen zu Bruch gehen, wurde eine unterbrechungsfreie Spannungsversorgung (USV) am Prüfstand integriert (Abbildung 4-1, Punkt6) die im Fall eines Stromausfalles den Ofen auf Betriebstemperatur hält. Die Steuerung selbst ist im Schaltkasten des Prüfstands verankert. Alle Einstellungen wie z.B. Volumenströme, Temperaturen etc. werden am Bedien – Panel (Abbildung 4-1, Punkt5) der Steuerung, welches am Prüfstand montiert ist, eingegeben.

Keramikgehäuse der SOFC:

Der Aufbau des Keramikgehäuses im SOFC Prüfstand ist in der Abbildung 4-3 dargestellt. Das Keramikgehäuse besteht aus einer Grundplatte, in der die Keramikrohre für die Brenngaszufuhr und Abfuhr eingeklebt sind. Auf dieser Grundplatte befindet sich der Rahmen für die Anode. An diesem Rahmen sind die Platindrähte für die Anodenkontaktierung angebracht. Zwischen Anoden und Kathodenrahmen befindet sich die SOFC. Die Kontaktierung der Anode erfolgt über ein Nickelnetz und die Kontaktierung der Kathode über ein grobes und ein feines Platinnetz. Die Anodenkontaktierung ist mit der Stromschiene verbunden. Als nächster Bauteil ist der Kathodenrahmen in der Abbildung 4-3 ersichtlich verbaut. Die Abdichtung dieses Systems erfolgt über ein Gewicht (Abbildung 4-3). Dieses soll das Auftreten von Leckagen verhindern, und eine gute elektrische Kontaktierung ermöglichen.

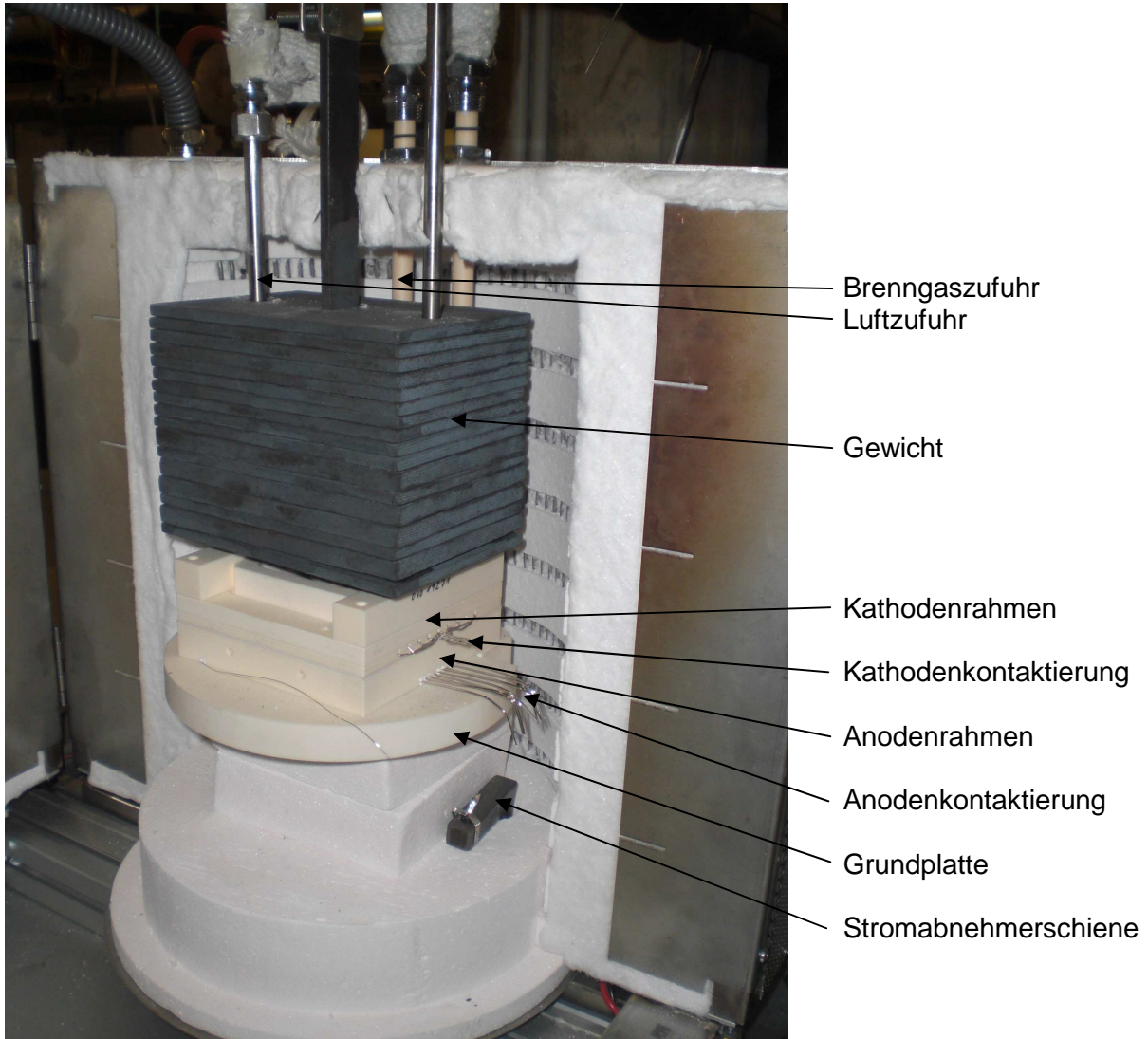


Abbildung 4-3: Keramikaufbau

Kontaktierung der Zelle:

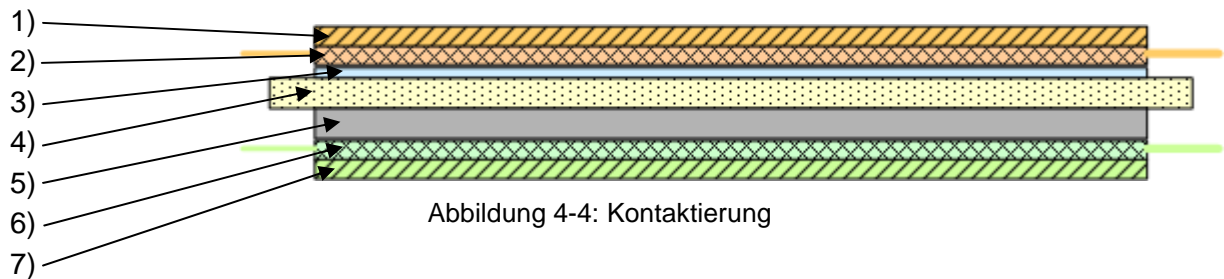


Abbildung 4-4: Kontaktierung

Die Kontaktierung der Zelle erfolgt durch: 1) grobes Platinnetz, 2) feines Platinnetz, 3) Kathodenpasta, 4) SOFC, 5) Nickelschaum, 6) feines Nickelnetz, 7) grobes Nickelnetz

Die Spannungsableitung befindet sich links, die Stromableitung rechts.

4.4 Gasanalytik

Zur Analyse werden ein Flammenionisationsdetektor (FID) (Abbildung 4-1, Punkt7) und ein Gasanalysator (GA) (Abbildung 4-1, Punkt8) verwendet. Je nach Ventilstellung des 3 Wegeventils am SOFC – Brennstoffzellenprüfstand (Abbildung 4.1) gelangt Brenngas vor der Anode oder nach der Anode zur Analyse. Das Brenngas gelangt durch eine beheizte Edelstahlrohrleitung in eine beheizte Kapsel. An diese Kapsel ist entweder der FID oder der GA angeschlossen. Der FID kann direkt an diese angeschlossen werden. Zur Analyse mit dem GA ist eine Waschflasche gefüllt mit Isopropanol zwischengeschaltet. Die Waschflasche befindet sich in einem gekühlten Becken in dem Teere und Wasser kondensieren. Das Analyseergebnis bezieht sich somit auf eine trockene Gaszusammensetzung.

4.4.1 Verwendete Messtechnik

Volumenstrommessgerät:

Für die Überprüfung der Volumenströme wird ein „Präzisions – Volumenstrommessgerät Gilibrator – 2“ der Firma GILIAN verwendet (siehe Anhang Abbildung A-1). Das Messprinzip beruht auf einem optisch arbeitenden Seifenblasenzähler. Gemessen wird die Zeit, die eine Seifenblase benötigt, um das bekannte Volumen der Messzelle zu durchlaufen. Die Zeit welche die Seifenblase benötigt, wird über zwei Infrarotsensoren automatisch ermittelt und der Durchfluss mittels eingebauten Mikroprozessors errechnet. Durch Verwendung verschiedener Messzellen können Volumenströme zwischen 0,001 NI/min und 30 NI/min gemessen werden [14].

Kohlenwasserstoffanalysator:

Die Kohlenwasserstoffkonzentration wird mit einem Gesamtkohlenwasserstoffanalysator der Firma BERNATH ATOMIC Modell 3005 gemessen (siehe Anhang Abbildung A-2). Der Analysator funktioniert nach dem Vergleichsprinzip. Die unbekannte Konzentration des Messgases wird mit der bekannten Konzentration des Kalibriergases verglichen. Hier wird eine reine Wasserstoffflamme, die unter Zufuhr von kohlenwasserstofffreier Luft brennt, in ein elektrisches Feld gelegt. Werden dieser Flamme durch das Messgas organische Verbindungen zugeführt, entsteht ein messbarer Ionenstrom. Das Messsignal ist proportional zur Anzahl der zugeführten und nicht voroxidierten Kohlenstoffatome [15].

Der FID wird mit Wasserstoff, Luft und dem zu messenden Brenngas versorgt. Dieses gelangt durch einen beheizten Schlauch in den Analysator. Durch die Beheizung soll gewährleistet werden, dass keine Teere vor der Messkammer auskondensieren können und somit der Messwert verfälscht werden könnte. Der Messwert wird in Propanäquivalenz [ppm] angegeben.

Bei bekanntem Probengas kann bei Kenntnis der C – Atome der betreffenden Verbindung sowie deren Responsefaktor die erhaltene Äquivalentkonzentration der Verbindung wie folgt berechnet werden:

$$C_{VP} = C_{VPa} \cdot \frac{3}{n_{cp} \cdot r_P} \quad [15] \quad (4-1)$$

C_{VP}	Konzentration des Messgases	[ppm]
C_{VPa}	Äquivalenzkonzentration von Propan	[ppm]
n_{cp}	Anzahl der C – Atome	[1]
r_P	Responsefaktor	[1]

Für die ersten Versuche wurde der Prüfstand mit Naphthalin ($C_{10}H_8$) betrieben. Naphthalin hat 10 C – Atome und einen Responsefaktor von 1.

Gasanalysator:

Die trockene Brenngaszusammensetzung wird mit einem Gasanalysator der Firma ABB bestimmt (siehe Anhang Abbildung A-3).

Der Analysator besteht aus folgenden drei Komponenten:

- Messgasfördereinheit
- Messgaskühler
- Analysatormodul

Das Analysatormodul besteht aus einem Infrarotanalysatormodul Uras 14 und einem Wärmeleitanalysatormodul Caldos 17. Das Infrarotanalysatormodul Uras 14 arbeitet nach dem NDIR – Verfahren (Nicht - Dispersive - Infrarotabsorption). Die Gasmoleküle treten aufgrund ihres Dipolmomentes mit der Infrarotstrahlung in Wechselwirkung. Zur Selektivierung wird der Empfänger mit der jeweiligen Messkomponente gefüllt und damit auf diese sensibilisiert. Messkomponenten sind CO , CO_2 und CH_4 .

Das Wärmeleitanalysatormodul Caldos 17 wird zur Reinheitsmessung von Wasserstoff eingesetzt. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Messgases wird thermische Energie von der Membran abgeführt. Der Strom zur Aufrechterhaltung der Temperaturdifferenz zwischen den Widerständen ist ein Maß für die Konzentration der Messkomponente im Messgas. Die Messeinheit befindet sich in einem Thermostatenraum, wodurch die Messgröße weitgehend unabhängig von Schwankungen der Umgebungstemperatur ist. Messkomponenten sind H_2 in N_2 oder Luft [16].

Elektrisches Lastgerät:

Am Prüfstand ist ein elektrisches Lastgerät integriert. Dieses soll den Verbraucher darstellen. Es kann im Strom- oder Spannungsbetrieb betrieben werden. Das elektrische Lastgerät kommuniziert über die Steuerung. Die Stromdichte wird am Bedien - Panel eingegeben und durch das elektrische Lastgerät der Zelle vorgegeben. Die aktuelle Zellspannung wird auch von diesem gemessen.

4.5 Steuerung

Der SOFC – Brennstoffzellenprüfstand ist mit einer Steuerung der Firma Bernecker & Rainer Industrie – Elektronik der Type X20 - System ausgestattet. In der Steuerung ist ein Intel Celeron Prozessor integriert. Die Programmspeicherung erfolgt über eine CompactFlash Speicherkarte. Die Steuerung weist eine Modulbauweise auf und kann auf bis zu 250 I/O – Module erweitert werden. Dies entspricht 3000 Kanälen für die I/O Signale. Die Bedienung der Steuerung erfolgt über ein Power Panel 400. Programmiert wird die Steuerung über das Programmierwerkzeug Automation Studio. Mit dieser Programmierumgebung werden nicht nur die einzelnen Programmcodes, sondern auch die Visualisierung für das Power Panel programmiert. Im Automation Studio stehen verschiedenste Programmiersprachen zu Verfügung. Die einzelnen Programme für den SOFC – Brennstoffzellenprüfstand wurden in der Programmiersprache strukturierter Text implementiert.

4.6 Sicherheitslogik

Der Prüfstand ist mit einer Sicherheitslogik in der Steuerung hinterlegt. Mit dieser Logik sollen verschiedene Prioritäten überprüft und die Anlage geschützt werden. Die Reihung der Prioritäten gliedert sich in:

1. Mensch
2. Keramik
3. Anlage
4. Prozess

Die der Steuerung implementierte Sicherheitslogik soll die Anlage ständig überprüfen und bei Überschreitung diverser Grenzwerte oder Ausfall einzelner Anlagenkomponenten eingreifen und nach den Prioritäten gegliedert, diverse Schritte einleiten. Die in der Sicherheitslogik programmierten Störfälle sind der Abbildung 4-5 zu entnehmen.

Ein Störfall wird exemplarisch erklärt. Bei Gasalarm werden folgende Aktivitäten ausgelöst:

4 Prüfstandsaufbau

Das Formiergas wird ausgeschaltet und die Spülung der Zelle mit Stickstoff aktiviert. Weiters wird die Stromdichte ausgeschaltet und die Magnetventile der Permanentgase und der Teerkonditioniereinheit geschlossen. Die Volumenströme der Permanentgase werden ebenfalls nullgestellt. Die Heizungen der Sammelleitungen und der Teerbehälter werden ausgeschaltet.

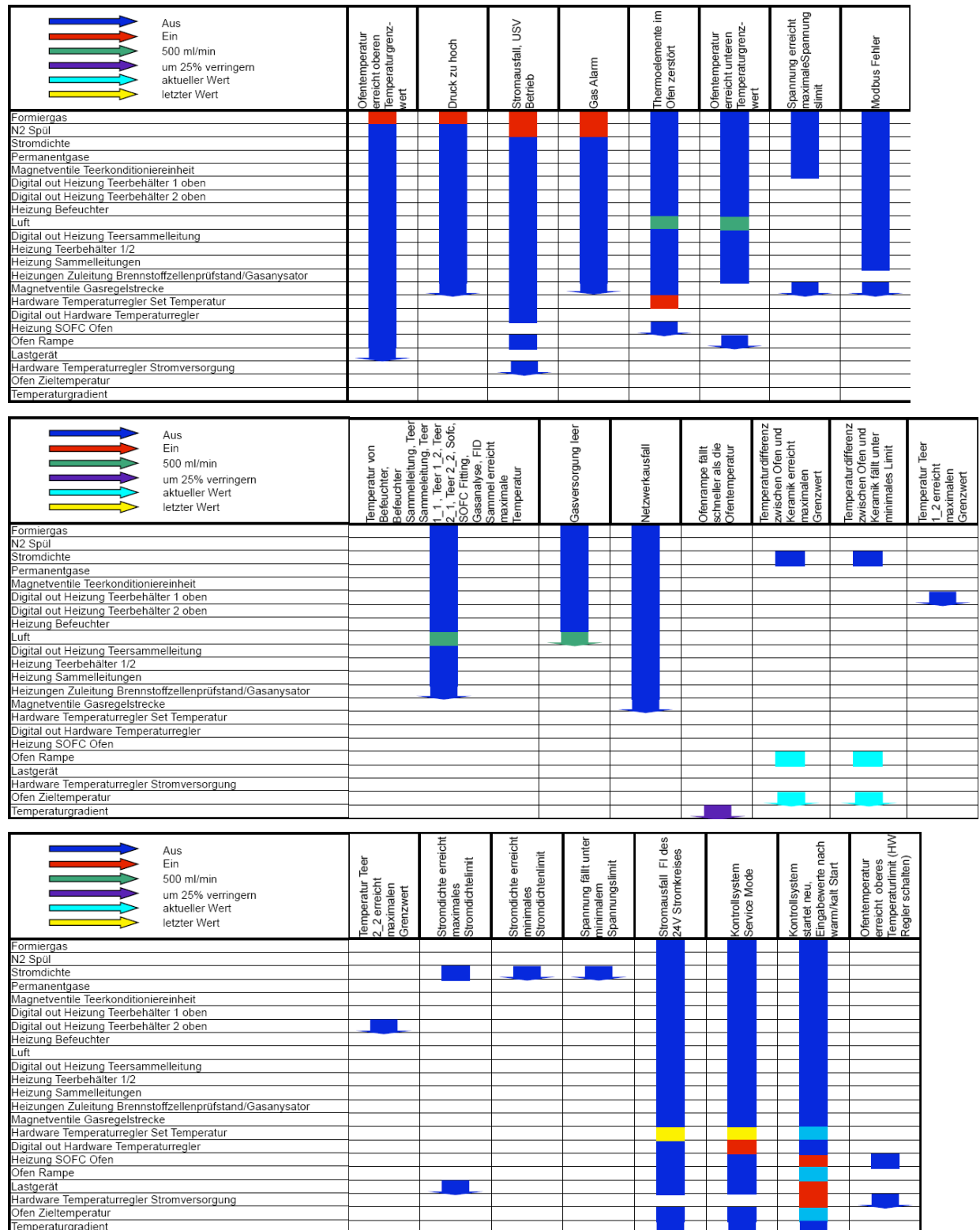


Abbildung 4-5: Sicherheitslogik, Störfälle - Matrix

In Abbildung 4-5 werden nach Auftreten aufgelisteter Störfälle abhängig vom Störfall unterschiedliche Schritte eingeleitet, um die Anlage zu schützen. Die Magnetventile und die Heizungsregler werden über Digital Out Signale von der Steuerung geschaltet oder geregelt. Das Magnetventil für Formiergas ist gegenüber den anderen Magnetventilen stromlos geöffnet. Dies bedeutet, dass das Signal des Magnetventils in der Störmatrix invers zu betrachten ist.

4.7 Kalibrierung der Teerbehälter

4.7.1 Sättigungsverhalten von Teeren in Stickstoff

Der Sättigungsdampfdruck ist jener Dampfdruck, der sich einstellt, wenn sich ein Stoff im Gleichgewicht zwischen seiner flüssigen und gasförmigen Phase befindet. Verdampfung und Kondensation finden gleichzeitig und in gleicher Menge statt. Das System der Teerkonditionierung nutzt dieses Gleichgewicht der dampfförmigen und flüssigen Phase des Teers um eine kontinuierliche Anreicherung des Stickstoffs zu erreichen. Ein bestimmter Massenstrom von Stickstoff kann bei einer definierten Temperatur innerhalb gewisser Grenzen einen Massenstrom an Teer austragen. Der Stickstoff benötigt eine ausreichende Verweilzeit im Teerbehälter, damit die Teere im Stickstoff bis zum Sättigungsdampfdruck aufgenommen werden können. Die Berechnung kann mit dem Gesetz von Dalton berechnet werden. Die Annahme des idealen Gases stimmt nur bedingt und muss bei der Berechnung des Druckes auf reale Gase erweitert werden. Die Berechnung der Dampfdruckkurven sind in [20] dokumentiert.

4.7.2 Naphthalin 1000 ppm

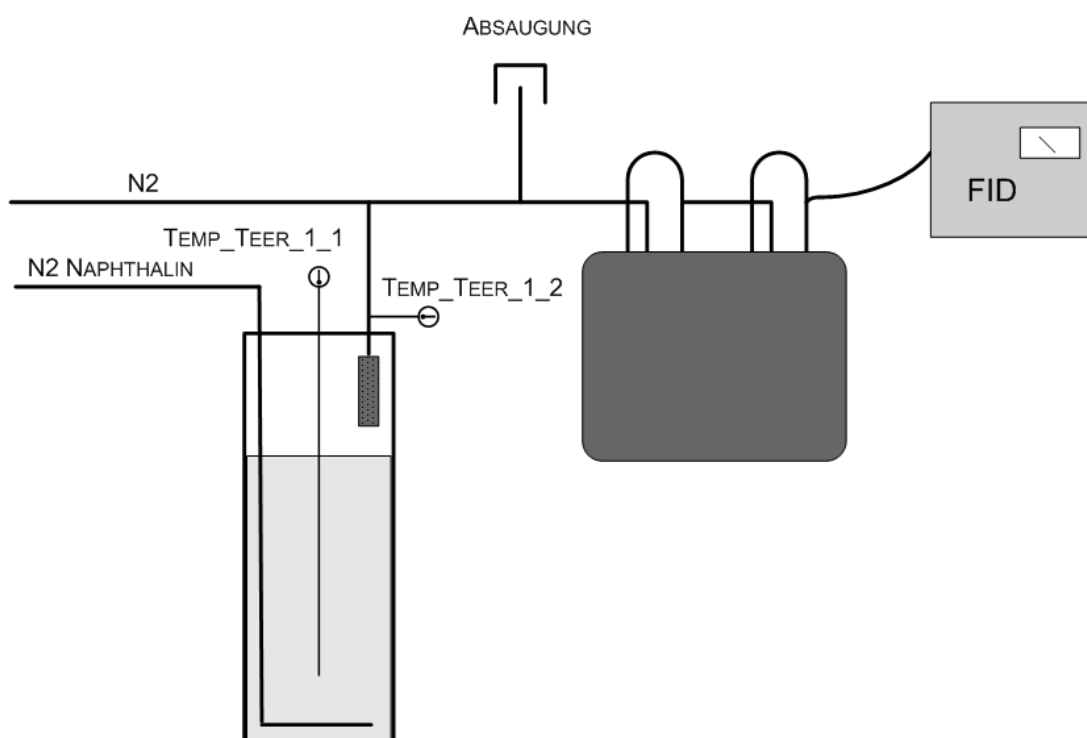


Abbildung 4-6: Kalibrierung der Teerbehälter

Der Naphthalinaustrag wurde gravimetrisch für 1000ppm und 3000ppm durchgeführt. Die Durchführung ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Der Stickstoffmassenstrom gelangt in den beheizten Teerbehälter. Dieser nimmt Naphthalin auf und verlässt den Teerbehälter wieder. Am Deckel ist ein Tropfenabscheider montiert, um zu gewährleisten, dass keine Teertropfen mit ausgetragen werden. Anschließend wird der Teerstickstoffmassenstrom mit einem Stickstoffmassenstrom verdünnt. Die Edelstahlrohrleitungen sind beheizt ausgeführt, um zu gewährleisten, dass die Teere nicht auskondensieren. Ein Teil des Massenstroms wird durch zwei Waschflaschen gesaugt, welche sich in einem gekühlten Becken befinden. Dort sollen die Teere wieder auskondensieren. An der letzten Waschflasche ist ein FID zur Kontrollmessung angeschlossen. Dieser soll die Teerbeladung nach der letzten Waschflasche messen. Der FID hat einen konstanten Massenstrom, der für die Berechnung des Austrages der Teere herangezogen wird. Der andere Teil gelangt in die exgeschützte Absaugung. Die Waschflaschen wurden vor bzw. nach der Versuchszeit gewogen.

Aus der Berechnung ergeben sich folgende Einstellungen:

Naphthalin	0,1	%	Teerbehältertemperatur 84,84 °C
N ₂ Naphthalin	8	%	160 ml/min
N ₂	91,9	%	1838 ml/min
Naphthalinaustrag	0,686	g/h	

Um den für die Berechnung erforderlichen Volumenstrom des FID zu erhalten, wurde dieser vor den Versuchen mit dem Gilibrator gemessen. Die Messung ergab einen Volumenstrom von 890 ml/min.

Die Versuchsdauer betrug 3 Stunden (Start 15:40 – Ende 18:40). Rechnerisch wird in 3 Stunden eine Menge an Naphthalin von 2,057g vom Stickstoff aufgenommen.

Der Gesamtvolumenstrom betrug 2000 ml/min. Da der FID zur Kontrollmessung der Teerbeladung benutzt wird und der einen Volumenstrom von 890 ml/min aufweist, muss die auskondensierte Naphthalinmenge umgerechnet werden.

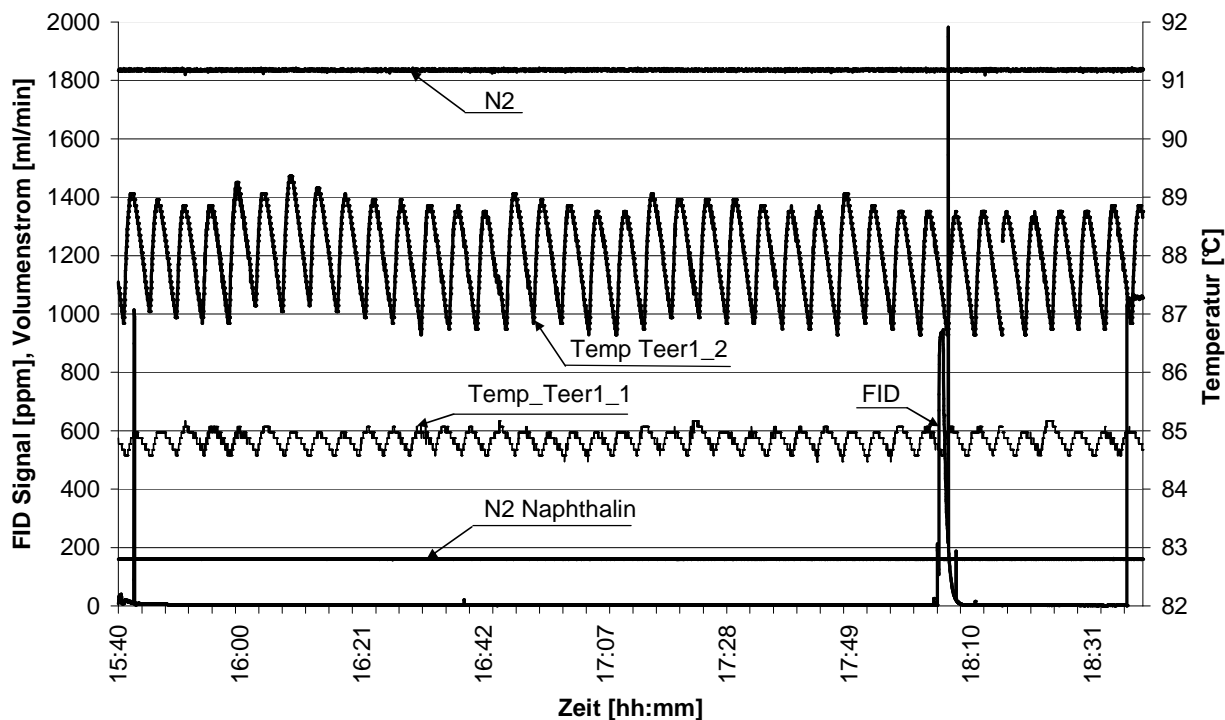


Abbildung 4-7: Naphthalin 1000 ppm

Naphthalinmenge umgerechnet:

$$0,686 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot \frac{3\text{h}}{2000 \text{ ml / min}} \cdot 890 \text{ ml / min} = 0,915 \text{ g} \quad (4-2)$$

Gemessene Menge an Naphthalin: 0,819g

Differenzmenge beträgt: 0,096g

In der Abbildung 4-7 ist ersichtlich, dass die Stickstoffvolumenströme und die Naphthalinbehältertemperaturen konstant über der Messdauer waren. Wie in Abbildung 4-6 ersichtlich ist, zeigt der FID annähernd Null an. Es kann angenommen werden, dass die Teerbeladung in den Waschflaschen auskondensierte. Dass der theoretische Naphthalinaustrag nicht erreicht wurde, kann dadurch erklärt werden, dass kein Sättigungsverhalten erreicht wurde. Bei dem Peak, den das FID Signal um 18 Uhr anzeigt, wurde der Messbereich umgestellt und bedeutet nicht, dass eine tatsächlich höhere Konzentration vorlag. Die gemessene Naphthalinmenge liegt 10% unter dem errechneten Wert.

4.7.3 Naphthalin 3000 ppm

Der Versuchsaufbau gleich wie bei 1000ppm Naphthalinaustrag.

Aus der Berechnung ergeben sich folgende Einstellungen:

Naphthalin	0,3	%	Teerbehältertemperatur 84,84 °C
N ₂ Naphthalin	24	%	480 ml/min
N ₂	75,7	%	1514 ml/min
Naphthalinaustrag	2,057	g/h	

Die Versuchsdauer betrug 61 Minuten (Start 18:55 – Ende 19:56). Rechnerisch wird in 61 Minuten eine Menge an Naphthalin von 2,091g vom Stickstoff aufgenommen. Der Gesamtvolumenstrom betrug 2000 ml/min.

Der auf den Volumenstrom des FID umgerechnete Austrag beträgt:

$$2,091\text{g} \cdot \frac{890\text{ ml / min}}{2000\text{ ml / min}} = 0,931\text{g} \quad (4-3)$$

Gemessene Menge an Naphthalin: 0,902g

Differenzmenge beträgt: 0,029g

Im Anhang unter Abbildung A-4 ist ersichtlich, dass die Stickstoffvolumenströme konstant über der Messdauer waren. Die gemessene Naphthalinmenge liegt 3% unter dem errechneten Wert. Werden die Versuche 1000ppm mit 3000ppm Naphthalininhalt verglichen, stellt sich die Frage warum bei 3000ppm der gemessene Wert um 7% näher am theoretischen Wert liegt. Eine Erklärung dafür ist, dass die Teerbehältertemperatur 75% der Versuchszeit über den berechneten Wert von 84,84 °C gelegen ist.

4.8 Kalibrierung des Feuchtesensors

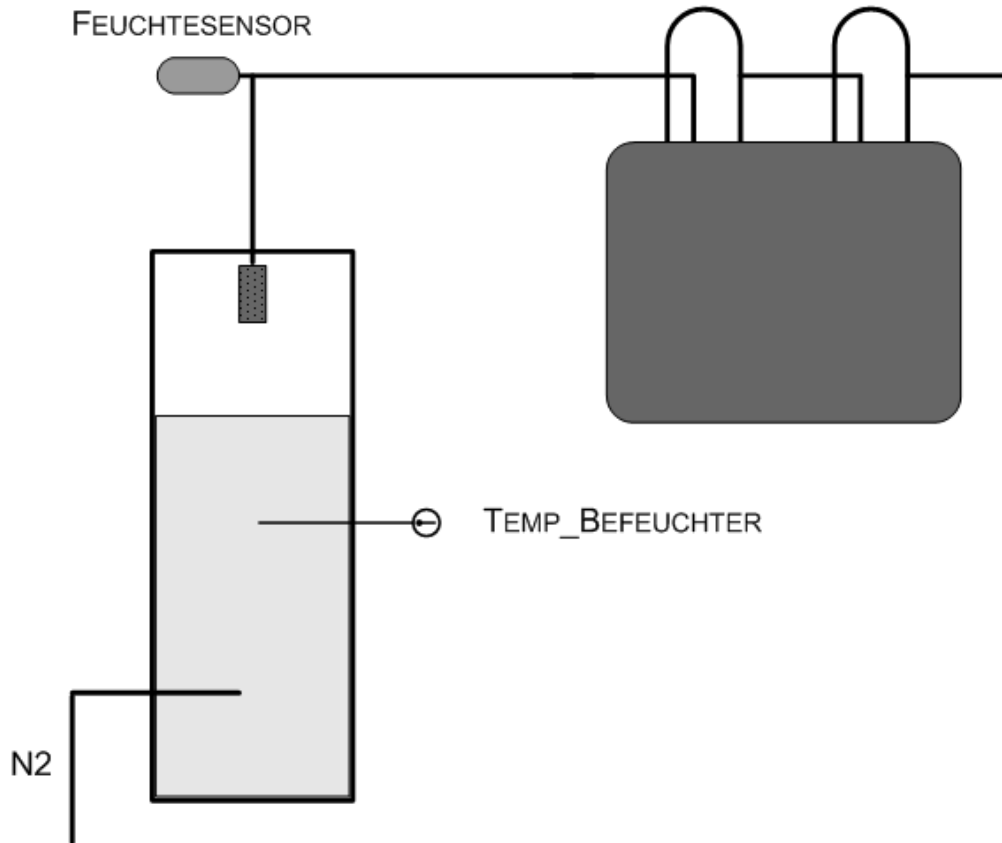
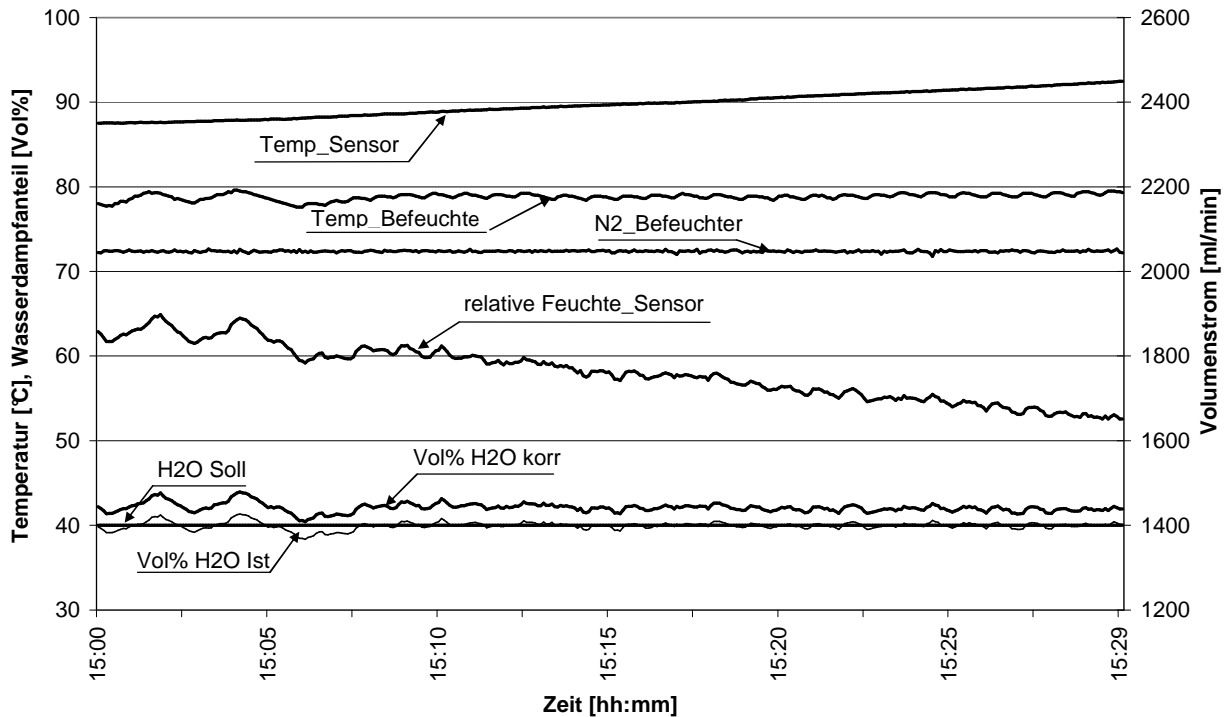


Abbildung 4-8: Kalibrierung des Feuchtesensors

Der Befeuchter wurde mit folgenden vier verschiedenen Einstellungen betrieben: 5, 10, 20 und 40 Volumsprozents Wasserdampf (Anhang Abbildung A-5). Die Messdauer bei den einzelnen Einstellungen betrug 30 min. Der Befeuchter wird über einen Feuchtesensor geregelt, der die relative Feuchte am Austritt des Befeuchters misst. Dieser misst auch die Temperatur des Gases. Nach dem Feuchtesensor befindet sich auch noch ein Drucksensor, mit diesem der Absolutdruck gemessen wird. Der Wasserdampfgehalt berechnet sich aus diesen drei Parametern.

Abbildung 4-9: Feuchtesensorkalibrierung 40% H₂O

Bei den Messungen wurde ein konstanter Stickstoffvolumenstrom eingestellt. Dieser Volumenstrom betrug 2095ml/min. Kontrolliert wurde dieser Wert mit einem Volumenstrommessgerät. Der Stickstoff wurde von der Gasregelstrecke durch den Befeuchter geleitet. Weiter strömte der befeuchtete Stickstoff in beheizte Leitungen. Diese sollen gewährleisten, dass der Wasserdampf nicht auskondensiert. Anschließend wurde das befeuchtete Gas durch zwei Waschflaschen geleitet. Diese wurden in ein gekühltes Becken getaucht, welches mit Isopropanol gefüllt und auf minus zwanzig Grad gekühlt war. Dort kondensierte das vom Stickstoff aufgenommene Wasser aus. Die Waschflaschen wurden vor und nach dem Versuch mit einer Waage gewogen und die Differenz gebildet. Theoretisch wurde berechnet, wie viel Gramm Wasser bei einem definierten Stickstoffvolumenstrom bei verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen vom Stickstoff ausgetragen werden. Als die Versuche abgeschlossen waren stellte sich heraus, dass die ausgetragene Kondensatmenge über dem berechneten Wert lag. Es könnte sein, dass die relative Feuchte und die Temperatur im Feuchtesensor vom tatsächlichen Wert abweichen. Daher wurde der Feuchtesensor kalibriert. Wie in Abbildung 4-9 ersichtlich, ist bereits eine korrigierte Kennlinie in der Grafik hinterlegt. Das Ergebnis ist, dass der tatsächliche Wert über dem angezeigten Wert lag und dadurch mehr Wasser ausgetragen wurde.

Tabelle 4-1: Vergleich Kondensataustrag rechnerisch/gemessen

	Messpkt. 1	Messpkt. 2	Messpkt. 3	Messpkt. 4
Vol % korrigierter Messwert	6,50	11,50	22,00	42,00
Gewicht Waschflaschen vorher [g]	399,80	399,75	399,75	399,80
Gewicht Waschflaschen nachher [g]	403,79	405,81	413,94	435,90
Differenz vorher/nachher [g]	3,99	6,06	14,19	36,10
Theoretische Austrag bei 6,5% [g]	4,03	6,58	14,25	36,63
Differenz Theorie/Messung [g]	-0,04	-0,52	-0,06	-0,53
H ₂ O Konzentration bei tatsächlichen Austrag [%]	6,40	10,70	21,90	41,70

In Tabelle 4-1 sind die gemessenen und berechneten Werte zusammengefasst. Mit den korrigierten Volumsprozent H₂O wurde berechnet, wie viel Gramm Wasser bei Sättigungsverhalten ausgetragen werden. Aus der gemessenen ausgetragenen Kondensatmenge wurde berechnet, wie viel Volumsprozent H₂O dies entsprechen würde. Anschließend wurde die Differenz aus den Kondensatmengen gebildet.

4.9 Kalibrierung des FID

Zu Beginn der Messungen wird der FID mit Stickstoff gespült. Mit diesem Vorgang kann der Messwert genullt werden.

Bei der Umrechnung des Messsignals des FID müssen vier Faktoren berücksichtigt werden:

- **Kalibrierung mit Kalibriergas**

Der FID muss mit Kalibriergas überprüft werden. Das Kalibriergas hat eine Konzentration von 3000ppm Propan und 99,7% Stickstoff. Bei diesem müsste der FID ein Messsignal von 3000ppm anzeigen. Bei der Kalibrierung mit Kalibriergas hat der FID einen Messwert von ca. 3700ppm angezeigt. Aus diesem Vorgang berechnet sich der erste Umrechnungsfaktor.

- **Umrechnung Responsefaktor**

Als nächster Punkt muss berücksichtigt werden, dass die verschiedenen höheren Kohlenwasserstoffe unterschiedliche Umrechnungsfaktoren bezüglich des Messsignals haben, da in Propangasäquivalenz gemessen wird. Bei dieser Versuchsreihe wurde Naphthalin als Teer beigemischt. Die Umrechnung wurde bereits in Kapitel 4.4.1 näher erläutert. Der Umrechnungsfaktor bei Naphthalin beträgt 0,3.

- **Einfluss des Wasserdampfgehaltes**

Weiters beeinflusst auch der Feuchtegehalt das Messsignal. Je höher der Feuchtegehalt des Brenngases ist, desto geringer wird das Messsignal. Dieser Einfluss muss daher bei der Messung des Abgases beachtet werden, da sich je nach Wasserstoffumsatz unterschiedliche Wasserdampfkonzentrationen ergeben. In Abbildung 4-10 sind die Messwerte des FID in Abhängigkeit des Wasserdampfgehaltes dargestellt. Die Messungen wurden mit einer Teerbeladung von 3000ppm Naphthalin durchgeführt. Bei den Konzentrationen wurde nur der Wasserdampfgehalt variiert. Die Ausgleichskurve ist der Abbildung 4-10 zu entnehmen.

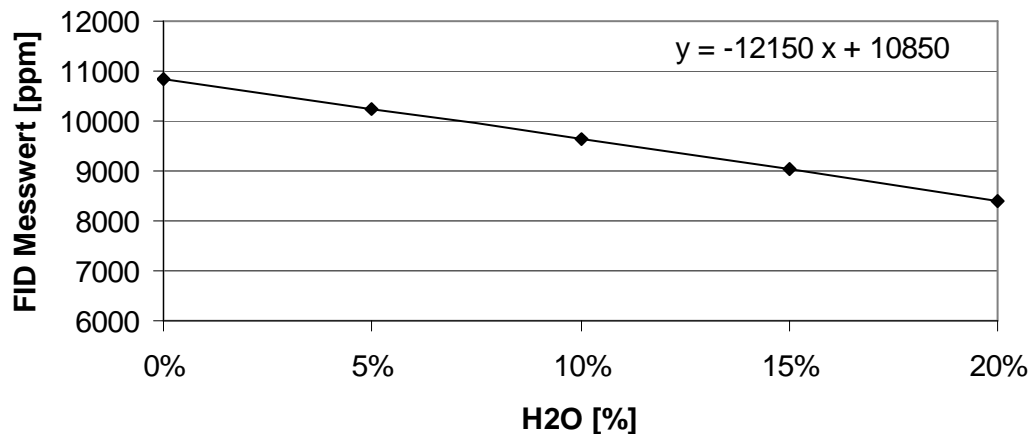


Abbildung 4-10: Einfluss des Wasserdampfgehaltes auf das FID Signal bei 3000ppm C₁₀H₈

- **Einfluss des Wasserstoffgehaltes**

Als letztes beeinflusst auch noch die Wasserstoffkonzentration den Messwert:

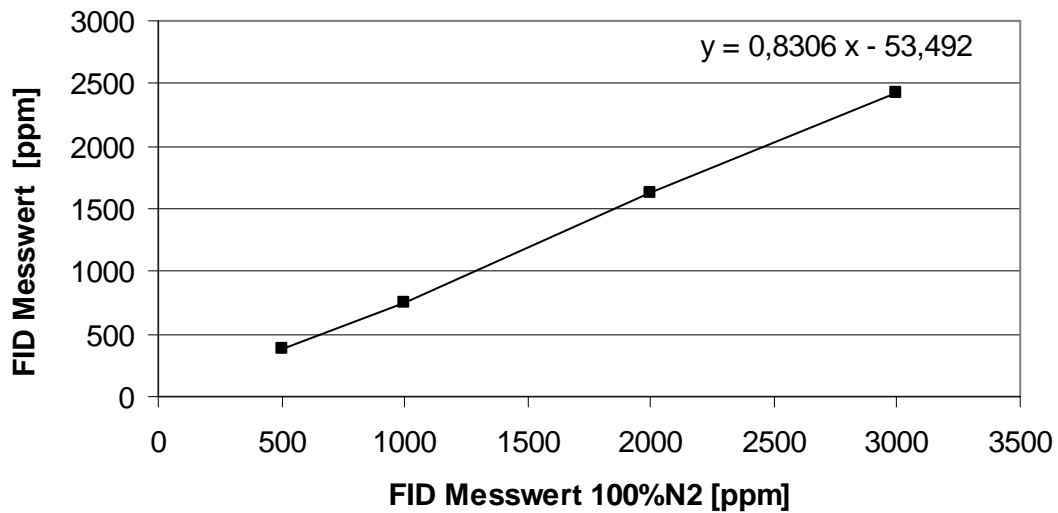


Abbildung 4-11: Einfluss 21%/79% H₂/N₂ auf das FID Signal

In Abbildung 4-11 wird der Einfluss des Wasserstoffgehaltes auf die Teerkonzentration dargestellt. Bei dieser Messung wurden Messpunkte bei 500, 1000, 2000 und 3000ppm Naphthalin ohne Wasserstoffgehalt und die gleichen Messpunkte mit 21% Wasserstoffgehalt aufgenommen.

- **Umrechnung des Messwertes**

$$FID_{\text{tat}} = \text{Messsignal} \cdot f_R \cdot f_K \cdot f_{H_2O} \cdot f_{H_2} \quad (4-4)$$

Messsignal:	FID Messwert
f_R :	Responsefaktor (bei Naphthalin 0,3)
f_K :	Kalibrierfaktor (Wert aus Kalibrierung mit 3000ppm Propan)
f_{H_2O} :	Wasserdampfeinfluss (Wert aus Abbildung 4-10)
f_{H_2} :	Wasserstoffeinfluss (Wert aus Abbildung 4-11)

5 MESSUNGEN / ERGEBNISSE

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Versuchsreihe in Form von Kennlinien abgebildet. Die Messergebnisse wurden mit dem Programm FactSage nachgerechnet und miteinander verglichen. Als Zelle für diese Versuchsreihe wurde eine elektrolytgestützte Zelle (Elektrolyte - Supported - Cell) der Firma H.C. Starck verwendet. Die Zelle hat eine aktive Fläche von 81 cm². Diese ist aus folgenden Werkstoffen aufgebaut:

Tabelle 5-1: ESC Zelle H.C. Starck (Typ 2)

Bauteil	Werkstoff
Anode	poröses Nickeloxid / Gadolinium dotiertes Ceriumoxid
Elektrolyt	dichtes 3mol% Yttriumoxid dotiertes Zirkoniumoxid
Kathode	poröses 8mol% Yttriumoxid dotiertes Zirkoniumoxid / Lanthanum Strontium Mangan Oxid Doppel Beschichtung

5.1 Durchführung der Versuche

Die Zelle befindet sich in einem Ofen, der über die Steuerung geregelt wird. Da die Elektroden aus dem Werkstoff Keramik bestehen, muss über die Steuerung gewährleistet sein, dass die Ofentemperatur mit einem Gradienten von maximal einem Kelvin pro Minute aufgeheizt oder abgekühlt wird. Während des Aufheizvorganges wurden die Anodenseite mit Stickstoff und die Kathodenseite mit synthetischer Luft (80% Stickstoff, 20% Sauerstoff) gespült. Die Gase wurden mit der stationären Gasregelstrecke konditioniert. Befeuchtet wurden diese, indem sie durch den Befeuchter strömten und Wasserdampf aufnahmen. Die Teerbeimengung erfolgt indem Stickstoff durch den temperaturgeregelten Teerbehälter strömt. Je nach Behältertemperatur und Stickstoffvolumenströme können unterschiedliche Teerkonzentrationen erreicht werden. Die Messung der Gaszusammensetzung ist vor und nach der Zelle mittels FID (C_xH_y) bzw. GA (Permanentgase) möglich.

5.1.1 Reduzieren der Zelle

Bei Erreichen der Ofentemperatur von 700°C wurde mit dem Reduzieren der Anode begonnen. Der Reduziervorgang wurde im Leerlaufbetrieb durchgeführt. Das an der Anode vorhandene Nickeloxid wird mit Hilfe des trockenen Mischgases H_2/N_2 zu Nickel reduziert. Bei diesem Vorgang wurde der Stickstoffvolumenstrom kontinuierlich verringert und zeitgleich der Wasserstoffgehalt erhöht. Der Wasserstoffanteil wurde bis auf 80% schrittweise alle zehn Minuten angehoben. An der in der Abbildung 5-1 ersichtlichen Zellspannungskennlinie ist veranschaulicht, dass mit zunehmender Wasserstoffkonzentration die Leerlaufspannung steigt. Diese erhöht sich aber auch wenn sich die Wasserstoffkonzentration nicht ändert. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Zelle noch nicht reduziert war. Nach Erreichen der 80% Wasserstoffkonzentration wurde diese wieder schrittweise verringert. Bei diesem Vorgang ist in Abbildung 5-1 ersichtlich, dass die Spannung zeitgleich mit Abnahme der Wasserstoffkonzentration auch die Leerlaufspannung stufenweise fällt. Dies heißt, dass die Anode der Zelle ab diesem Zeitpunkt reduziert war. Dieser Vorgang wurde bei 800°C Zelltemperatur nochmals wiederholt wo sich gezeigt hatte, dass die Zelle reduziert war, weil der Spannungsverlauf eine Treppenform hatte.

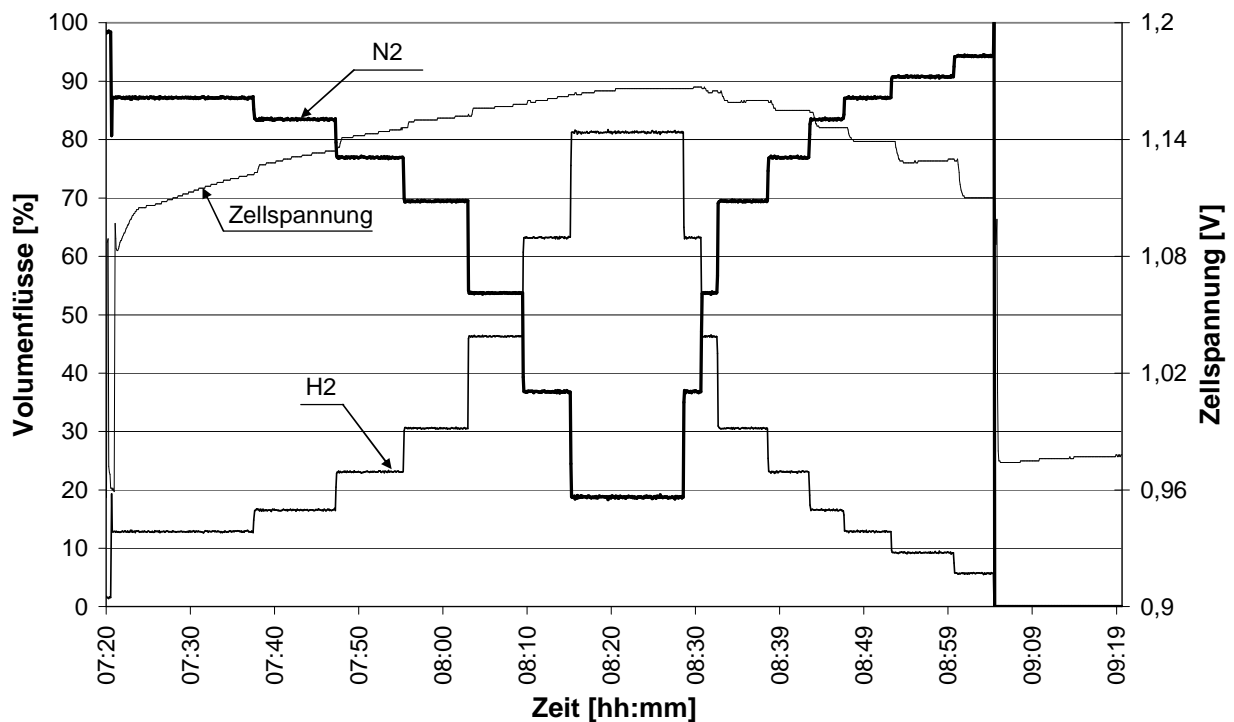


Abbildung 5-1: Reduzieren der Zelle bei 700°C

5.2 Kennlinienvergleich HC. Starck / Institut für Wärmetechnik

Die Kennlinie wurde bei einer Zelltemperatur von 850°C aufgenommen. Um den Kennlinienvergleich machen zu können, wurden die Volumenströme eingestellt, bei denen die Produktionsfirma die Kennlinie aufgenommen hatte. Daraus ergaben sich folgende Volumenströme:

Tabelle 5-2: Volumenströme Kennlinienvergleich

	[%]	[ml/min]
H ₂	40	800
N ₂	55	1100
H ₂ O	5	100

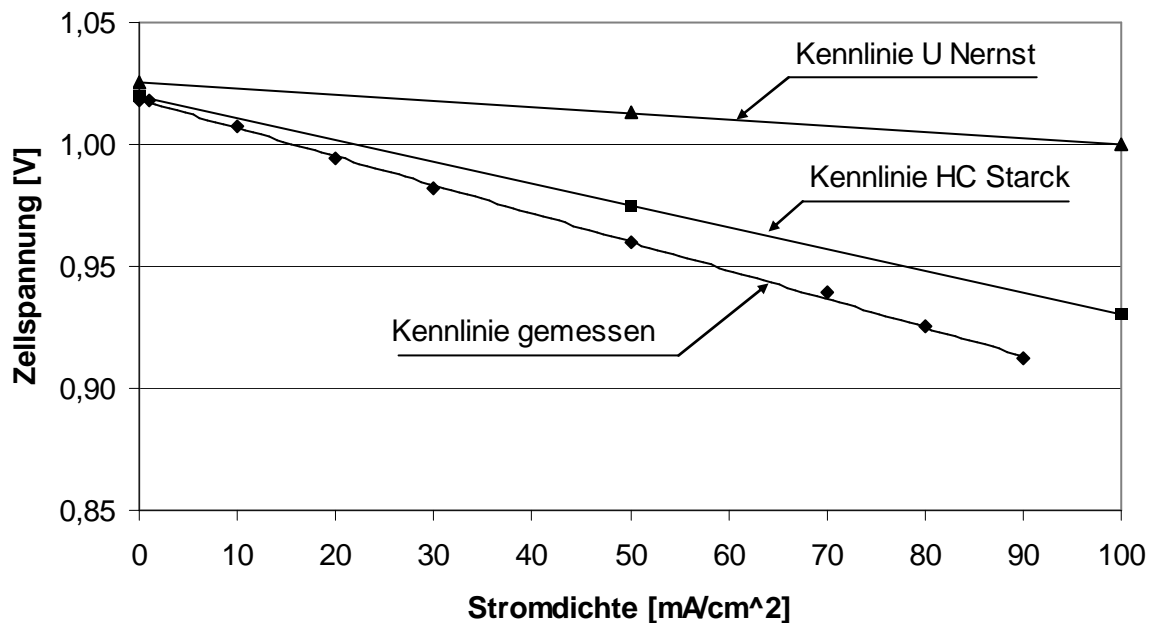


Abbildung 5-2: Vergleich Kennlinie HC Starck / IWT 40% H₂, 5% H₂O, 55% N₂

Dieser Versuch dient einerseits um die Abweichung der Nernstspannung zur Betriebsspannung zu zeigen, sowie um die Funktionsweise des Prüfstands überprüfen zu können. In Abbildung 5-2 ist die gemessene Kennlinie der Herstellfirma, die gemessene Kennlinie am SOFC Prüfstand des Institutes für Wärmetechnik und die theoretische Nernstspannung über die Stromdichte eingezeichnet. Die gemessene Leerlaufspannung am Prüfstand ist die gleiche wie die der Produktionsfirma. Die Nernstspannung im Leerlauf liegt geringfügig über der gemessenen Leerlaufspannung. Mit steigender Stromdichte fällt die gemessene Spannung schneller ab als die der Produktionsfirma. Das deutet darauf hin, dass die Verluste am Prüfstand größer waren. Dies kann daran liegen, dass die Kontaktierung für den ersten Versuch nicht optimal war. Die Platindrähte waren mit den Stromschienen nicht verlötet.

5.3 U/I Kennlinien ohne Naphthalin

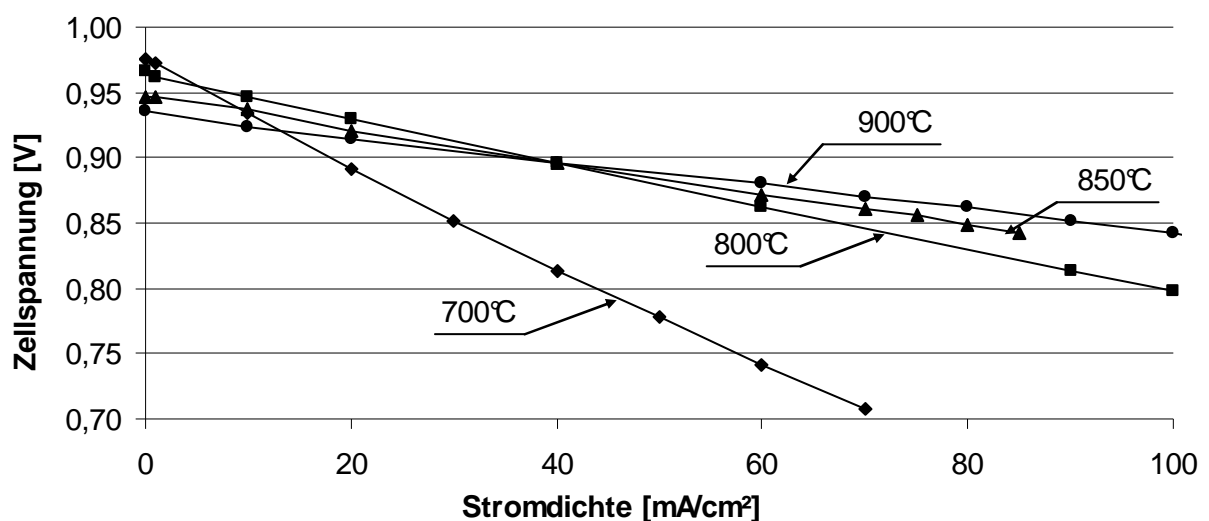
Um die Kennlinien mit und ohne Teerkonzentration vergleichen zu können, wurden bei den verschiedenen Temperaturen gleiche Gaszusammensetzungen für den Betrieb der Brennstoffzelle gewählt. Die Stromspannungskennlinien ohne Teere wurden bei 700°C, 800°C, 850°C und 900°C aufgenommen. Die Zelle wurde mit einer Gaszusammensetzung von 21% Wasserstoff, 10% Wasserdampf und 69% Stickstoff betrieben. Dies ergibt folgende Volumenströme:

Tabelle 5-3: Volumenströme ohne Teere

	Einstellung		gemessene Konzentration
	[%]	[ml/min]	[%]
H ₂	21	420	22,6
N ₂	69	1380	65,8
H ₂ O	10	200	11,6

Diese berechneten Volumenströme können in die Steuerung für die Ansteuerung der MFC's der Gasregelstrecke direkt am Bedien-Panel eingegeben werden. Der aktuelle IST Wert ist am Bedien Panel ersichtlich.

5.3.1 Gemessene U/I Kennlinien bei 700°C, 800°C, 850°C und 900°C

Abbildung 5-3: U/I Kennlinien bei versch. Temperaturen, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 65,8% N₂

In Abbildung 5-3 sind die gemessenen U/I Kennlinien bei 700°C, 800°C, 850°C und 900°C eingezeichnet. Bei den Versuchen wurde wie folgt vorgegangen:

Wenn die Zelle die gewünschte Temperatur erreicht hatte, wurde die berechnete Gaskonzentration eingestellt. Überprüft wurde diese mit dem Gasanalysator. Wenn sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, konnte mit der Kennlinienaufnahme begonnen werden. Die Stromdichte wird über ein elektrisches Lastgerät eingestellt welches am Prüfstand integriert ist. Diese wird am Bedien-Panel eingegeben. Die Stromdichte wurde in gleichen Zeitabständen erhöht.

Ersichtlich ist, dass mit steigender Temperatur die Leerlaufspannung sinkt. Auch die Steigung der Kennlinie nimmt mit steigender Temperatur ab, das heißt die ohmschen Verluste werden bei höheren Temperaturen geringer.

5.3.2 Vergleich U/I Kennlinie gemessen / theoretisch

Für die Berechnung der Nernstspannung wurde die Konzentration, die der Gasanalysator vor der Anode gemessen hat, für die weiteren Betrachtungen verwendet. Der Gasanalysator misst die Gaskonzentrationen immer im trockenen Zustand. Die tatsächliche Wasserstoffkonzentration wurde deshalb aufgrund des Prozentgehalts des Wasserdampfes in Brenngaskonzentration feucht rückgerechnet. Aus Kapitel 4.8 ist bekannt, dass bei einer Einstellung von 10 Prozent Wasserdampfgehalt ein tatsächlicher Gehalt von 11,6 Prozent vorhanden war. Aufgrund dieser Parameter wurde die Wasserstoffkonzentration rückgerechnet. Daraus berechnet sich ein Wasserstoffgehalt von 22,6 Prozent. Diese Konzentrationen wurden für die Ermittlung der Nernstspannung verwendet.

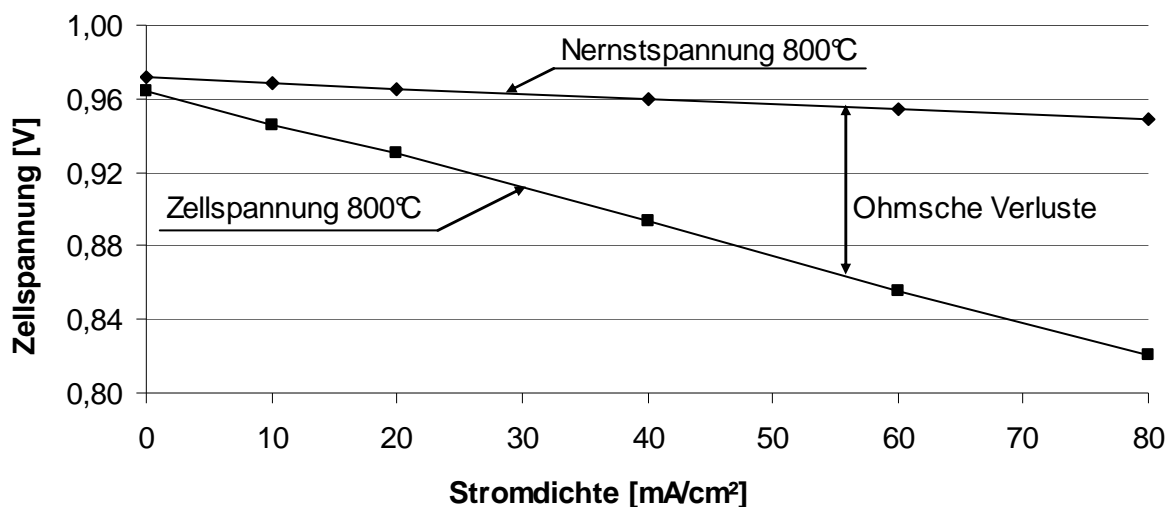


Abbildung 5-4: U/I Kennlinien Messung/Theorie 800°C für 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 65,8% N₂

In Abbildung 5-4 wird die am Prüfstand gemessene Kennlinie mit der berechneten Kennlinie verglichen. Bei der Differenz zwischen Messung und Theorie handelt es sich größtenteils um die ohmschen Verluste.

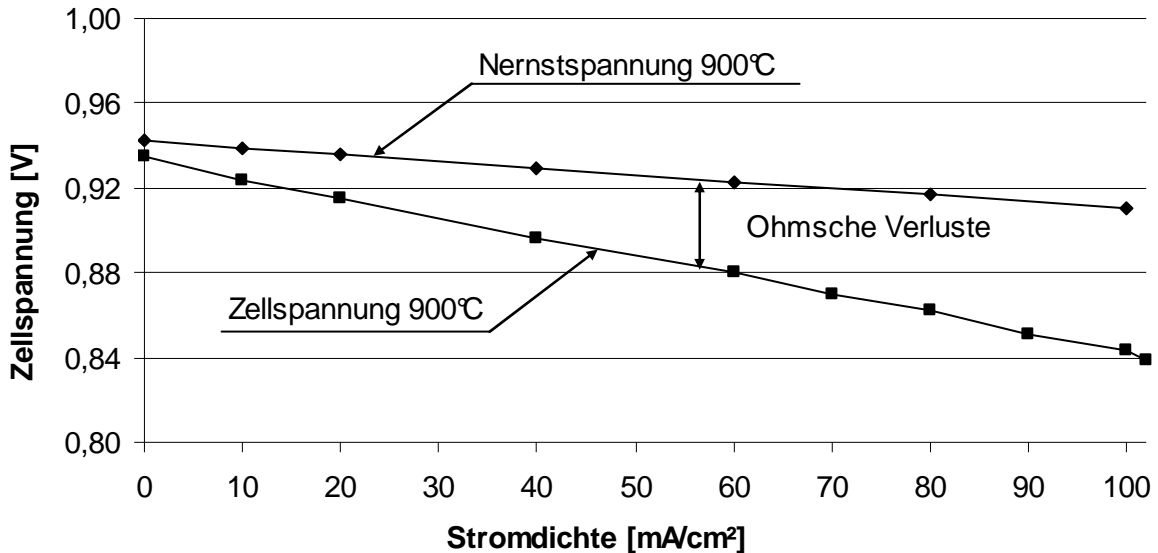


Abbildung 5-5: U/I Kennlinien Messung/Theorie 900°C für 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 65,8% N₂

Bei 850°C und 900°C wurden bei den MFC's die gleichen Volumenströme wie bei 800°C eingestellt. Die Messung des Gasanalysators hat gleiche Konzentrationen wie bei 800°C ergeben. Daher wurden auch für die Berechnung der Nernstspannung die gleichen Startkonzentrationen herangezogen. Wenn die Kennlinie in Abbildung 5-4 mit denen in Abbildung 5-5 verglichen werden, können folgende Kenntnisse daraus gewonnen werden:

Die Leerlaufspannung nimmt bei gleichen Startkonzentrationen mit steigender Temperatur ab. Dies ist auch bei den berechneten Nernstspannungen der Fall. Werden die ohmschen Verluste bei den beiden Kennlinien verglichen kann festgestellt werden, dass sie mit steigender Temperatur abnehmen. Dieses passt auch mit den Kennlinien aus der Literatur zusammen. Die Kennlinie für 850°C ist im Anhang unter Abbildung A-6 dargestellt.

5.3.3 Vergleich Wasserstoffumsatz gemessen / theoretisch

Die theoretische Wasserstoffkonzentration bei verschiedenen Stromdichten wurde mit dem Rechenprogramm FactSage berechnet. Bei den Messungen mit dem Gasanalysator war ersichtlich, dass die Wasserstoffkonzentration im Leerlauf nach der Anode um ca. einen Prozent geringer war, als vor der Anode. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass es Undichtheiten gegeben hat. Im Leerlaufbetrieb müsste die Wasserstoffkonzentration vor bzw. nach der Anode gleich sein. Es darf kein Wasserstoff umgesetzt werden. Als diese Versuchsreihe abgeschlossen und die Ofentemperatur bis auf Raumtemperatur abgekühlt war,

wurde der Ofen in dem sich die Zelle befand, für eine Begutachtung geöffnet und die Zelle ausgebaut. Bei dem Öffnen der Verschraubungen der Brennstoffzuleitung für die Anode, musste festgestellt werden, dass das Keramikrohr für die Brennstoffzufuhr locker war. Das Keramikrohr ist mit einer Keramik - Klebeverbindung in das Keramikgehäuse der SOFC geklebt. Der Verdacht liegt nahe, dass der Wasserstoff durchdiffundiert ist und sich die Konzentration verringert hat.

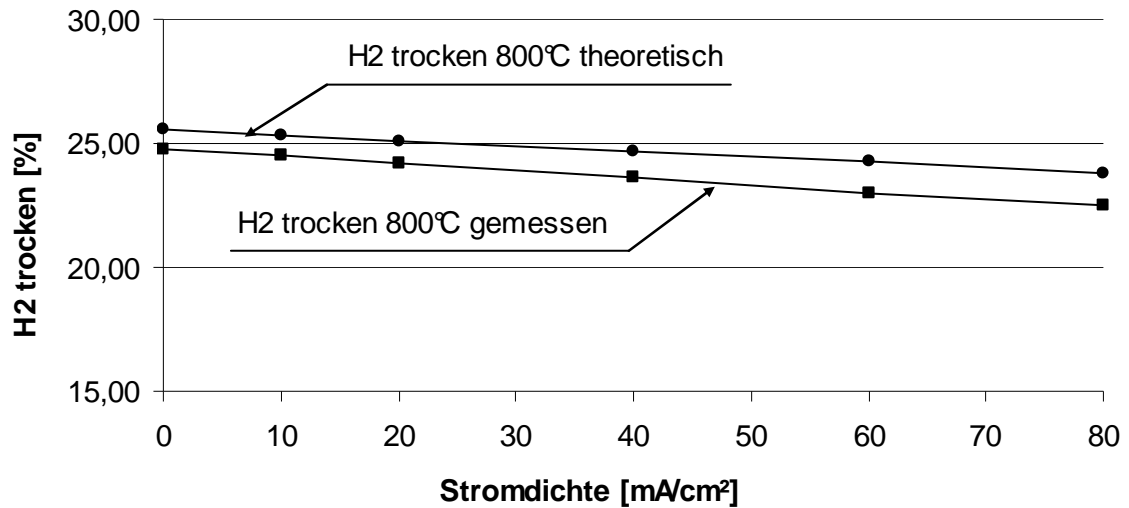


Abbildung 5-6: H₂ Konzentration gem./theo. 800°C für 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 65,8% N₂

In der Abbildung 5-6 ist die Abnahme der Wasserstoffkonzentration ersichtlich. Die Differenz zwischen Messung und Theorie deutet auf Undichtheit hin.

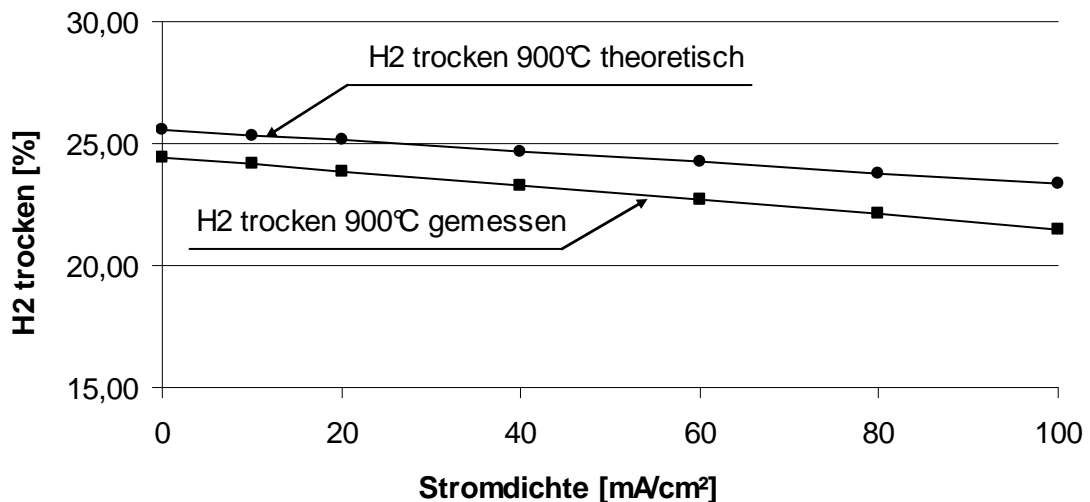


Abbildung 5-7: H₂ Konzentration gem./theo. 900°C für 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 65,8% N₂

Die Tendenz war bei 800°C, 850°C und bei 900°C die Gleiche. In Abbildung 5-7 ist ersichtlich, dass die Differenz zwischen Messung und Theorie größer geworden ist. Die Konzentration für 850°C ist im Anhang unter Abbildung A-7 dargestellt .

5.4 U/I Kennlinien mit Naphthalin

Bei den Kennlinienaufnahmen mit Teeren wurde ähnlich vorgegangen wie bei den Aufnahmen ohne Teere. Um diese wieder vergleichen zu können, waren die Volumenströme bei 800°C, 850°C und 900°C die Gleichen. Bei 700°C wurde kein Versuch mit Teeren durchgeführt, da für die Dampfreformierung die Temperatur über 750°C liegen soll.

Am Prüfstand können bis zu fünf verschiedene Teere gleichzeitig zu unterschiedlichen Konzentrationen beigemischt werden. Für diese Versuchsreihe war es wichtig zu untersuchen, ob Teere in der Zelle reformiert werden. Daher wurde nur ein Teer dem Brenngas hinzugefügt. Die Teerbeladung für diese Versuche lag bei 3000ppm Naphthalin ($C_{10}H_8$). Weiters setzte sich das Brenngas aus 21% Wasserstoff, 10% Wasserdampf und 68,7% Stickstoff zusammen. Ziel war es diese Konzentrationen einzustellen. Tatsächlich gibt es aber Abweichungen, welche im Kapitel 4.8 erläutert wurden. Aus diesen Konzentrationsverhältnissen ergeben sich folgende Volumenströme:

Tabelle 5-4: Volumenströme mit $C_{10}H_8$

	[%]	[ml/min]
H ₂	21	504
N ₂ Befeuchter	44,7	1072,8
N ₂ Teer	24	576
H ₂ O	10	240
C ₁₀ H ₈	0,3	7,2

Bevor die Versuche mit teerbeladenen Brenngasen begonnen wurden, ist im Programm FactSage die Gleichgewichtsumsetzung von Naphthalin bei verschiedenen Wasserdampfgehalten bei einer Temperatur von 700, 800 und 900°C untersucht worden. In dieser Berechnung war es von Bedeutung, wie viel Wasserdampf vorhanden sein muss, um die Teere zu reformieren. Für die Berechnung wurde ein Naphthalinanteil von 0,3mol bei einem Wasserstoffanteil von 21mol und einer Stickstoffmenge von 77,1mol herangezogen. Der Wasserdampfanteil wurde zwischen 0 und 10mol verändert. Dabei wurde der Stickstoffanteil mengenmäßig um den Wasserdampfanteil verringert.

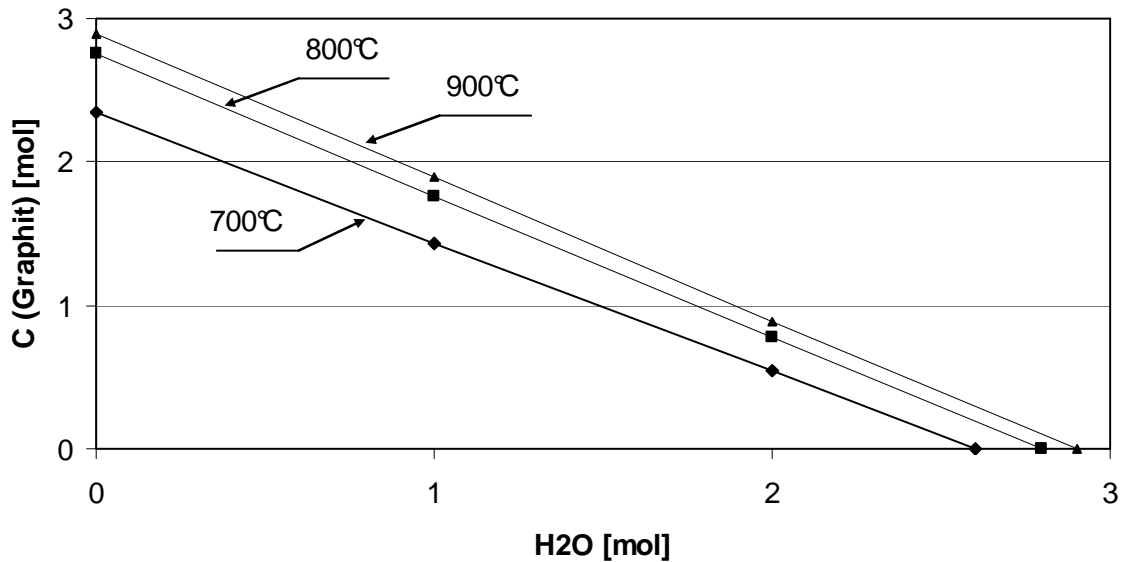


Abbildung 5-8: C_s - Bildung bei 700, 800, 900°C mit 22,6mol H₂, 0,3mol C₁₀H₈ und 77,1mol N₂

In Abbildung 5-8 sind die Ergebnisse der Berechnung ersichtlich. Es kann abgelesen werden, dass bei einer Teerbelastung von 0,3mol C₁₀H₈ bei steigender Temperatur mehr Kohlenstoff gebildet wird. Werden 3mol Wasserdampfanteile beigemischt, gibt es keine Kohlenstoffbildung mehr. Aus dieser Betrachtung heraus, sollte es bei den Versuchen mit 10% Wasserdampfgehalt keine Kohlenstoffablagerungen bezüglich der Feuchte geben.

5.4.1 Umrechnung der Teer Konzentration

Um die Teerkonzentration vor bzw. nach der Anode bestimmen zu können, wurden mit dem FID im Leerlaufbetrieb Messungen bei 800, 850 und 900°C durchgeführt.

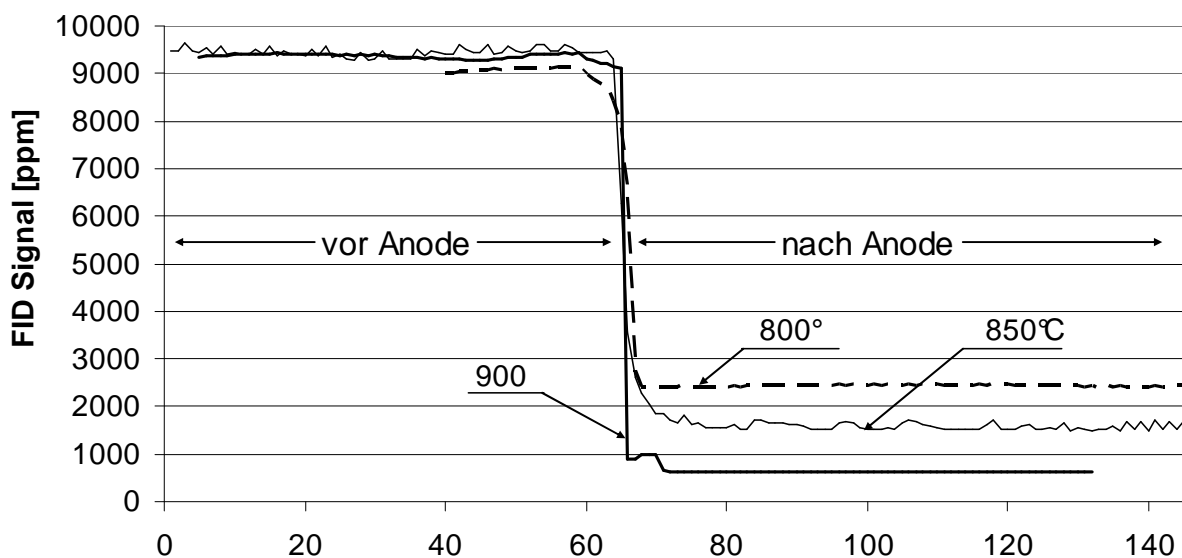


Abbildung 5-9: Teerumsetzung an der Anode 800°C, 850°C, 900°C bei Leerlauf

Die Einstellung der Konzentration für die Versuche mit teerbeladenen Brenngasen sind der Tabelle 5-4 zu entnehmen. Bei diesen Versuchen wurde mit dem FID vor bzw. nach der Anode die Umsetzung der Teere im Leerlaufbetrieb gemessen. Dem Brenngas wurde rechnerisch eine Menge an 3000ppm Naphthalin beigemischt.

In Abbildung 5-9 ist ersichtlich, dass mit zunehmender Zelltemperatur mehr Teer umgesetzt wurde, und sich die Konzentration an höheren Kohlenwasserstoffen verringerte. Es ist auch ersichtlich, dass nicht die gesamten höheren Kohlenwasserstoffe umgesetzt wurden. Der Naphthalinumsatz in der Zelle ist der Tabelle 5-5 zu entnehmen.

Tabelle 5-5: Naphthalinumsatz anhand FID Messwert im Leerlauf

Zelltemperatur	C ₁₀ H ₈ vor Anode	C ₁₀ H ₈ nach Anode	Umsatz	
800	3230ppm	826ppm	74%	2404ppm
850	3246ppm	514ppm	83%	2732ppm
900	3244ppm	210ppm	94%	3034ppm

Aus diesen Betrachtungen heraus, wurde mit der Konzentration vor der Anode der rechnerische CO Anteil im Leerlauf bestimmt, um den Umsatz vergleichen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-6 dargestellt.

Tabelle 5-6: CO Anteil bei 100% Umsatz im Leerlauf

Zelltemperatur	C ₁₀ H ₈	CO rechnerisch	CO gemessen	Umsatz
800	3230ppm	2,47%	1,67%	68%
850	3246ppm	2,63%	2,16%	82%
900	3244ppm	2,67%	2,34%	90%

Werden die beiden Tabellen miteinander verglichen, kann festgestellt werden, dass der gemessene Umsatz mit dem FID gemessen größer ist, als der berechnete Wert. Bei der Berechnung wurde der Kohlenmonoxidanteil aufgrund der tatsächlichen Teerbeladung bei 100% Reformierung berechnet. Dies lässt darauf schließen, dass nicht alle Teere reformiert wurden. Für die weitere Berechnung wurde der Teerumsatz aufgrund der FID Messung mit der jeweiligen Umsetzung herangezogen.

5.4.2 Vergleich gemessene/theoretische U/I Kennlinien bei 800°C und 900°C

Bei der Berechnung der Nernstspannung wurde der tatsächliche Teerumsatz aus Tabelle 5-5 bei der jeweiligen Temperatur verwendet. Aufgrund der eingestellten Volumenströme sollte das Brenngas einen theoretischen Naphthalin Gehalt von 3000ppm aufweisen.

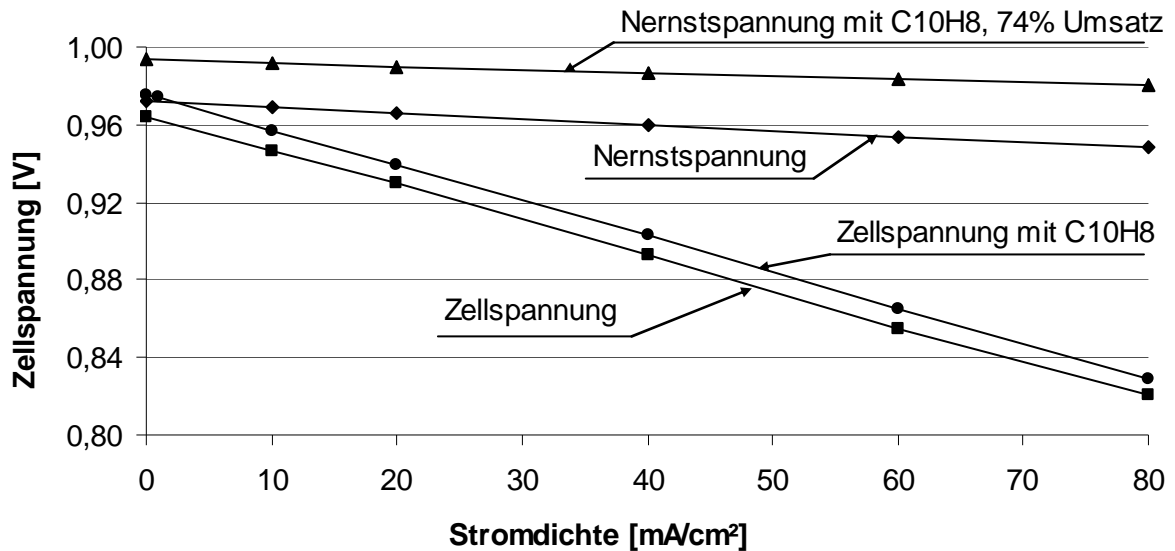


Abbildung 5-10: Zellspannung bei 800°C, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3230% C₁₀H₈, Rest N₂

In Abbildung 5-10 ist ersichtlich, dass die theoretische Spannungserhöhung durch Zugabe der 2404ppm Naphthalin größer ist, als die gemessene Spannungserhöhung am Prüfstand. Bei der gemessenen und berechneten Kennlinie bewirkt die Teerzugabe eine Parallelverschiebung. Die Steigungen bleiben die Gleichen, das heißt die ohmschen Verluste ändern sich nicht.

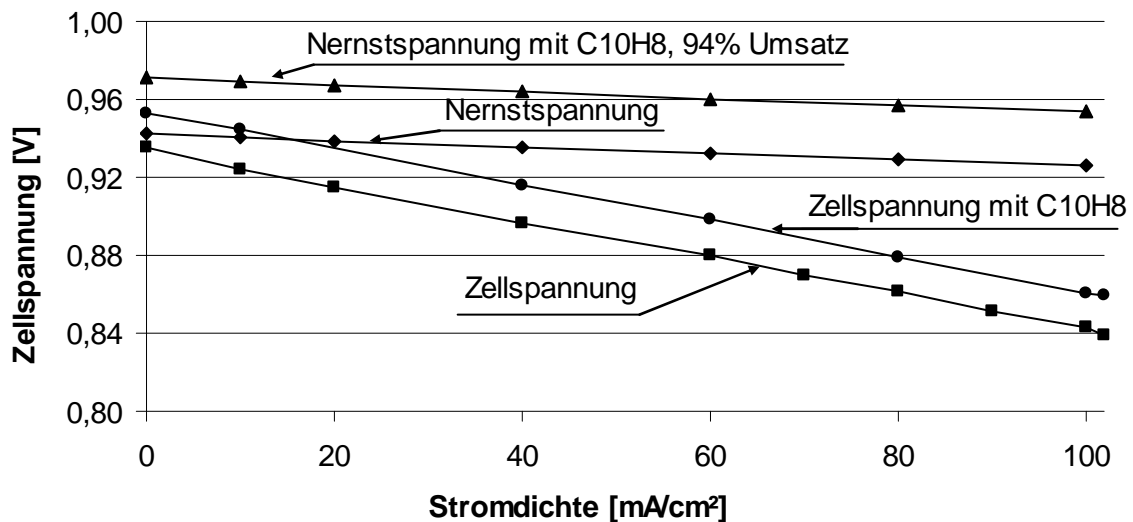


Abbildung 5-11: Zellspannung bei 900°C, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3244% C₁₀H₈, Rest N₂

Auch in Abbildung 5-11 kann die Naphthalinzugabe durch eine messbare Spannungserhöhung gezeigt werden. Die Spannungserhöhung aufgrund der Teere ist bei 900°C größer als bei 800°C. Aber auch bei dieser Kennlinie ist zu sehen, dass die gemessene Spannungserhöhung geringer ist als die berechnete. Die Spannungserhöhung der 850°C Kennlinie ist in Anhang unter Abbildung A-8 abgebildet.

5.4.3 Vergleich gemessener/theoretischer H₂, CO, CO₂ Umsatz

Für den theoretischen Vergleich der Konzentrationen wurden die gleichen Konzentrationen wie für die Berechnung der Zellspannung (Kapitel 5.4.2) verwendet.

- **Wasserstoffkonzentration nach der Anode**

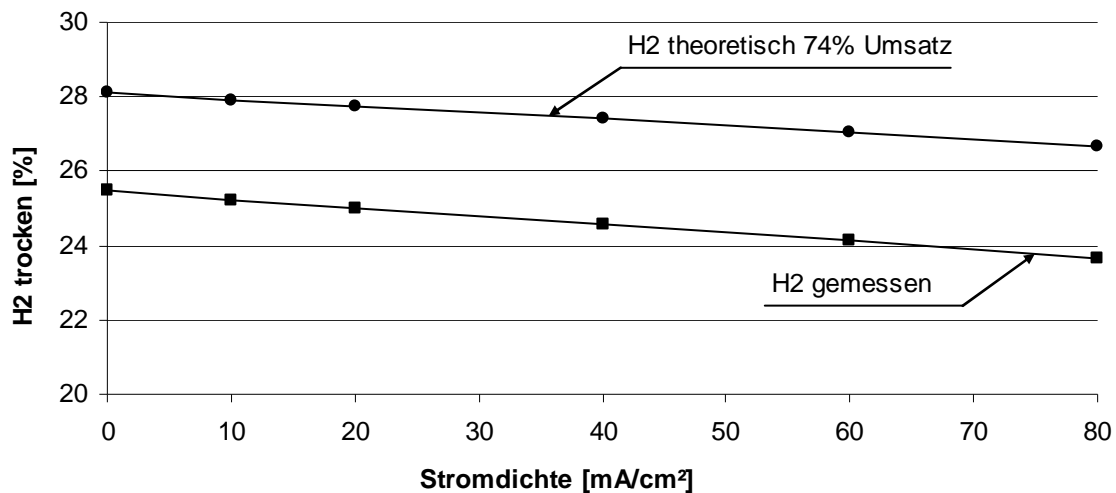


Abbildung 5-12: 800°C H₂ trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3230% C₁₀H₈, Rest N₂

Bei 800°C Zelltemperatur kann bei der Wasserstoffkonzentration festgestellt werden, dass im Leerlaufbetrieb nach der Anode der gemessene Wasserstoffgehalt um ca. 2,2% niedriger ist als der berechnete. Bei der Kennlinienaufnahme wurde auch bemerkt, dass die Konzentration vor beziehungsweise nach der Anode bei 21% Wasserstoffbetrieb (ohne Teere) ca. 1 Prozent weniger Wasserstoff gemessen wurde. Hier hätte die Gaszusammensetzung die Gleiche sein sollen. Der Verdacht liegt nahe, dass bei der Keramikverbindung eine Leckage vorhanden war. Wird die gemessene- mit der theoretischen Konzentration verglichen, so stellt sich heraus, dass die Kennlinien die gleiche Steigung aufweisen, aber parallel verschoben sind.

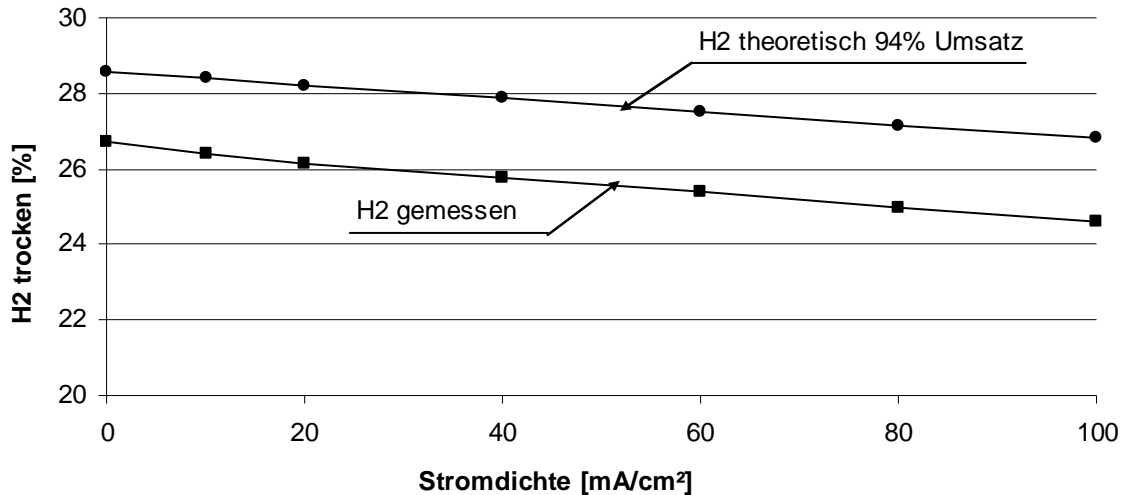


Abbildung 5-13: 900°C H₂ trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3244% C₁₀H₈, Rest N₂

Werden die Konzentrationen von Abbildung 5-12 mit denen von Abbildung 5-13 verglichen, stellt sich heraus, dass die Wasserstoffkonzentration bei 900°C höher ist, als bei 800°C. Dies deutet darauf hin, dass mehr Teere reformiert wurden. Die Wasserstoffkonzentration für 850°C ist im Anhang unter Abbildung A-9 dargestellt.

- **Kohlenmonoxid nach der Anode**

In Abbildung 5-14 ist die Kohlenmonoxidkonzentration nach der Anode bei einer Zelltemperatur von 800°C dargestellt. Der berechnete Kohlenmonoxidgehalt nimmt mit steigender Stromdichte ab. Bei der gemessenen Kohlenmonoxidkonzentration kann gesagt werden, dass sich die Konzentration mit zunehmender Stromdichte minimal ändert. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Stromdichte konstant Kohlenmonoxid umgesetzt wird.

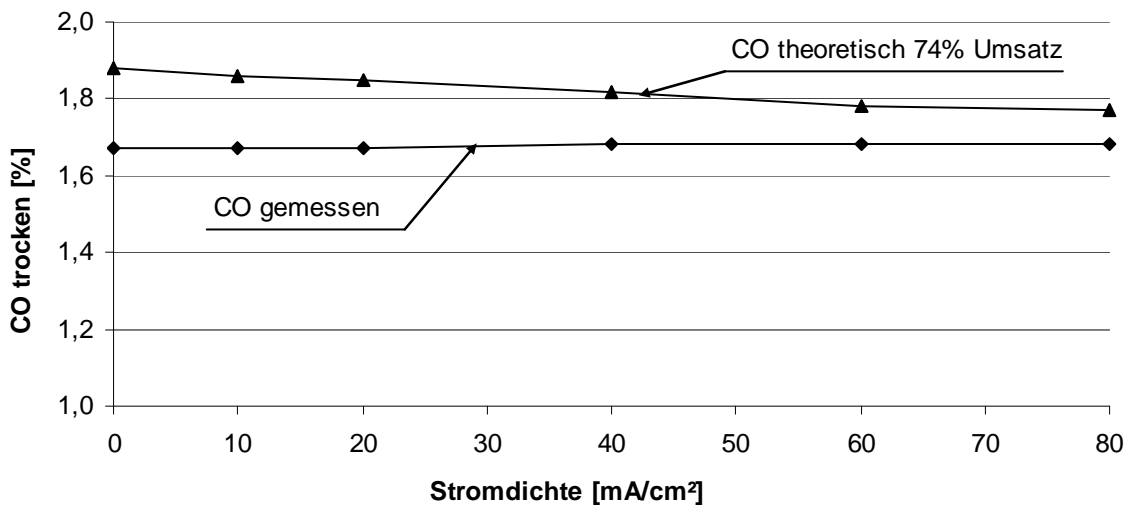


Abbildung 5-14: 800°C CO trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3230% C₁₀H₈, Rest N₂

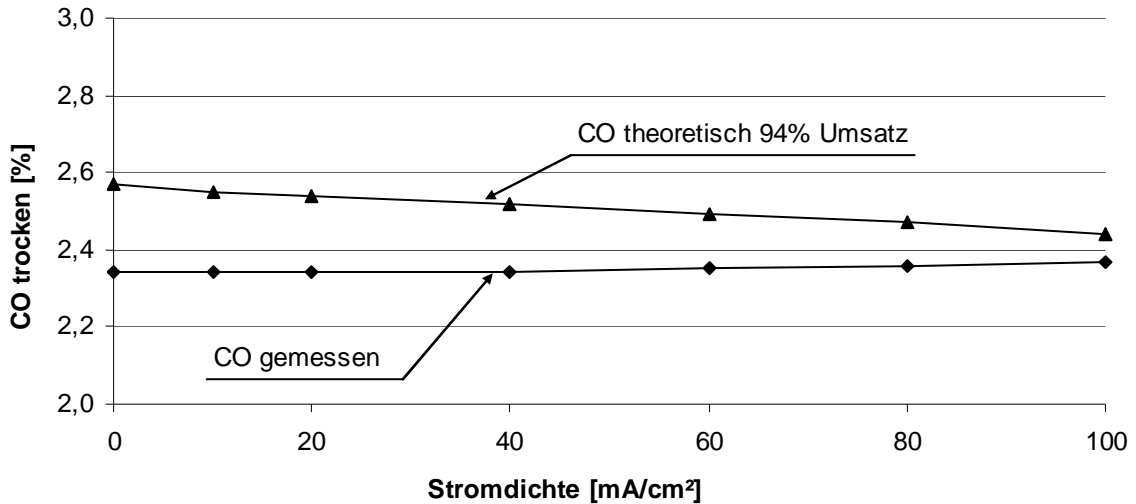


Abbildung 5-15: 900°C CO trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3244% C₁₀H₈, Rest N₂

Werden die Konzentrationen der Abbildung 5-14 mit der Abbildung 5-15 verglichen, stellt sich heraus, dass sowohl bei einer Zelltemperatur von 800°C, als auch bei 900°C der CO Anteil mit steigender Stromdichte konstant ist. Bei 900°C ist der CO Anteil um ca. 0,7% höher. Dies deutet darauf hin, dass bei höheren Temperaturen mehr Naphthalin reformiert wurde. Die Kohlenmonoxidkonzentration für 850°C ist im Anhang unter Abbildung A-10 dargestellt.

- **Kohlendioxid nach der Anode**

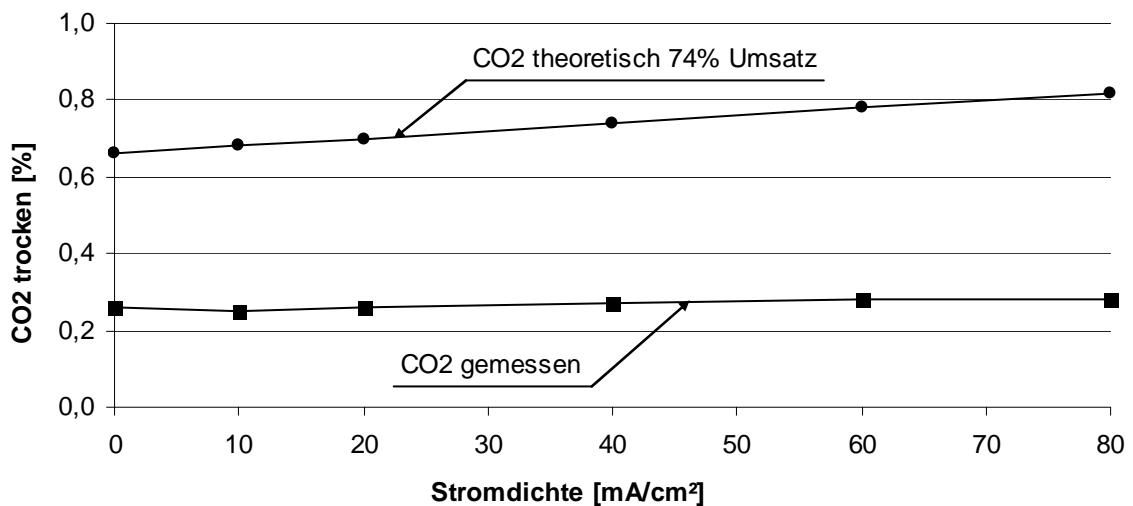


Abbildung 5-16: 800°C CO₂ trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3230% C₁₀H₈, Rest N₂

Auch in Abbildung 5-16 ist ersichtlich, dass der gemessene Kohlendioxidanteil geringer steigt, als der berechnete Wert. Es kann rückgeschlossen werden, dass weniger Kohlenmonoxid in Kohlendioxid umgesetzt wurde als berechnet. Bei 900°C ist der Kohlendioxidanteil ca. doppelt so groß wie bei 800°C. Die Kohlendioxidkonzentration für 850°C ist im Anhang unter Abbildung A-11 dargestellt.

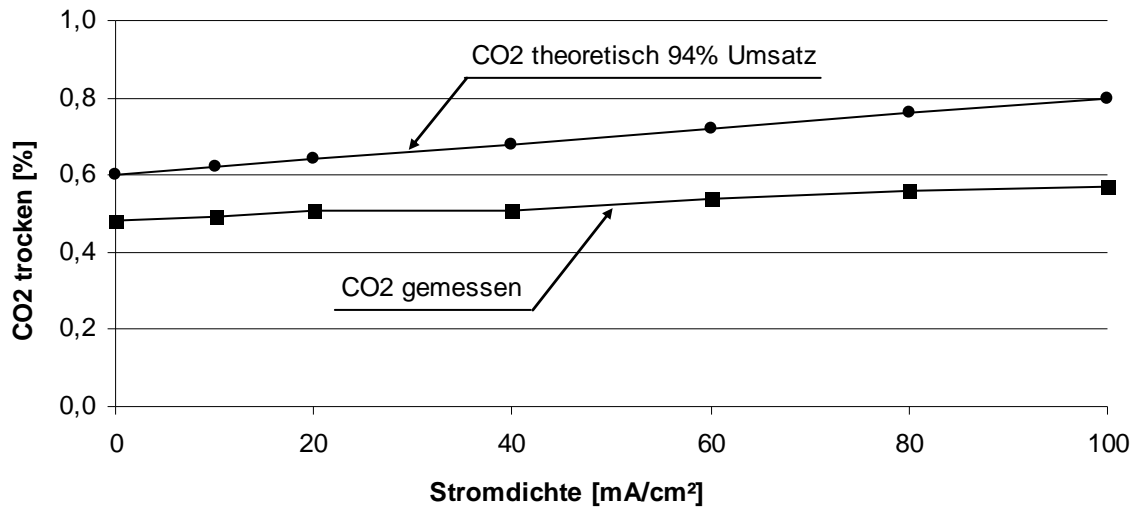


Abbildung 5-17: 900°C CO₂ trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3244% C₁₀H₈, Rest N₂

5.5 Spannungserhöhung durch Naphthalin

In Abbildung 5-18 sind die gemessenen und theoretischen Spannungserhöhungen bei den gemessenen Teerkonzentrationen eingezeichnet. Die drei eingezeichneten Trends kennzeichnen die theoretische Spannungserhöhung von 3000ppm Naphthalin bei 100% Umsatz bei einer Zelltemperatur von 800°C, 850°C und 900°C. Die gemessenen Spannungserhöhungen liegen unter der theoretischen. Es könnte in der Zelle Kohlenstoffablagerungen gegeben haben. Dies könnte erklären, warum nach Abschalten des Teerbehälters die CO Konzentration nur langsam abnahm, sprich bei Betrieb mit teerfreiem Gas.

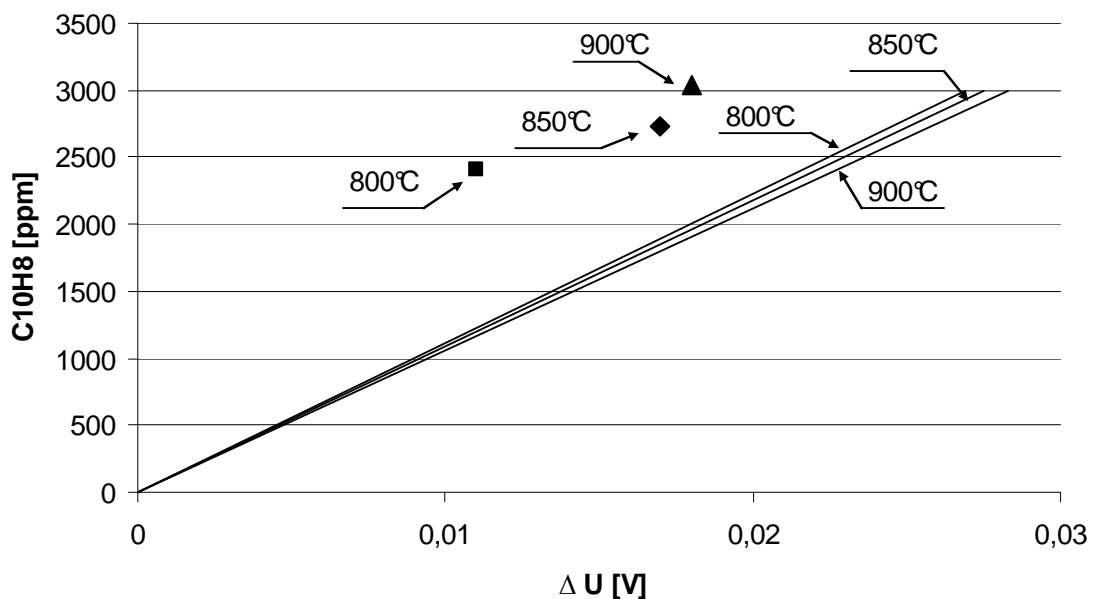


Abbildung 5-18: Spannungserhöhung gemessen/theoretisch

5.6 SOFC vor bzw. nach den Versuchen

In Abbildung 5-19 ist die SOFC die bei den Versuchen verwendet wurde abgebildet.

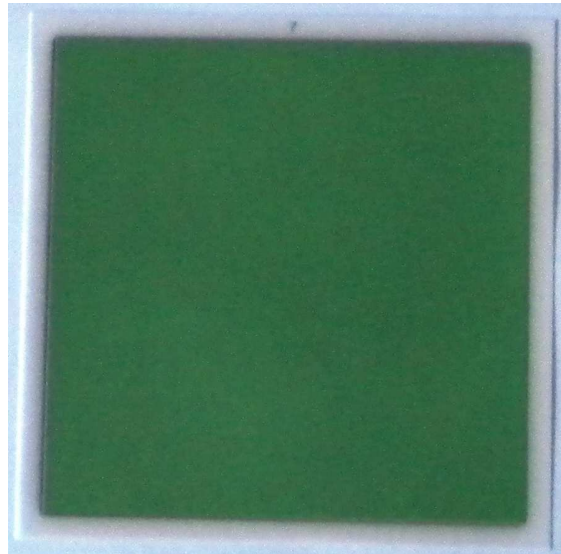


Abbildung 5-19: SOFC vor den Versuchen

Bei dieser Abbildung ist die Anodenseite vor den Versuchen dargestellt. Der Elektrolyt ragt über die Anoden und Kathodenbeschichtung hinaus, da es sich bei der Zelle um eine elektrolytgestützte-Zelle handelt. Auf diesen sind die Anode und die Kathode aufgetragen. Abbildung 5-20 zeigt die bei den Versuchen verwendete Zelle nach den Versuchen. Es kann festgestellt werden, dass sich am rechten Rand der Zelle ein heller Streifen gebildet hat. Dies lässt vermuten, dass es Undichtheiten gegeben hat, und durch Sauerstoff an der Anode Nickel zu Nickeloxid umgewandelt wurde.

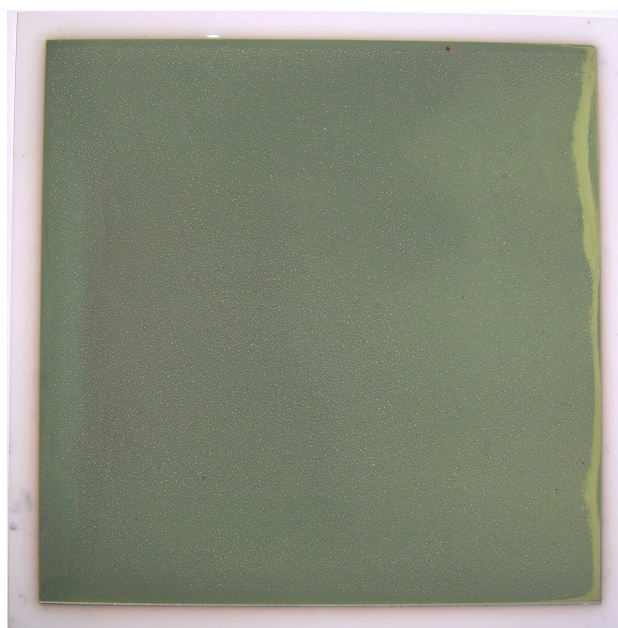


Abbildung 5-20: SOFC nach den Versuchen

5.7 Fazit aus den Messungen

Grundsätzlich war nach Zugabe von Naphthalin eine Spannungserhöhung ersichtlich. Dies deutet auf eine Reformierung in der Zelle hin. Bei einer Teerbeladung von 3000ppm konnte nicht die ganze Teerbeladung umgesetzt werden. Wird aber der Umsatz bei 800°C mit denen bei 900°C verglichen, kann festgestellt werden, dass bei höheren Temperaturen mehr Teere umgesetzt werden. Eine gewisse Ungenauigkeit bezüglich der Feuchte ist sicherlich auch gegeben. Bei den Konzentrationen der Gase ebenfalls. Weiters stellt sich die Frage, wie genau die Messungen sind. Die Abweichung der benutzten Messgeräte muss auch hinterfragt werden. Ein anderes Problem stellt die Kohlenstoffbildung in der Zelle dar. Wurde nach den Versuchen mit Naphthalin, der Stickstoffvolumenstrom durch den Teerbehälter abgeschaltet, so war bei der Gaskonzentration nach der Zelle immer noch Kohlenmonoxid messbar, obwohl keine Teere mehr in die Zelle gelangten. Um sicherzustellen, dass wirklich keine Teere mehr in die Zelle gelangten, wurde eine Kontrollmessung mit dem FID durchgeführt. Vor der Anode zeigte dieser keine Teerbeladung mehr an, wurde aber die Konzentration nach der Anode gemessen konnten Teere gemessen werden. Dies deutet auf Kohlenstoffablagerungen in der Zelle hin. Somit sind noch weitere Versuche hinsichtlich Teereformierung in der Zelle nötig, um Kennzahlen über die maximal verträgliche Teerbeladung zu bekommen.

6 ZUSAMMENFASSUNG / AUSBLICK

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde der SOFC – Brennstoffzellenprüfstand mit einer stationären Gasregelstrecke und einer Teerkonditioniereinheit verbunden. Die Mass-Flow-Controller der Gasregelstrecke wurden zu Beginn kalibriert um zu gewährleisten, dass die Volumenströme welche die Brennstoffzusammensetzung bestimmen auch richtig sind. Es muss gewährleistet sein, dass die Teere nicht vor der SOFC auskondensieren. Die Teerkonditioniereinheit, der SOFC – Brennstoffzellenprüfstand und die Gasanalytik wurden mit einer explosionsgeschützten Absaugung ausgestattet, da die Teere zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid reformiert werden. Bei der Inbetriebnahme wurden auch noch der Befeuchter und die Teerkonditioniereinheit auf ihre Funktion geprüft. Der erste Versuch mit der SOFC ist in dieser Arbeit dokumentiert. Die Kennlinien wurden bei 700°C, 800°C, 850°C und 900°C aufgenommen. Für diese Versuchsreihe war es interessant ob und wie viel Teere in der Zelle reformiert werden. Um die Versuche vergleichen zu können, wurde die SOFC bei unterschiedlichen Temperaturen mit den gleichen Brenngaszusammensetzungen beaufschlagt. Zuerst wurden Kennlinien ohne Teere bei einer Gaszusammensetzung von 21% Wasserstoff, 10% Wasserdampf und den Rest Stickstoff aufgenommen. Bei den Kennlinien mit Teeren wurde das Teer Naphthalin mit einer Konzentration von 3000ppm dem Brenngas beigemischt. Diese Versuchsreihe zeigt, dass mit steigender Temperatur die Leerlaufspannung sinkt und auch die ohmschen Verluste sich verringern. Dies ist dadurch ersichtlich, dass die Steigung der gemessenen Kennlinien flacher wird. Bei den Versuchen mit Naphthalin war eine Spannungserhöhung messbar. Es wurde auch bemerkt, dass die Teere bei höheren Temperaturen besser reformiert werden, als bei niedrigeren Temperaturen. Bei 3000ppm Naphthalin wurde die Teerbelastung bei 800°C um 73%, bei 850°C um 84% und bei 900°C um 93% reduziert. Die Messungen wurden auch mit der Theorie verglichen. Bei dieser stellte sich heraus, dass die gemessene Spannungserhöhung niedriger ist, als die rechnerische, und die Gaskonzentrationen nach der Zelle geringfügig abweichen. Es wurde bemerkt, dass der Wasserdampfgehalt den größten Einfluss auf die Spannung hat. Je mehr Wasserdampf desto geringer ist die Spannung. Der Befeuchter war auch schwierig zu regeln, dies zeigte sich dadurch, weil es ziemlich lange dauerte, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Vernünftig wäre es, den Befeuchter temperaturgeregelt zu betreiben. Es müssen natürlich noch weitere Versuche durchgeführt werden. Zuerst Tests mit unterschiedlichen synthetischen Teerbelastungen wie z.B.: Toluol, Benzol, Püren, Anthracen. Wenn diese Versuche

abgeschlossen sind, soll die SOFC mit realem Produktgas aus dem institutseigenen Biomassevergaser betrieben werden.

LITERATUR

- [1] McIntosh, S; Gorte, R.J; Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. Chem. Rev, 2004
- [2] Kurzweil, P; Brennstoffzellentechnik. Vieweg Verlag, 1. Auflage, 2003
- [3] Hamann, C; Vielstich, W; Elektrochemie. WILEY – VCH Verlag, 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, 2005
- [4] Hauth, M; Frank, N; Karl,J; Influence of Tars on the Maximum Hydrogen Utilization in SOFCs with Biogeneous Gases. 2009
- [5] Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe, 07.08.2009, <http://www.iwe.uni-karlsruhe.de>
- [6] Neubauer, Y; Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung mit Lasermassenspektrometrie. Berlin, 2008
- [7] Subhash, C; Singhal; Kendall, K; High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. 2004
- [8] Karl, J; Dezentrale Energiesysteme. Oldenbourg Verlag, 2. verbesserte Auflage
- [9] Hoogers,G; Brennstoffzellen – Typen, Verfahren, Entwicklungsstand. 2003
- [10] BHKW – Info, 10.08.2009, <http://www.bhkw-info.de>
- [11] Holzinformation, 10.08.2009, <http://www.holzinformation.at>
- [12] Ökostromsystem – Erde, 25.08.2009, <http://www.oekosystem-erde.de>
- [13] Winkler, W; Brennstoffzellenanlagen.Springer Verlag, 2002
- [14] Gilian Gilibrator 2. Calibration System, Operation & Service Manual, Document No. 850190M
- [15] BERNATH ATOMIC GMBH, Bedienungsanleitung Gesamtkohlenwasserstoffanalysator Modell 3005, 1992

[16] ABB Advance Optima, Betriebsanleitung, 42/24-10-5 DE

[17] Neeft, JPA; Knoef, HAM; Buffinga, GJ; Zielke, U; Sjöström, K; Brage, C; Hasler, PA; Simell, PA; Suomalainen, M; Dorrington, MA; et al, Guidline for sampling and analysis of the tars and particles in biomass producer gas. Progress in Thermochemical Biomass Conversion, 2001.

[18] Energy Research Center of the Netherlands (ECN), 2009

[19] ACT (**A**ustrian **C**lean **T**echnology), 31.07.2009, <http://www.act-center.at>

[20] Wahl, St; Auslegung einer Gasregelstrecke zur Konditionierung synthetischer Holzgase. Diplomarbeit, 2009

ANHANG



Abbildung A-1: Volumenstrommessgerät Gilibrator 2



Abbildung A-2: Flammenionisationsdetektor (FID)



Abbildung A-3: Gasanalysator ABB

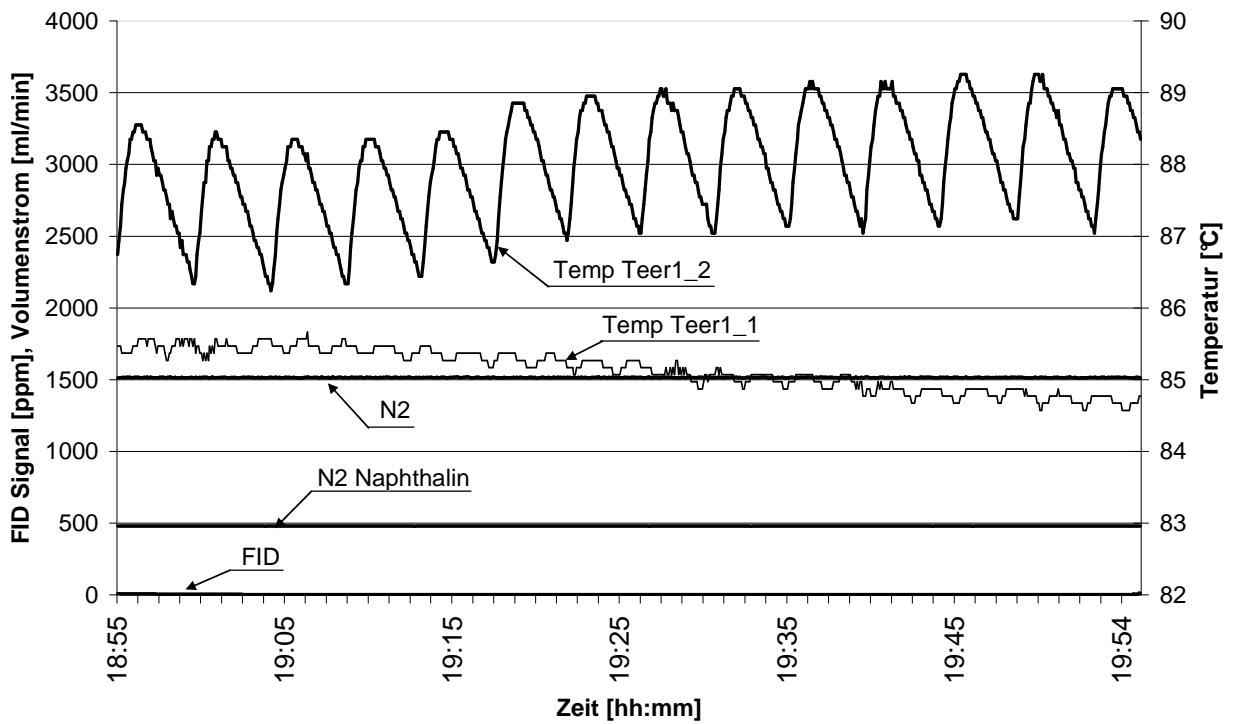


Abbildung A-4: Naphthalin 3000ppm

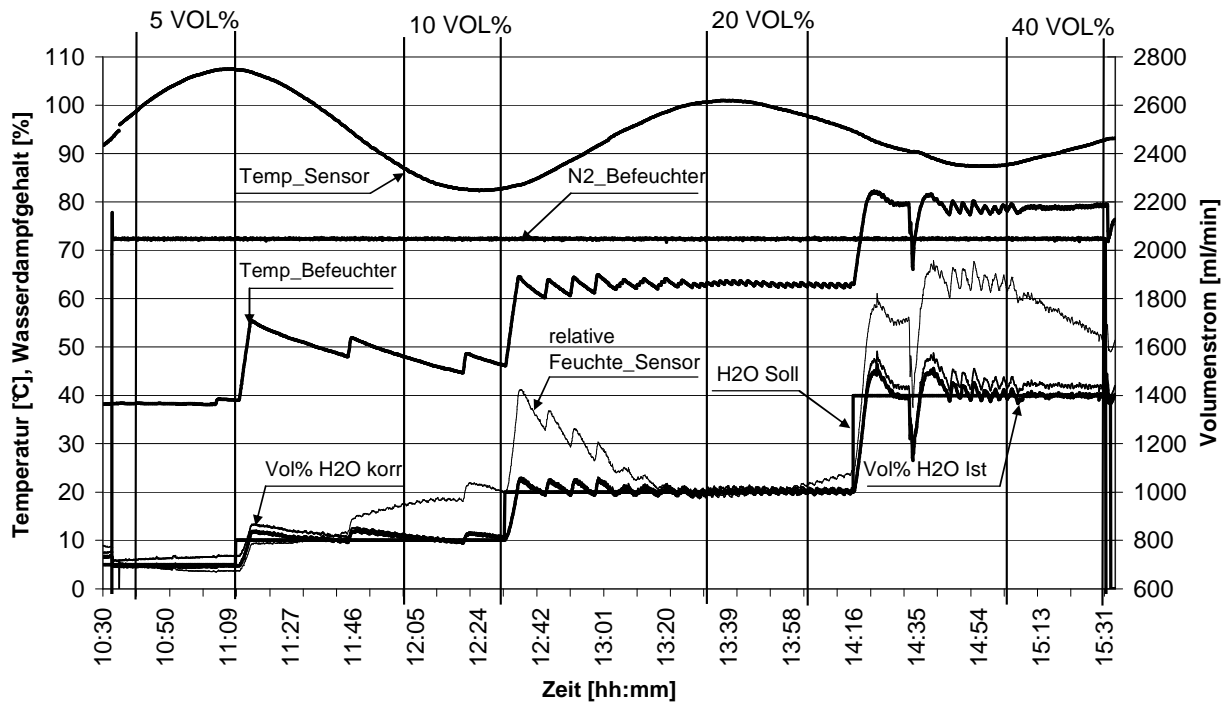


Abbildung A-5: Befeuchter 5, 10, 20 und 40% H₂O

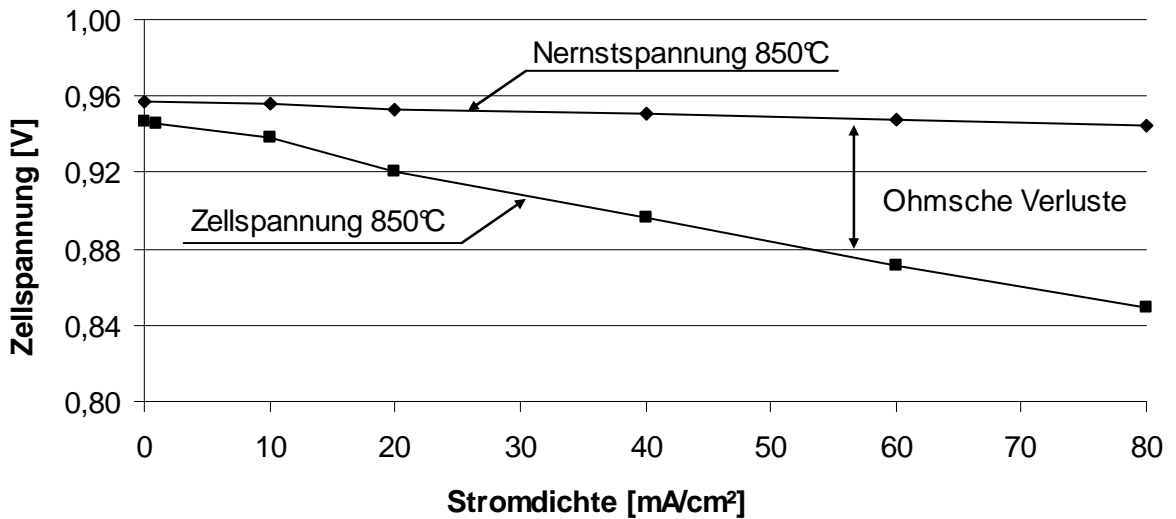


Abbildung A-6: U/I Kennlinien Messung/Theorie 850°C für 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 65,8% N₂

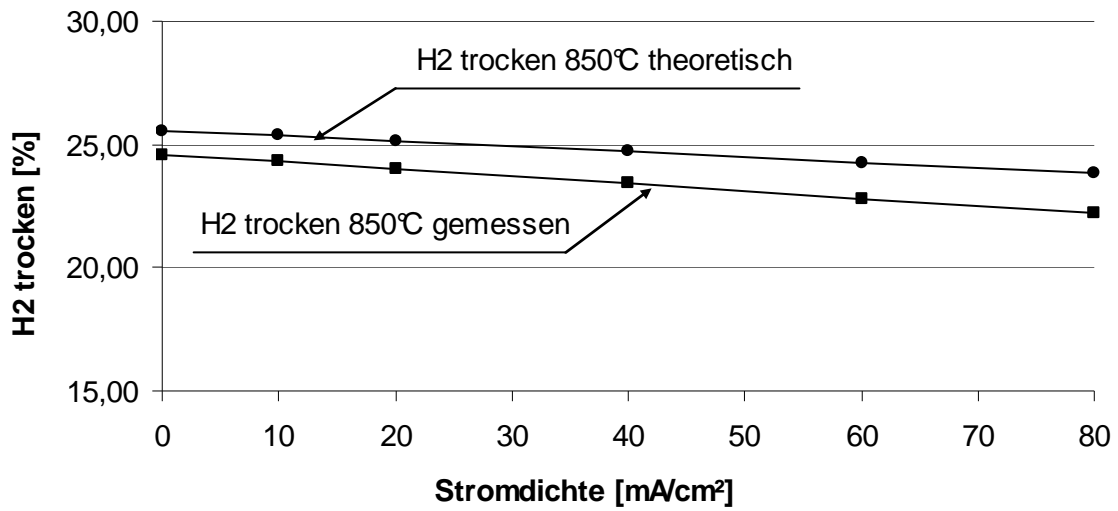


Abbildung A-7: H₂ Konzentration gem./theo. 850°C für 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 65,8% N₂

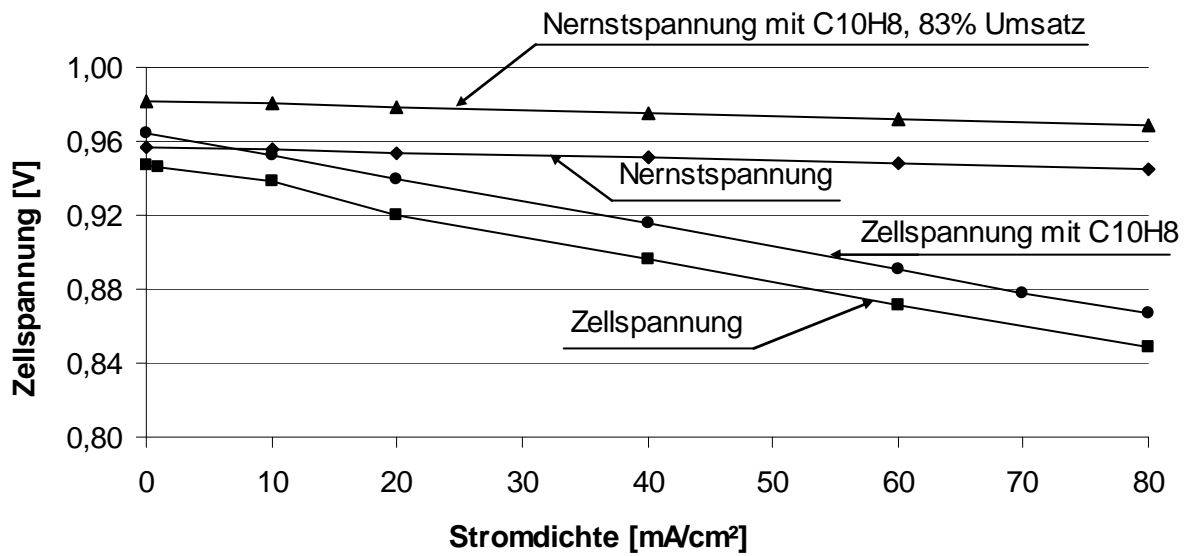


Abbildung A-8: Zellspannung 850°C, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3246% C₁₀H₈, Rest N₂

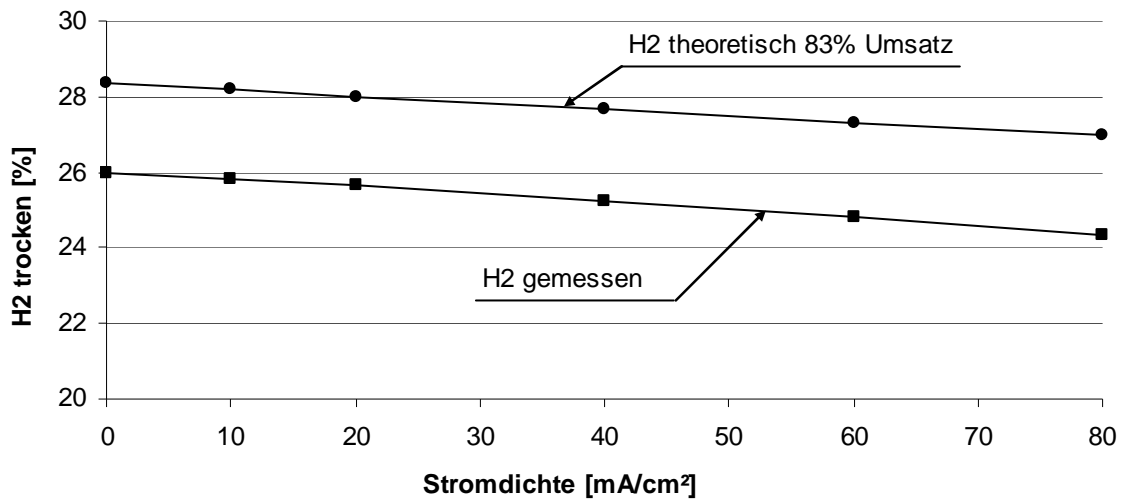


Abbildung A-9: 850°C H₂ trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3246% C₁₀H₈, Rest N₂

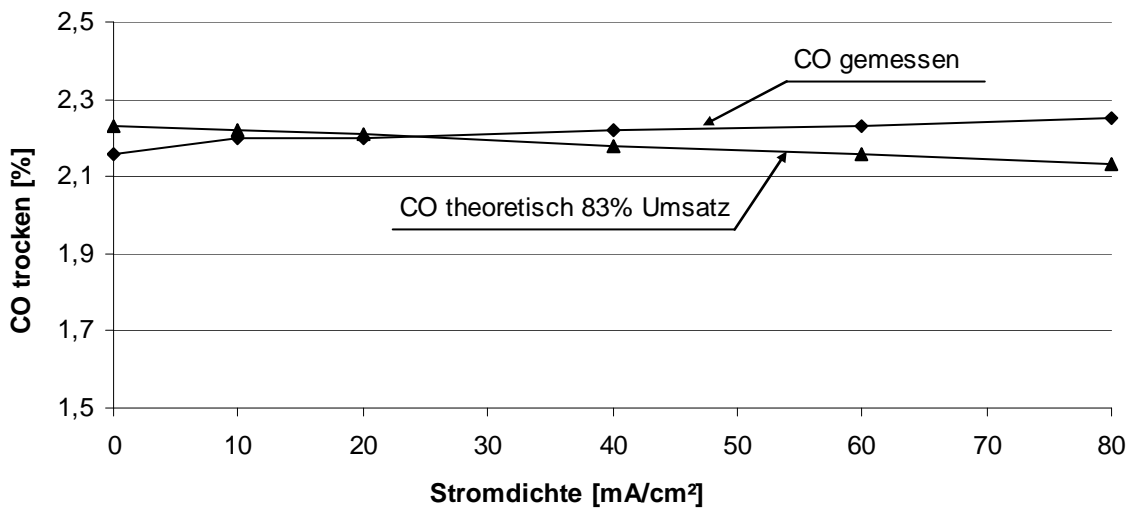


Abbildung A-10: 850°C CO trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3246% C₁₀H₈, Rest N₂

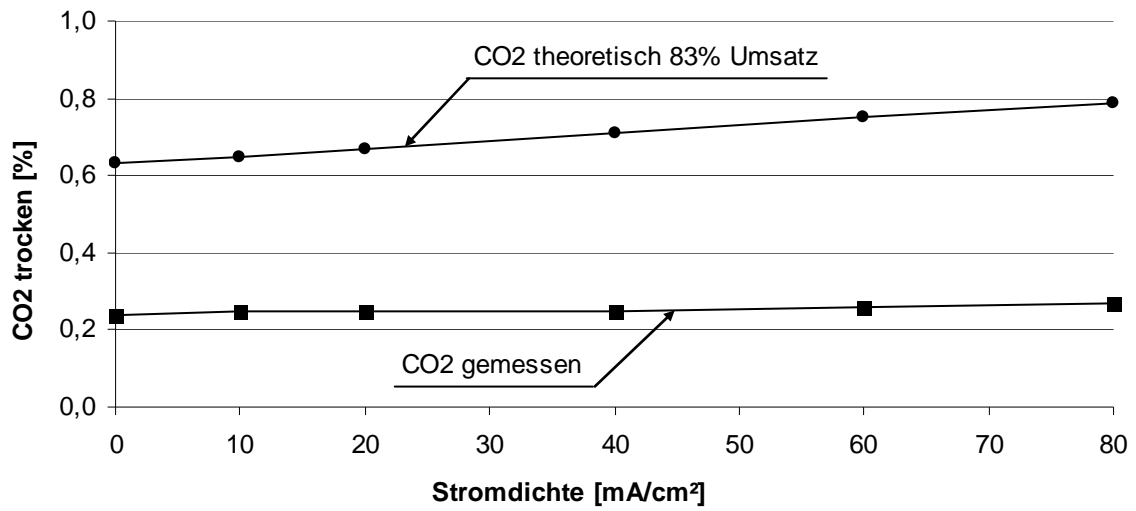
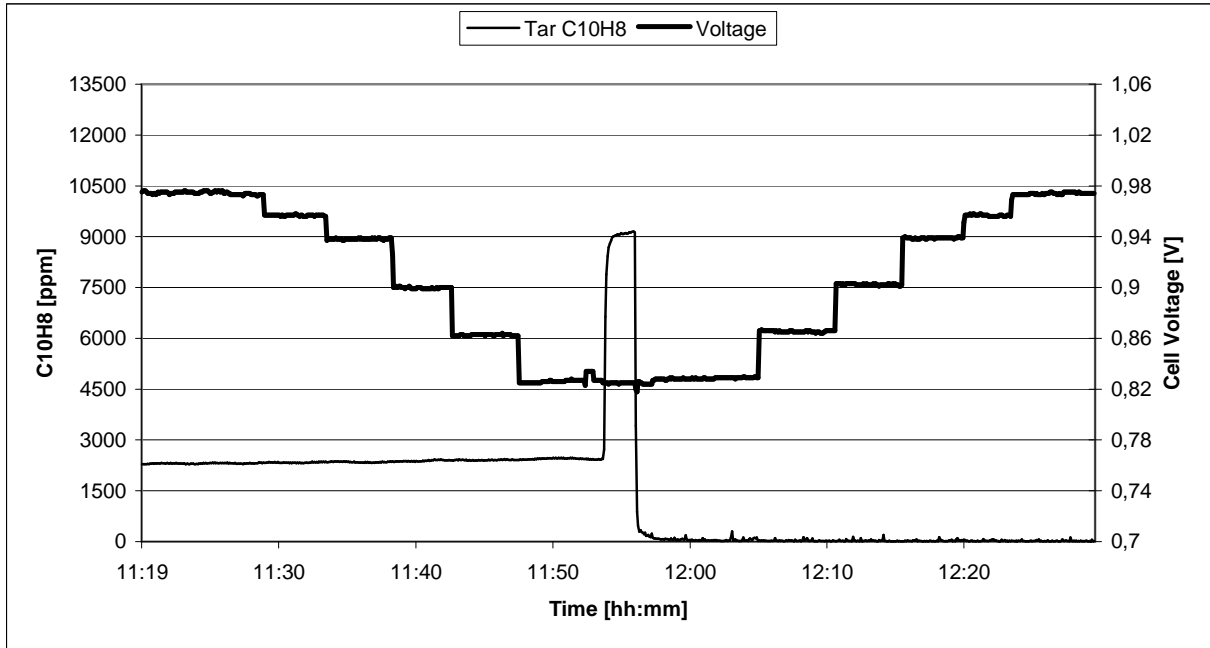


Abbildung A-11: 850°C CO₂ trocken, 22,6% H₂, 11,6% H₂O, 0,3246% C₁₀H₈, Rest N₂

Anhang

Tabelle A-1: Protokoll 800°C mit C₁₀H₈ FID

VERSUCHSPROTOKOLL - SOFC 10^2 PRÜFSTAND			
Date:	21.09.2009	Title:	U/I Kennlinie, 800°C,
Time:	11:20 - 12:30	Campaign:	1
Run:	1	File Name:	



GASCOMPOSITION									
	Soll	Ist	Ist Hum	Ist Anode	Ist Gil	GA (dry)	FID	GA (dry)	FID
						3-way BV: POS 1	3-way BV: POS 2		
	[ml/min]	[ml/min]	[%]	[%]	[ml/min]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]
H2	625	504,89	23,32	21,25	-	0,00%	9127	25,45%	2315
N2	988	1082,42	49,99	45,57	-	0,00%		72,62%	
CO	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		1,67%	
CO2	0	0	-	0,00	-	0,00%		0,26%	
CH4	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		0,00%	
Air	1400	2200,15	100,00	100,00	-	-			

HUMIDITY		
	[vol%]	[%]
Sensor		13,24%
Anodegas		9,70%
Water Temp.	[°C]	53,9

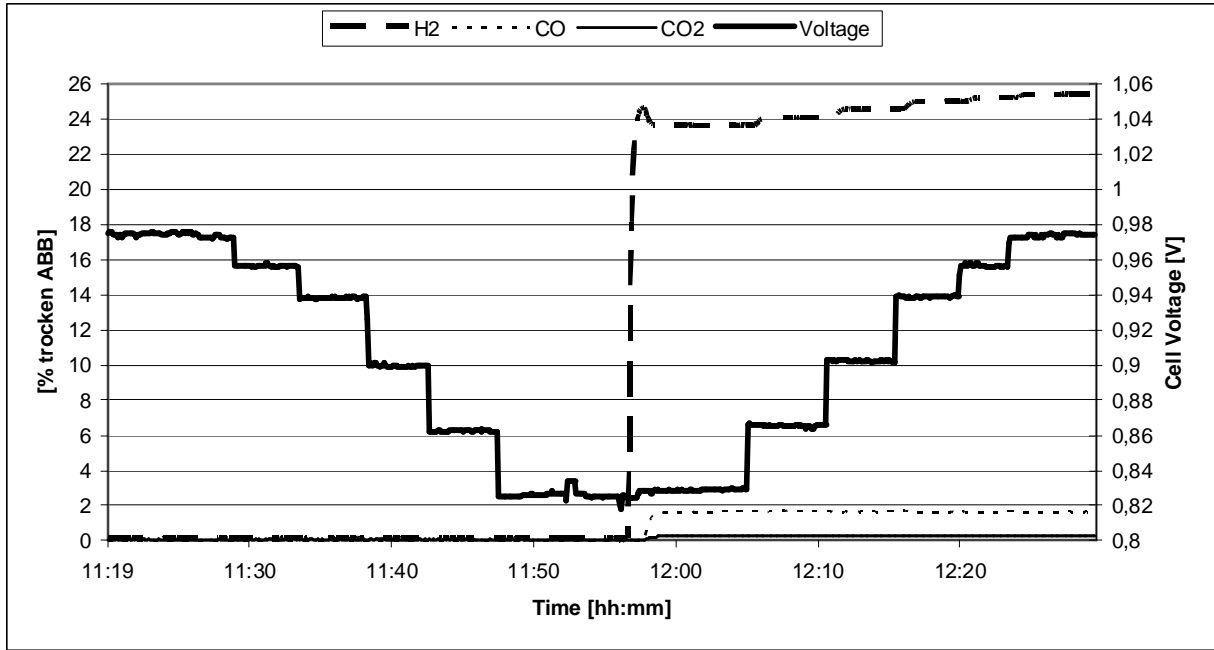
FID Signalumrechnung: Responsefaktor Naphthalin 0,3; Kalibration 3700ppm statt 3000ppm; 21% H2 3000ppm Naphthalin nur mehr 2480ppm

TAR CONDITIONING N2									
Tar 1		Tar 2		Tar 3		Tar 4		Tar 5	
Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]
533	578	0	0	0	0	0	0	0	0
Tar1_1 [°C]	84,9	Tar2_1 [°C]		Tar3_1 [°C]	0	Tar4_1 [°C]	0	Tar5_1 [°C]	0
Tar1_2 [°C]	87,1	Tar2_2 [°C]		Tar3_2 [°C]	0	Tar4_2 [°C]	0	Tar5_2 [°C]	0

COMMENT

Tabelle A-2: Protokoll 800°C mit C₁₀H₈ GA

VERSUCHSPROTOKOLL - SOFC 10^2 PRUFSTAND			
Date:	21.09.2009	Title:	U/I Kennlinie, 800°C,
Time:	11:20 - 12:30	Campaign:	1
Run:	1	File Name:	



GASCOMPOSITION									
	Soll	Ist	Ist Hum	Ist Anode	Ist Gil	GA (dry)	FID	GA (dry)	FID
						3-way BV: POS 1		3-way BV: POS 2	
	[ml/min]	[ml/min]	[%]	[%]	[ml/min]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]
H2	625	504,89	23,32	21,25	-	0,00%	9127	25,45%	2315
N2	988	1082,42	49,99	45,57	-	0,00%		72,62%	
CO	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		1,67%	
CO2	0	0	-	0,00	-	0,00%		0,26%	
CH4	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		0,00%	
Air	1400	2200,15	100,00	100,00	-	-			

HUMIDITY		
	[vol%]	[%]
Sensor		13,24%
Anodegas		9,70%
Water Temp.	[°C]	53,9

FID Signalumrechnung: Responsefaktor Naphthalin 0,3; Kalibration 3700ppm statt 3000ppm; 21% H2 3000ppm Naphthalin nur mehr 2480ppm

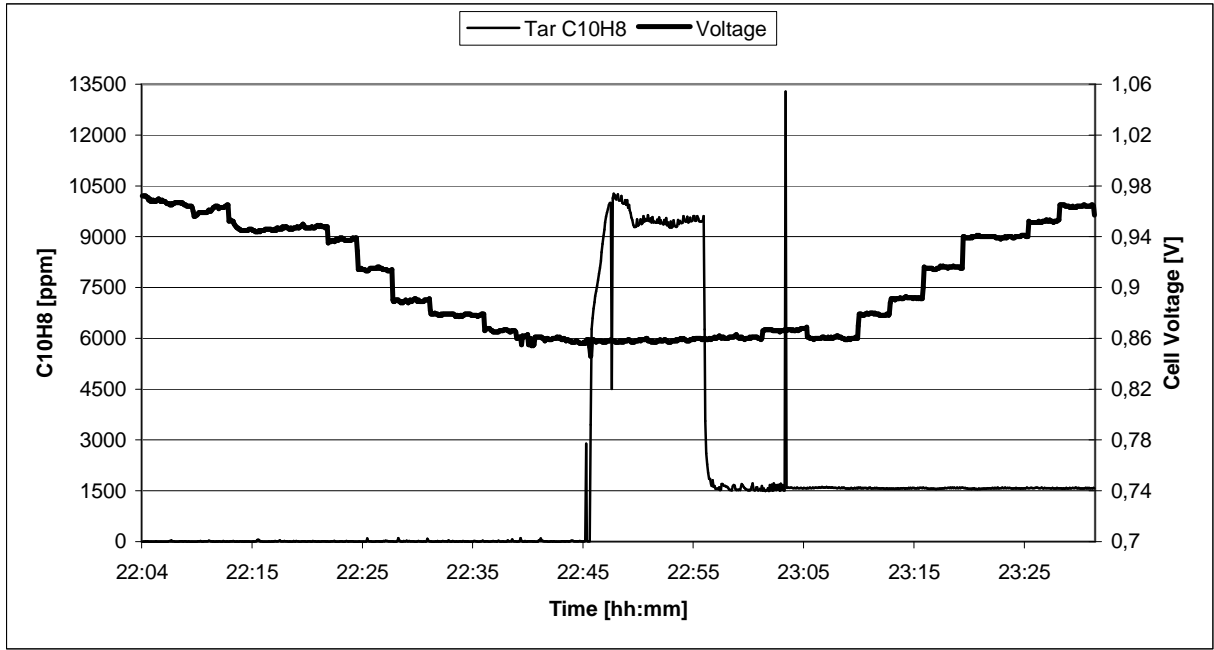
TAR CONDITIONING N2									
Tar 1		Tar 2		Tar 3		Tar 4		Tar 5	
Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]
533	578	0	0	0	0	0	0	0	0
Tar1_1 [°C]	84,9	Tar2_1 [°C]		Tar3_1 [°C]	0	Tar4_1 [°C]	0	Tar5_1 [°C]	0
Tar1_2 [°C]	87,1	Tar2_2 [°C]		Tar3_2 [°C]	0	Tar4_2 [°C]	0	Tar5_2 [°C]	0

COMMENT

Anhang

Tabelle A-3: Protokoll 850°C mit C₁₀H₈ FID

VERSUCHSPROTOKOLL - SOFC 10^2 PRÜFSTAND			
Date:	19.09.2009	Title:	U/I Kennlinie, 850°C,
Time:	22:05 - 23:32	Campaign:	1
Run:	1	File Name:	



GASCOMPOSITION									
	Soll	Ist	Ist Hum	Ist Anode	Ist Gil	GA (dry)	FID	GA (dry)	FID
						3-way BV: POS 1	3-way BV: POS 2		
	[ml/min]	[ml/min]	[%]	[%]	[ml/min]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]
H2	625	497,41	23,07	21,02	-	24,58%	9440	26,00%	1580
N2	988	1082,23	50,20	45,73	-	75,42%		71,60%	
CO	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		2,16%	
CO2	0	0	-	0,00	-	0,00%		0,24%	
CH4	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		0,00%	
Air	1400	2199,50	100,00	100,00	-	-			

HUMIDITY		
		[%]
Sensor	[vol%]	13,34%
Anodegas	[vol%]	9,78%
Water Temp.	[°C]	52,8

FID Signalumrechnung: Responsefaktor Naphthalin 0,3; Kalibration 3700ppm statt 3000ppm; 21% H2 3000ppm Naphthalin nur mehr 2480ppm

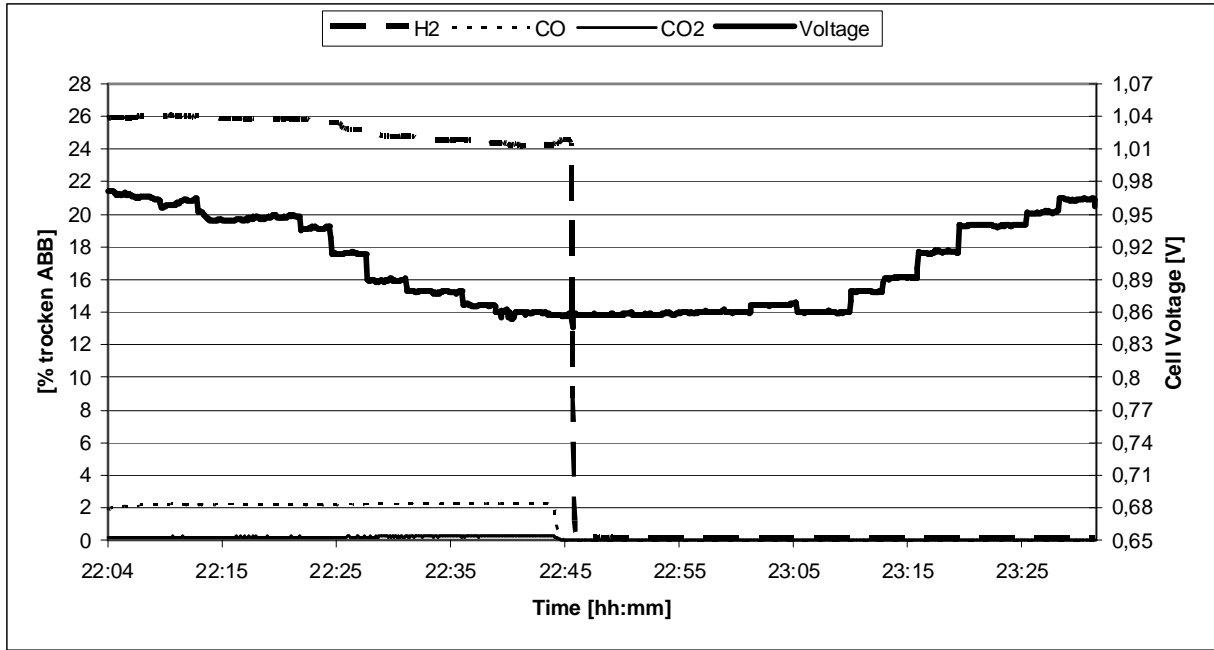
TAR CONDITIONING N2									
Tar 1		Tar 2		Tar 3		Tar 4		Tar 5	
Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]
533	576	0	0	0	0	0	0	0	0
Tar1_1 [°C]	84,9	Tar2_1 [°C]	0	Tar3_1 [°C]	0	Tar4_1 [°C]	0	Tar5_1 [°C]	0
Tar1_2 [°C]	87,1	Tar2_2 [°C]	0	Tar3_2 [°C]	0	Tar4_2 [°C]	0	Tar5_2 [°C]	0

COMMENT

Anhang

Tabelle A-4: Protokoll 850°C mit C₁₀H₈ GA

VERSUCHSPROTOKOLL - SOFC 10^2 PRUFSTAND			
Date:	19.09.2009	Title:	U/I Kennlinie, 850°C,
Time:	22:05 - 23:32	Campaign:	1
Run:	1	File Name:	



GASCOMPOSITION									
	Soll	Ist	Ist Hum	Ist Anode	Ist Gil	GA (dry)	FID	GA (dry)	FID
						3-way BV: POS 1		3-way BV: POS 2	
	[ml/min]	[ml/min]	[%]	[%]	[ml/min]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]
H2	625	497,41	23,07	21,02	-	24,58%	9440	26,00%	1580
N2	988	1082,23	50,20	45,73	-	75,42%		71,60%	
CO	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		2,16%	
CO2	0	0	-	0,00	-	0,00%		0,24%	
CH4	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		0,00%	
Air	1400	2199,50	100,00	100,00	-	-			

HUMIDITY		
	[vol%]	[%]
Sensor		13,34%
Anodegas		9,78%
Water Temp.	[°C]	52,8

FID Signalumrechnung: Responsefaktor Naphthalin 0,3; Kalibration 3700ppm statt 3000ppm; 21% H2 3000ppm Naphthalin nur mehr 2480ppm

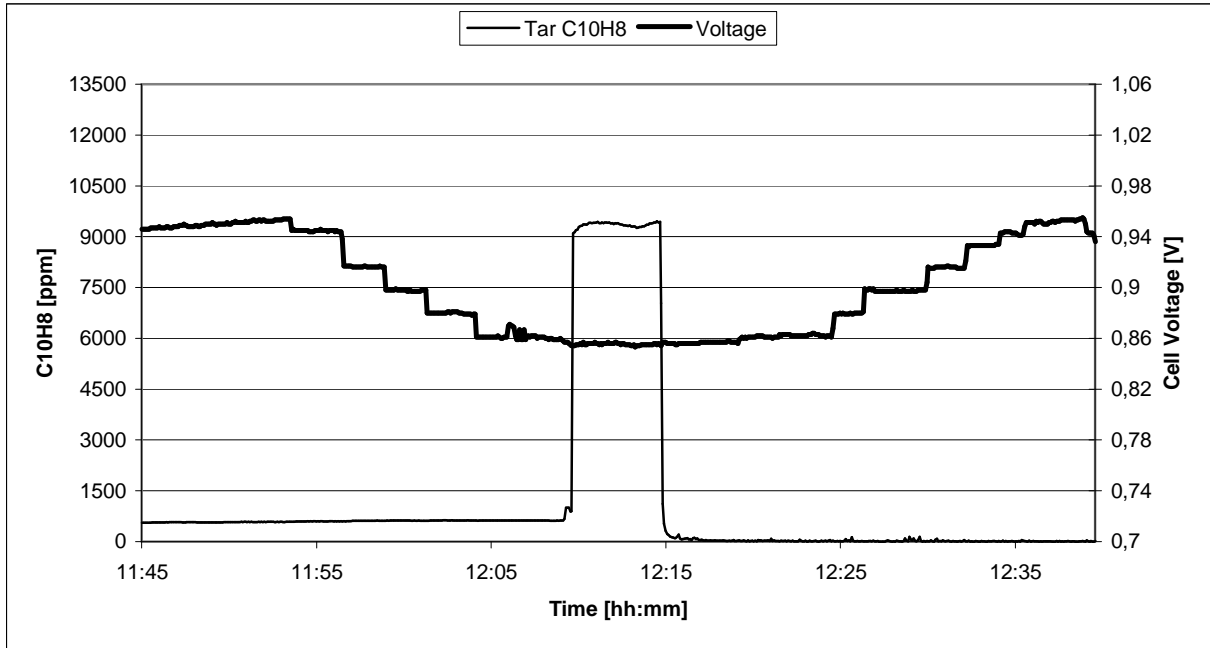
TAR CONDITIONING N2									
Tar 1		Tar 2		Tar 3		Tar 4		Tar 5	
Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]
533	576	0	0	0	0	0	0	0	0
Tar1_1 [°C]	84,9	Tar2_1 [°C]	0	Tar3_1 [°C]	0	Tar4_1 [°C]	0	Tar5_1 [°C]	0
Tar1_2 [°C]	87,1	Tar2_2 [°C]	0	Tar3_2 [°C]	0	Tar4_2 [°C]	0	Tar5_2 [°C]	0

COMMENT

Anhang

Tabelle A-5: Protokoll 900°C mit C₁₀H₈ FID

VERSUCHSPROTOKOLL - SOFC 10^2 PRÜFSTAND			
Date:	20.09.2009	Title:	U/I Kennlinie, 900°C,
Time:	11:45 - 12:40	Campaign:	1
Run:	1	File Name:	



GASCOMPOSITION									
	Soll	Ist	Ist Hum	Ist Anode	Ist Gil	GA (dry)	FID	GA (dry)	FID
						3-way BV: POS 1		3-way BV: POS 2	
	[ml/min]	[ml/min]	[%]	[%]	[ml/min]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]
H2	625	505,07	23,36	21,27	-	24,85%	9330	26,71%	580
N2	988	1087,33	50,28	45,80	-	75,15%		70,46%	
CO	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		2,35%	
CO2	0	0	-	0,00	-	0,00%		0,48%	
CH4	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		0,00%	
Air	1400	2200,64	100,00	100,00	-	-			

HUMIDITY		
		[%]
Sensor	[vol%]	13,29%
Anodegas	[vol%]	9,79%
Water Temp.	[°C]	54,2

FID Signalumrechnung: Responsefaktor Naphthalin 0,3; Kalibration 3700ppm statt 3000ppm; 21% H2 3000ppm Naphthalin nur mehr 2480ppm

TAR CONDITIONING N2									
Tar 1		Tar 2		Tar 3		Tar 4		Tar 5	
Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]
533	570	0	0	0	0	0	0	0	0
Tar1_1 [°C]	85,0	Tar2_1 [°C]	0	Tar3_1 [°C]	0	Tar4_1 [°C]	0	Tar5_1 [°C]	0
Tar1_2 [°C]	87,1	Tar2_2 [°C]	0	Tar3_2 [°C]	0	Tar4_2 [°C]	0	Tar5_2 [°C]	0

COMMENT

Anhang

Tabelle A-6: Protokoll 900°C mit C₁₀H₈ GA

VERSUCHSPROTOKOLL - SOFC 10^2 PRUFSTAND									
Date:	20.09.2009	Title:	U/I Kennlinie, 900°C,						
Time:	11:45 - 12:40	Campaign:	1						
Run:	1	File Name:							
GASCOMPOSITION									
	Soll	Ist	Ist Hum	Ist Anode	Ist Gil	GA (dry)	FID	GA (dry)	FID
						3-way BV: POS 1		3-way BV: POS 2	
	[ml/min]	[ml/min]	[%]	[%]	[ml/min]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]
H2	625	505,07	23,36	21,27	-	24,85%	9330	26,71%	580
N2	988	1087,33	50,28	45,80	-	75,15%		70,46%	
CO	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		2,35%	
CO2	0	0	-	0,00	-	0,00%		0,48%	
CH4	0	0	0,00	0,00	-	0,00%		0,00%	
Air	1400	2200,64	100,00	100,00	-	-			
HUMIDITY									
		[%]							
Sensor	[vol%]	13,29%							
Anodegas	[vol%]	9,79%	FID Signalumrechnung: Responsefaktor Naphthalin 0,3; Kalibration 3700ppm						
Water Temp.	[°C]	54,2	statt 3000ppm; 21% H2 3000ppm Naphthalin nur mehr 2480ppm						
TAR CONDITIONING N2									
Tar 1		Tar 2		Tar 3		Tar 4		Tar 5	
Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist	Soll	Ist
[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]	[ml/min]
533	570	0	0	0	0	0	0	0	0
Tar1_1 [°C]	85,0	Tar2_1 [°C]	0	Tar3_1 [°C]	0	Tar4_1 [°C]	0	Tar5_1 [°C]	0
Tar1_2 [°C]	87,1	Tar2_2 [°C]	0	Tar3_2 [°C]	0	Tar4_2 [°C]	0	Tar5_2 [°C]	0
COMMENT									
								Page	1_45