

AKE-DPG April 2009

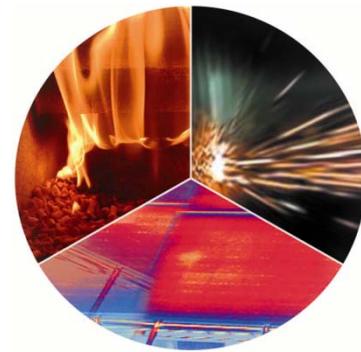
Direktverstromung kohlenstoffhaltiger Energieträger

Simon Nürnberger¹, Rainer Bußar^{1,2}, Björn Franke¹ und Ulrich Stimming^{1,2}

¹ ZAE Bayern, Abteilung 1: Technik für Energiesysteme und Erneuerbare Energien,
Walther-Meißner-Straße 6, 85748 Garching

² Technische Universität München, Physik Department E19,
Grenzflächen und Energieumwandlung,
James-Franck-Straße 1, 85748 Garching

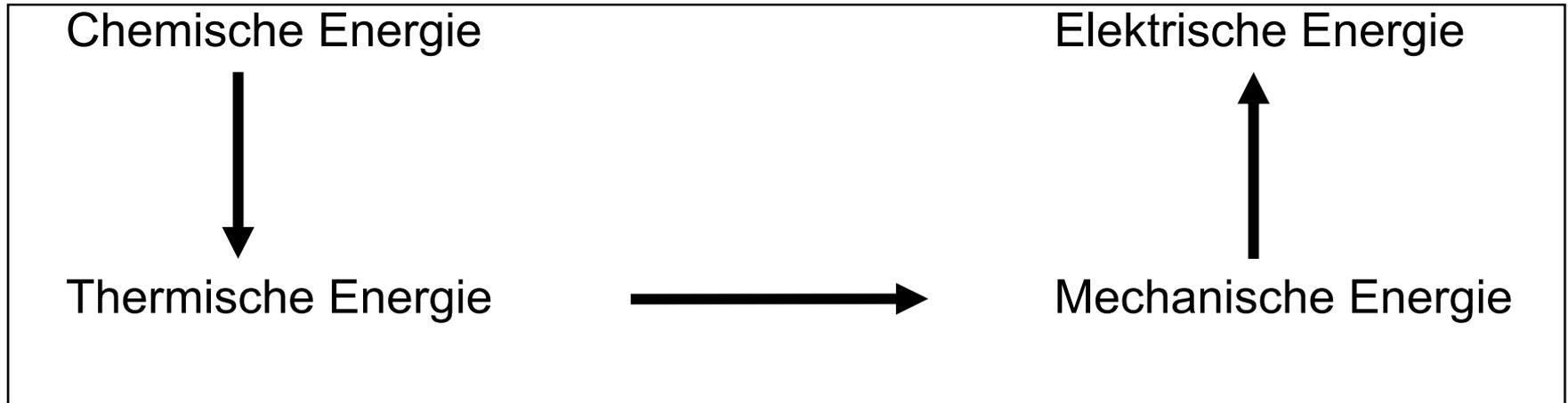
Für die Mitarbeit der Abteilung 3 des ZAE Bayern in Erlangen
bei der Materialentwicklung wird gedankt.



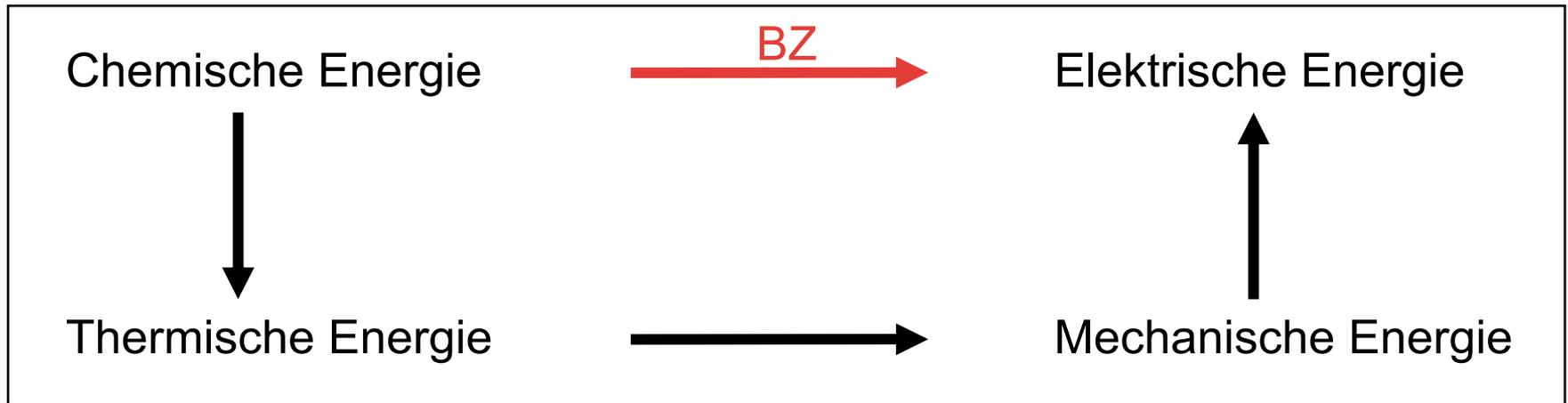


Gliederung

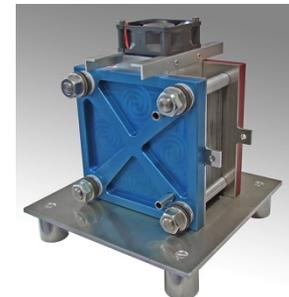
- Motivation und Vorteile von Direkt-Brennstoffzellen;
- Bisher realisierte Konzepte für Direktcarbon-Brennstoffzellen;
- Kohlenstoff-Elektrooxidation in einer SOFC;
- Zusammenfassung und Ausblick.

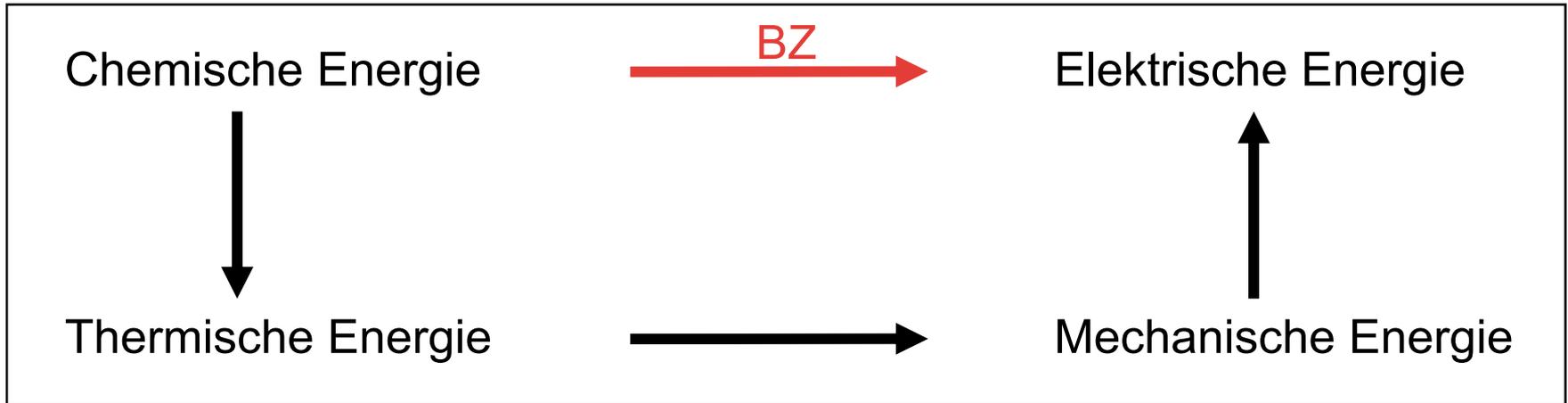


- Konventionelle Verbrennungskraftwerke
 - Durch Carnot-Wirkungsgrad begrenzt
 - In der Praxis erreichte elektrische Wirkungsgrade ca. 40 %

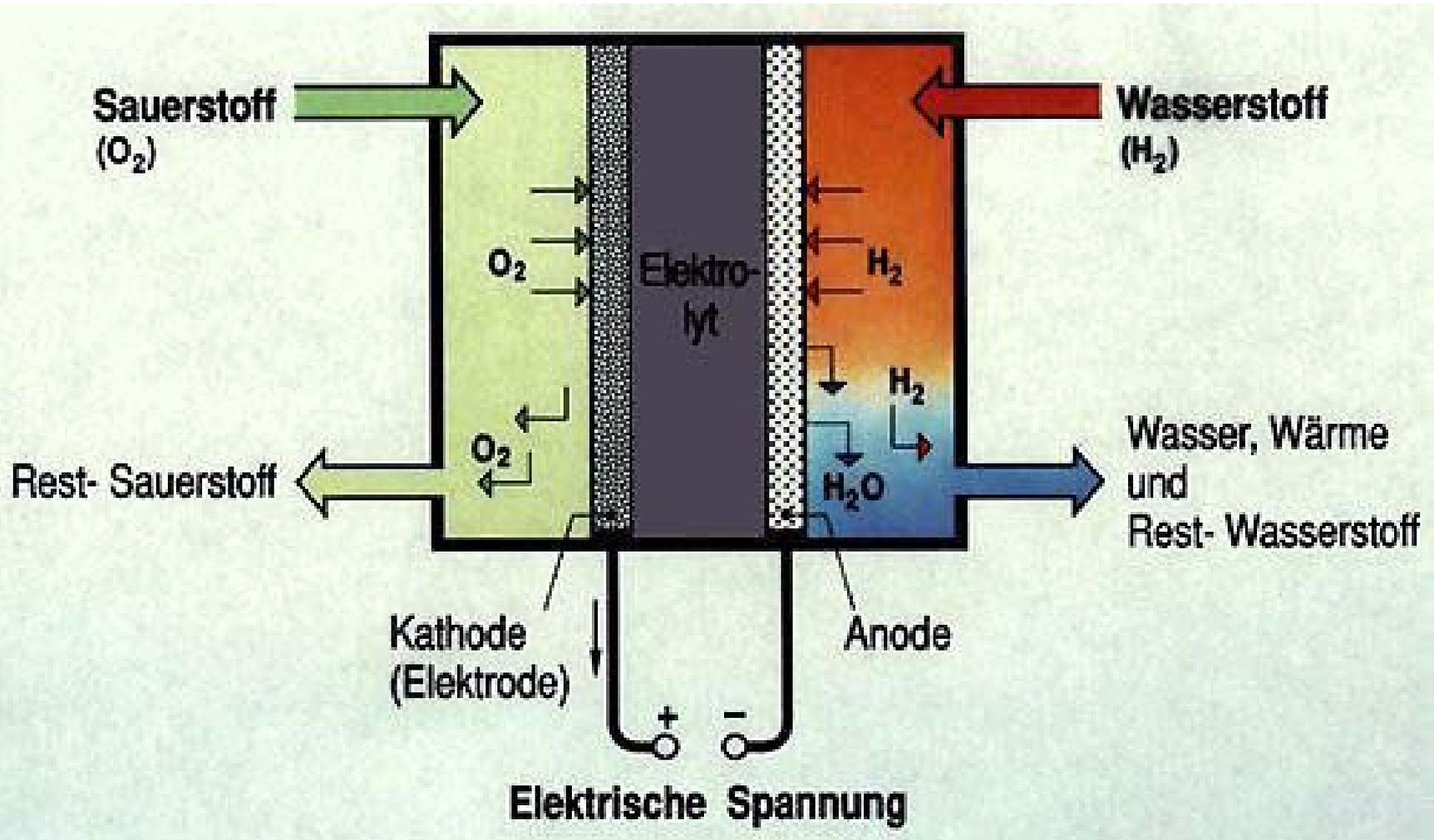


- Konventionelle Verbrennungskraftwerke
 - Durch Carnot-Wirkungsgrad begrenzt
 - In der Praxis erreichte elektrische Wirkungsgrade ca. 45 %
- Brennstoffzelle (BZ)
 - Direkte und effiziente Umwandlung von chemischer in elektrische Energie





- Direkt-Kohlenstoff-Brennstoffzelle (DCFC)
 - Direkte und effiziente Umwandlung der in Kohlenstoff gespeicherter chemischer Energie in Elektrizität,
 - Hoher thermodynamischer Wirkungsgrad,
 - In der Praxis erreichte elektrische Wirkungsgrade bis 80%,
 - CO₂ entsteht an der Anode in vergleichsweise reiner Form,
 - Hohe Flexibilität bezüglich der Anlagengröße.



Hochtemperatur-Brennstoffzellen – Vorteile

1. Hohe elektrische Wirkungsgrade

- $\sim 50\%$ @ < 1 MW, $\sim 60\%$ @ > 1 MW (e.g. Kombiprozess).

2. Verminderte Schadstoffemissionen

- Kein SO_x oder NO_x ; verminderte CO_2 Emissionen.

3. Kraftwärme-Kopplungs Potential

- Abwärme auf hohem Temperaturniveau (Heiz- und Kühlanwendungen).

4. Hohe Brennstoffflexibilität

Wasserstoff, Methanol/Ethanol, Biogas/Erdgas, langkettige Kohlenwasserstoffe (Diesel/Ottokraftstoff), Kohlenstoff

5. Größenflexibilität

- Modularer Aufbau erlaubt hohe Größenflexibilität.



Motivation für eine Direktverstromung von Kohlenstoff

Aspekte der Anlagengröße und -flexibilität

- Wird Kohle vergast und in Gas- und Dampf-Kraftwerken umgesetzt, muss die Anlage im >100 MW Bereich liegen;
- DCFC bietet deutlich größere Flexibilität bei der Anlagengröße (wenige kW bis MW);
- Keine neuartige Brennstoffzellentechnologie notwendig
→ Verwendung existierender, jedoch modifizierter SOFC-Systeme oder Schmelzcarbonat Brennstoffzellen (MCFC-Systeme) möglich.



Motivation für eine Direktverstromung von Kohlenstoff

Aspekte der Brennstoffe

- Direkte Nutzung von Kohle als Brennstoff (eine Aufreinigung ist erforderlich);
- Hohe Verfügbarkeit an Kohle (~200 Jahre Reichweite bei gleich bleibender Förderung);
- Möglichkeit der Nutzung von karbonisierter Biomasse nach Pyrolyse bzw. hydrothermalen Karbonisierung, damit negative CO₂-Bilanz möglich;
- Auch hochkohlenstoffhaltiger Abfall kann als Brennstoff verwendet werden.



Realisierte Konzepte, Stand der Technik

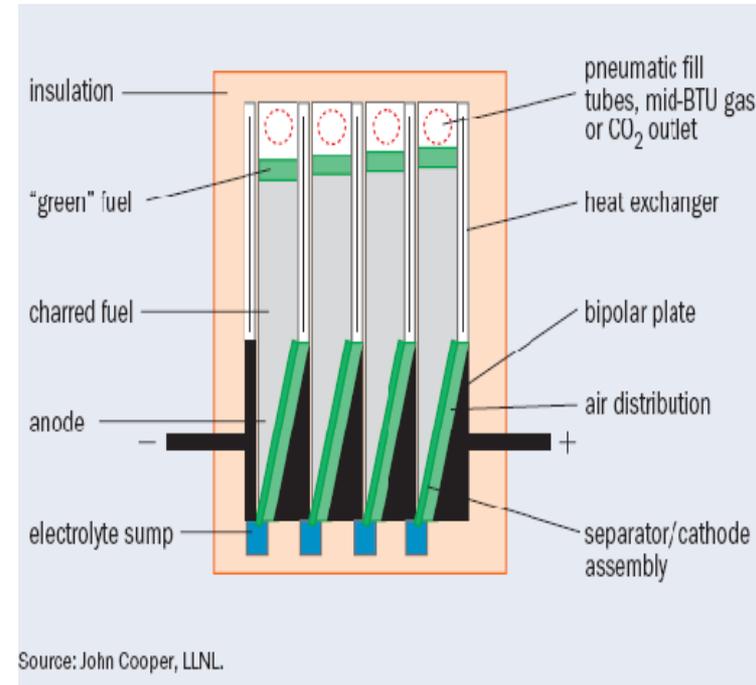
1896 W. Jacques – Kohlenstoffstab als Anode in einer Kohlenstoff/Luft-Batterie

Tabelle 3: Übersicht über den Stand von DCFC - Konzepten

Entwickler	SRI International	LLNL	SARA	Clean Coal Energie	CellTech
Technisches Konzept	SOFC + flüssige Anode	Schmelzkarbonat (MCFC)	Kohlenstoffanode	SOFC + ‚fluidized bed anode‘ *	SOFC + flüssige Anode (= LTA-SOFC)
Brennstoff	jeder kohlenstoffhaltiger Brennstoff	Kohlenstoff-Nanopulver	Kohle, Biomasse	reiner Kohlenstoff	Kohlenstoff (Zinn als Redoxmediator)
Leistungsdichte (mW cm ⁻²)	120	80-200 Je nach Brennstoff	k.A.	k.A.	180 (H ₂) 120 (JP8/Diesel)
Ausnutzung des Brennstoffs	100	100	k.A.	k.A.	~60
Elektrischer Wirkungsgrad	>70% (abgeschätzt)	80%	70% (abgeschätzt)	k.A.	Gen 3: 30% mit H ₂ , CH ₄ Gen. 3.1 40%
Stand der Entwicklung	Vollzell-, Demonstrationsmodul; 12 W Stack in Entwicklung	60 cm ² Vollzelle 5 Zellen Stack	Vollzelle	nur theoretische Überlegungen	50 W Demomodell in Entwicklung 3 W Ministack
Potentielle technische Probleme	Stabilität des Ionenleiters und Stromabnehmers	geringe Leistungsdichte, hohe Brennstoffkosten, Größe, Elektrolyt korrosiv	begrenzte Lebensdauer, Elektrolyt reagiert mit Oxidationsprodukten; Nachfüllprobleme	geringe Stromdichte, Probleme mit realen Brennstoffen	Leistungsdichte, Verunreinigungen, Zirkulation des Metallbads

Realisierte Konzepte und Stand der Technik: **MC-DCFC**

- Zelltests mit Größen von 3-60 cm²
- ca. 30 C-Materialien getestet (50-125 mW cm⁻²)
- $\eta=80\%$ @ 0,8V (0,2 W cm⁻²)
- Einwochenbetrieb mit period. Befüllung
- Experimentierzellen von 3 W auf stapelbare 75-150 W Zellen (5 Zeller mit 750 cm²)



Lawrence Livermore



National Laboratory (LLNL)

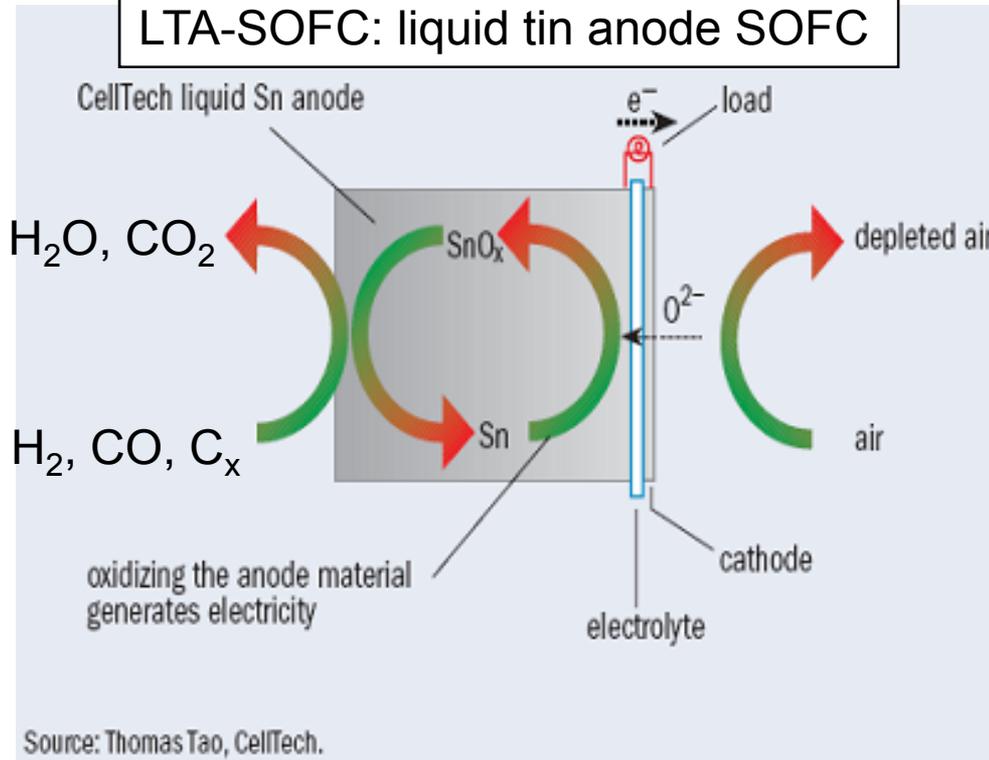


Quellen: THE FUEL CELL REVIEW Dec/Jan 2006
 J. F. Cooper, Fuel Cell Seminar, Palm Springs, 2005

Realisierte Konzepte und Stand der Technik: LTA-SOFCs

Konzept der CellTech, Westborough, MA (gegründet 1998)

LTA-SOFC: liquid tin anode SOFC

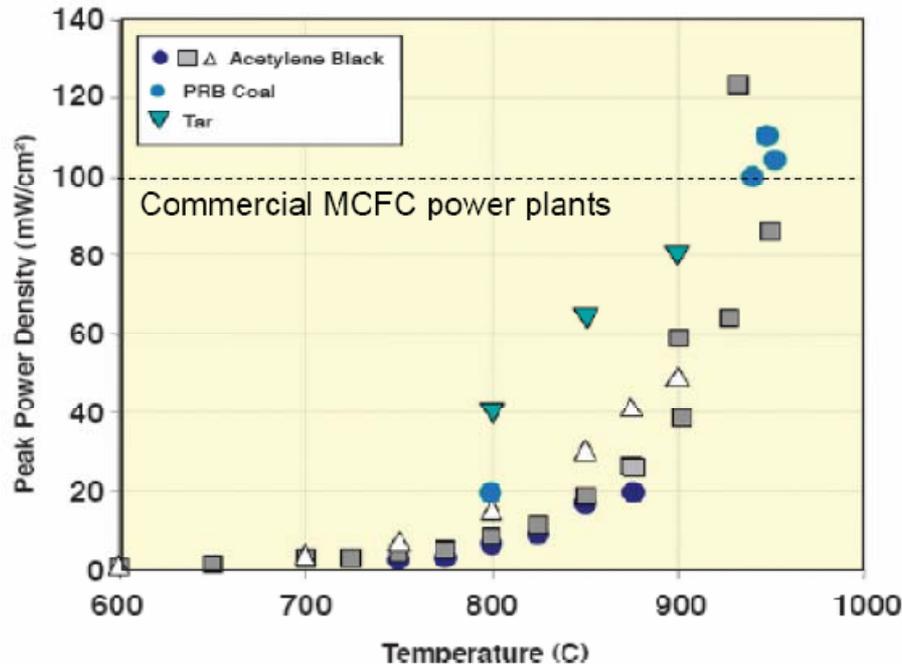


Gen 3.0 und Gen 3.1 Direktoxidations-Brennstoffzellen mit je 3W

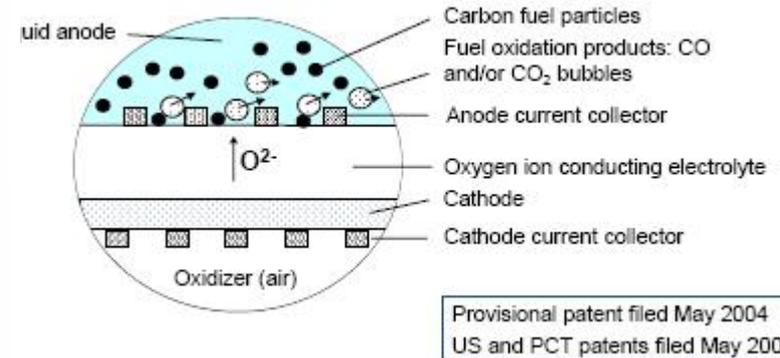
Quelle: Thomas Tao, Direct Carbonaceous Fuel Direct Carbonaceous Fuel Conversion Including JP8 In The Gen 3.1 Liquid Tin Anode SOFC; Fuel Cell Seminar 2007.

Brennstoff an der Anode ist Sn, dass ‚chemisch‘ wieder regeneriert (reduziert) wird; System kann als Batterie und Brennstoffzelle betrieben werden.

Realisierte Konzepte und Stand der Technik: SOFC



SRI International, Menlo Park, CA



Hohe Brennstoffflexibilität; u.A. Kohle, Ruße und schwere Bitumenmasse, Plastabfälle und Biomasse können direkt elektrifiziert werden.

Quelle: Lawrence H. Dubois, SRI International
Menlo Park, CA



Biomasse-Umsetzung in einer Brennstoffzelle:

- Umsetzung karbonisierter Biomasse;
- CO_2 alleiniges Abgas an der Anode;
- bei Sequestrierung von CO_2 ist eine negative CO_2 Bilanz möglich.

Entwicklungsbedarf

Für Direktkohlenstoff-Brennstoffzellen DCFC ist es erforderlich:

- Die Hochtemperatur-Brennstoffzellen Technologien (SOFCs, MCFCs) gezielt weiterzuentwickeln;
- An ‚natürliche‘ Brennstoffe wie Kohle und insbesondere karbonisierte Biomasse zu adaptieren;
- Die Leistungsdichte zu optimieren (konkurrenzfähig $>200\text{-}300\text{ mW/cm}^2$);
- Zuführung des Brennstoffs zu optimieren (kontinuierlicher Betrieb);
- CO_2 -Sequestrierung an DCFCs anzupassen.

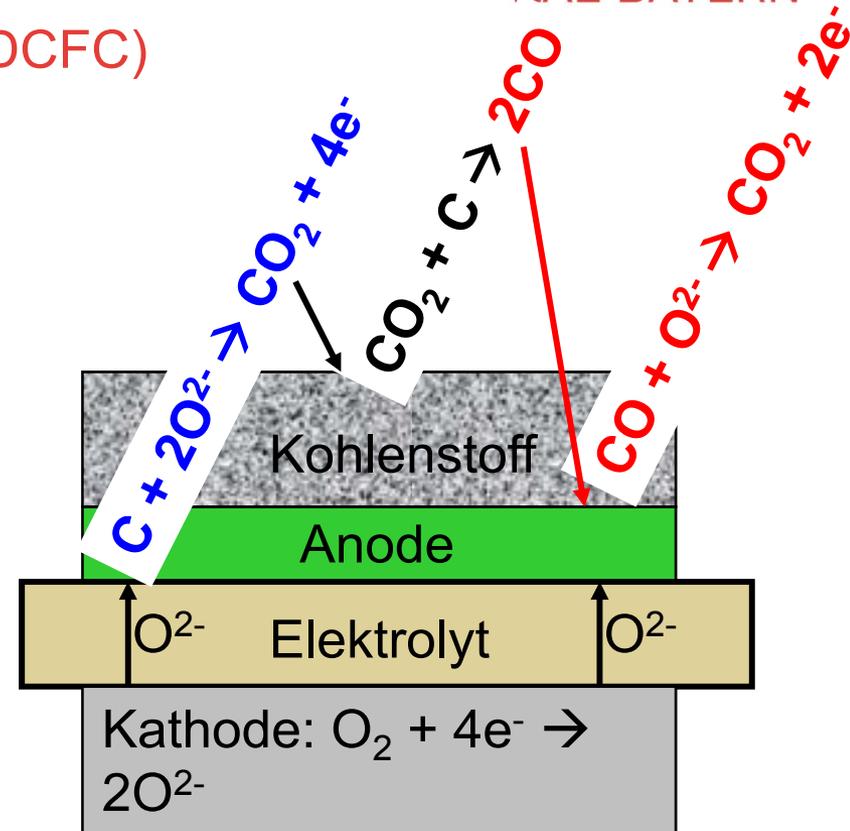
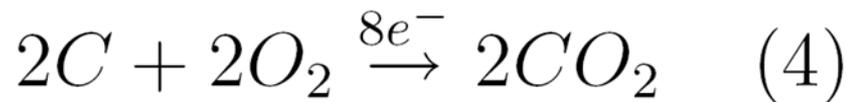
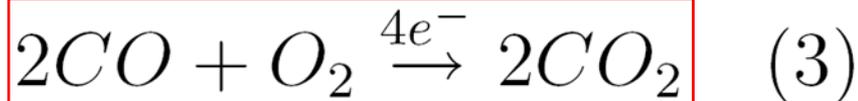
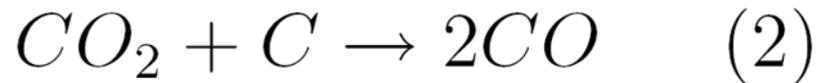
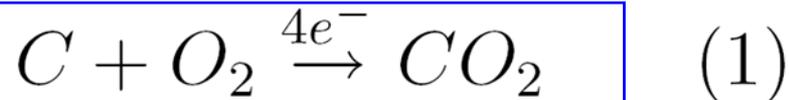


Die Direkt-Kohlenstoff-Brennstoffzelle (DCFC)

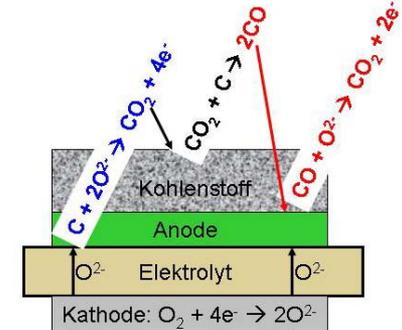
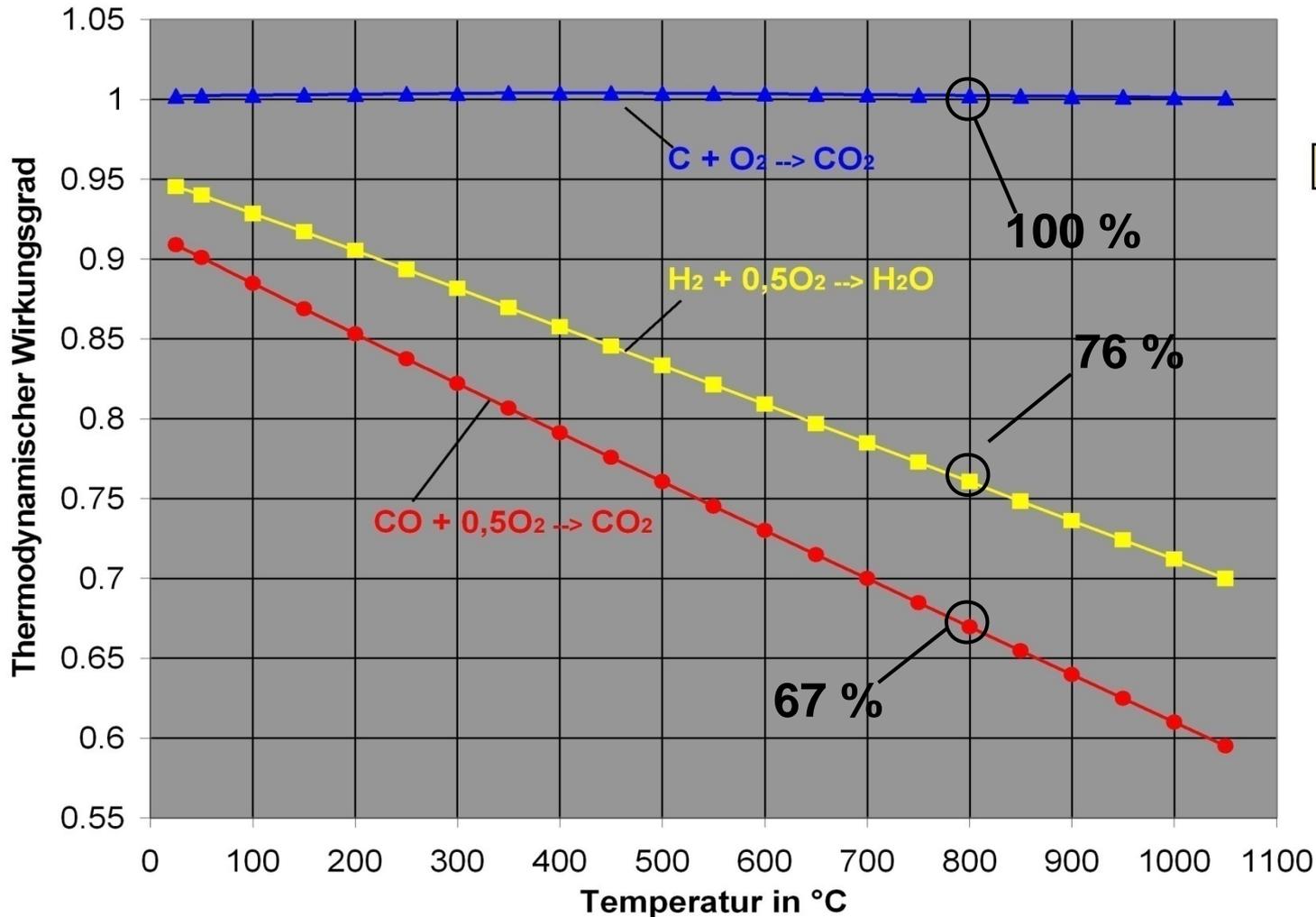
- Patent von W. Jacques 1896
- Beweis der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff durch R. Weaver Mitte der 70er Jahre
- Hydroxidschmelze als Elektrolyt (400-700°C) (OH^-)
- Karbonatschmelze als Elektrolyt (700-800°C) (CO_3^{2-})
- Oxidkeramischer Festelektrolyt YSZ (800-1000°C) (O^{2-})

erzielte Leistungsdichten 50 - 100 mW/cm² ($\eta = 60 - 80 \%$)

Die Direkt-Kohlenstoff-Brennstoffzelle (DCFC)



Die Direkt-Kohlenstoff-Brennstoffzelle (DCFC)



$$\eta_{th} = \frac{\Delta_R G(T)}{\Delta_R H(T)}$$

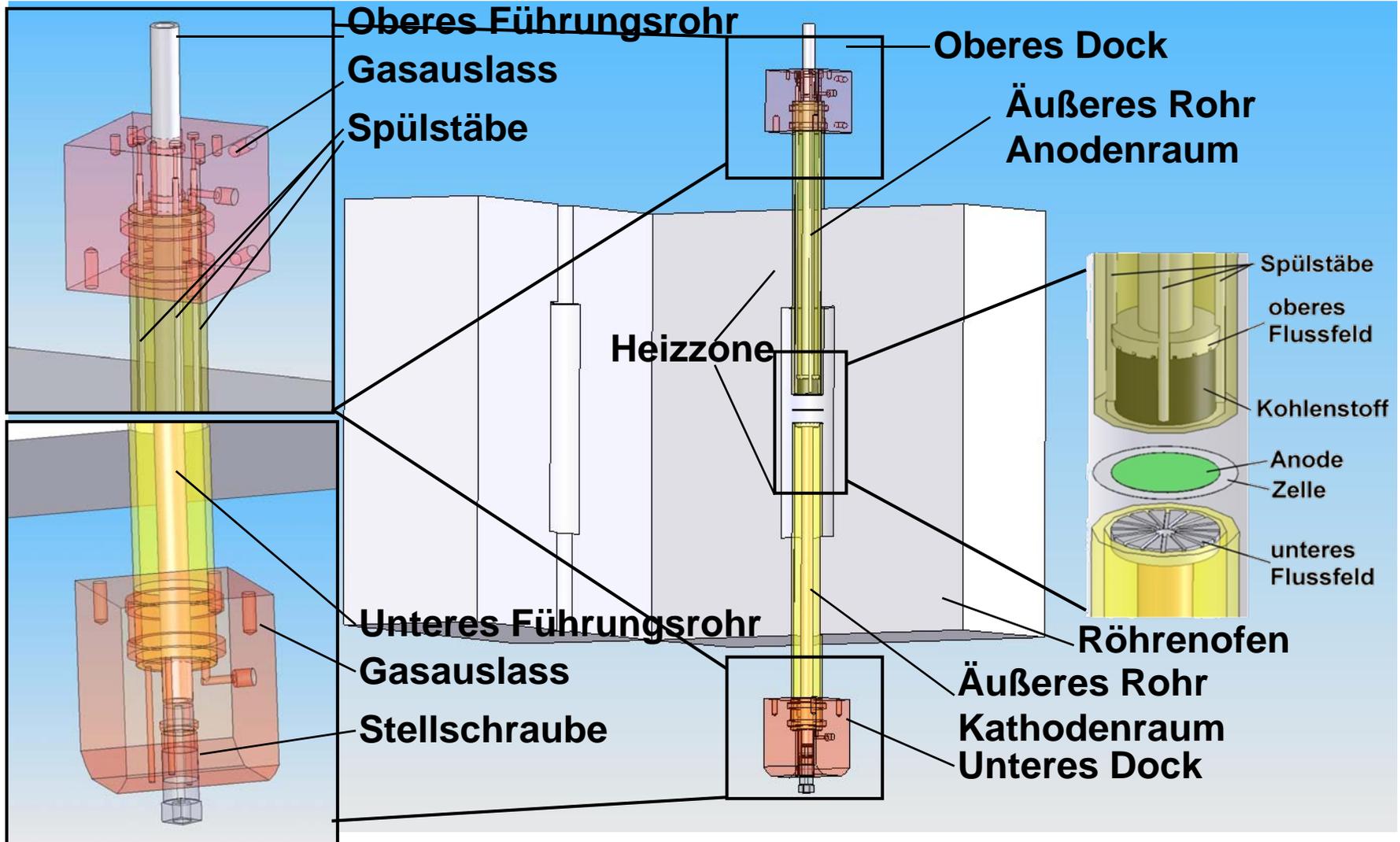


Experimentelle Ergebnisse

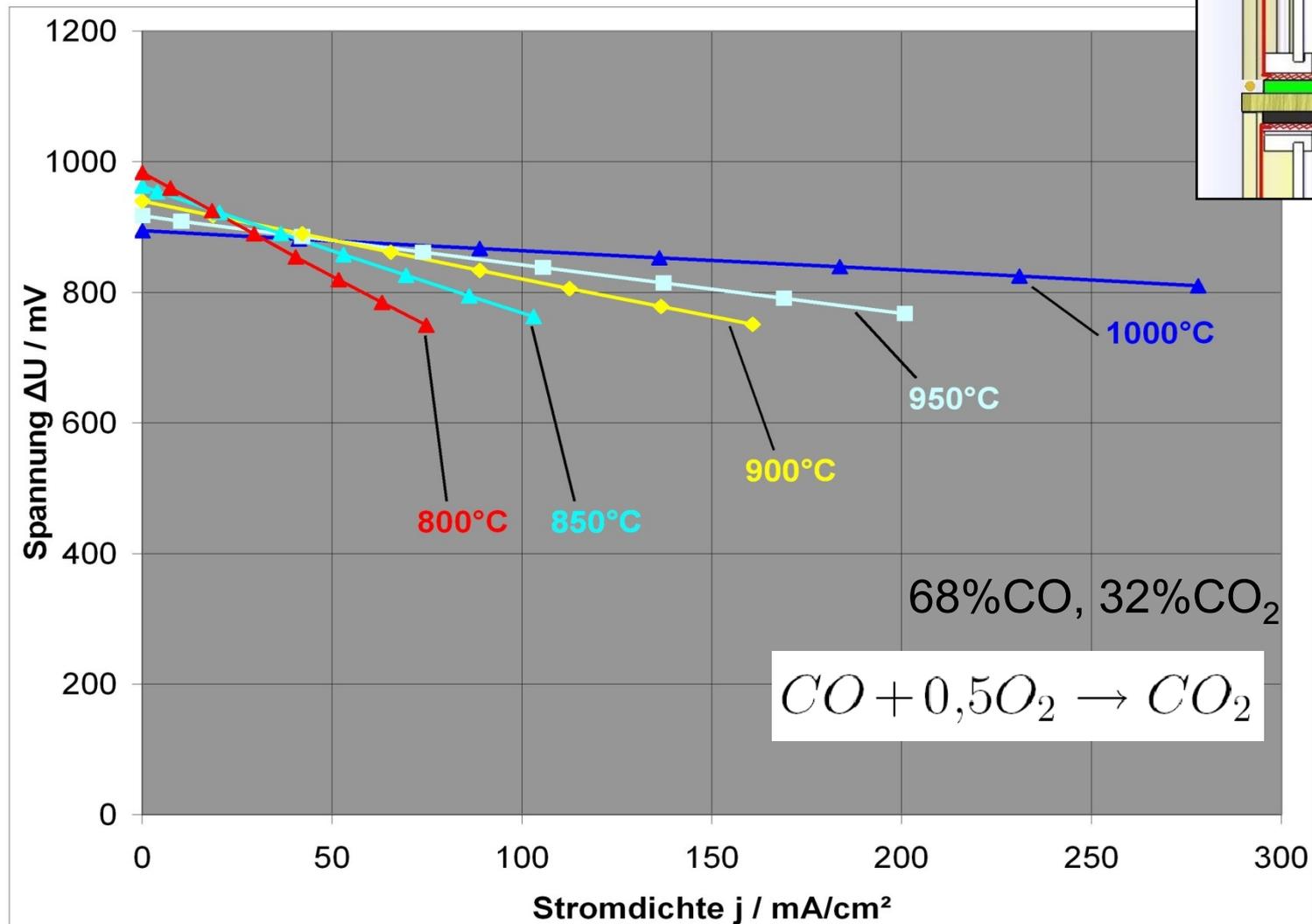
- Die Direkt-Kohlenstoff-Brennstoffzelle DCFC
- **Versuchsaufbau**
- Messungen/Ergebnisse
- Zusammenfassung und Ausblick

Versuchsaufbau Aufbau der Zelle/Zellgehäuse

ZAE BAYERN



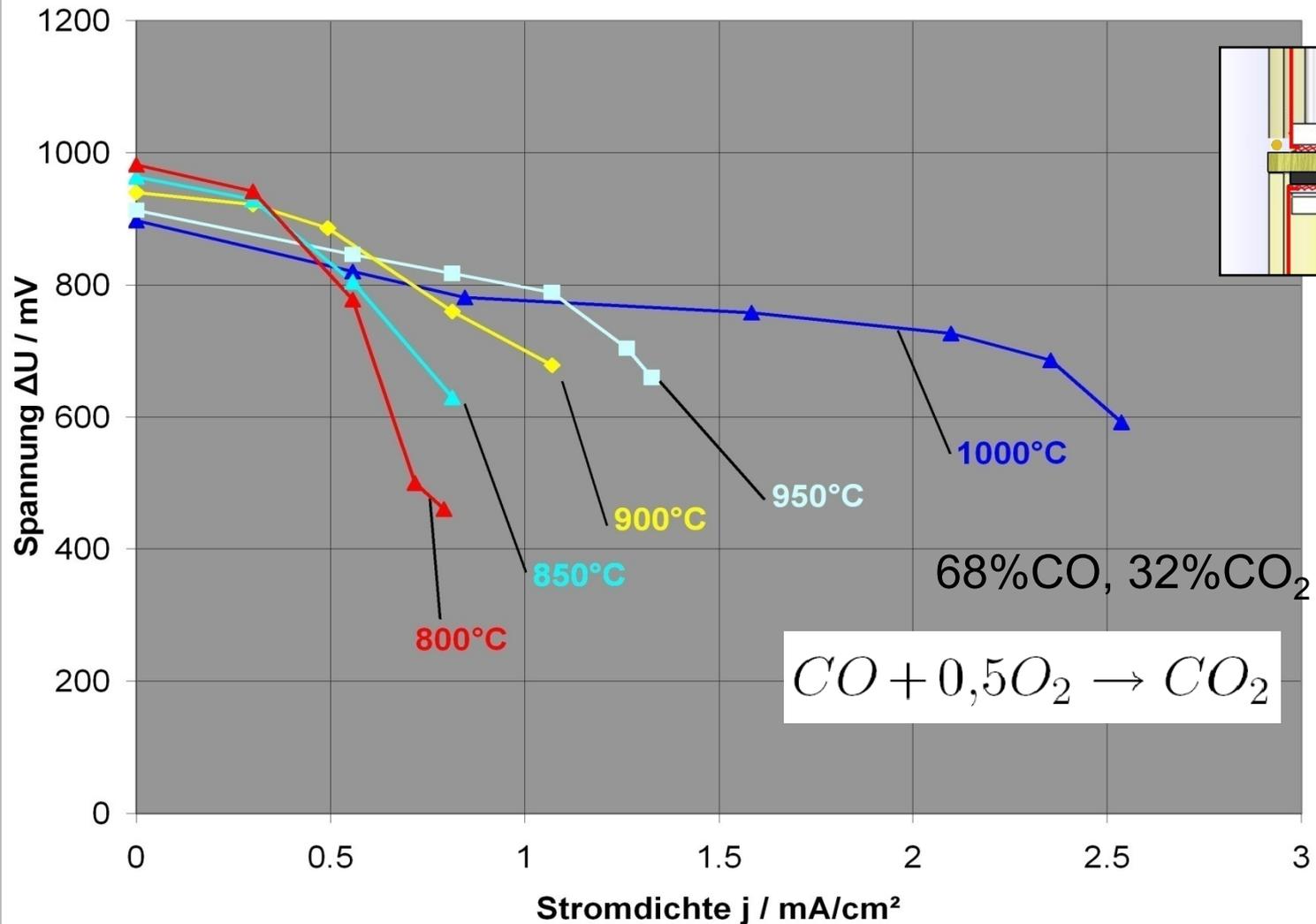
Messungen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid



Messungen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid

ZAE BAYERN

Zellen ohne Anodenschicht (elektrischer Kontakt mit Ni-Netz)

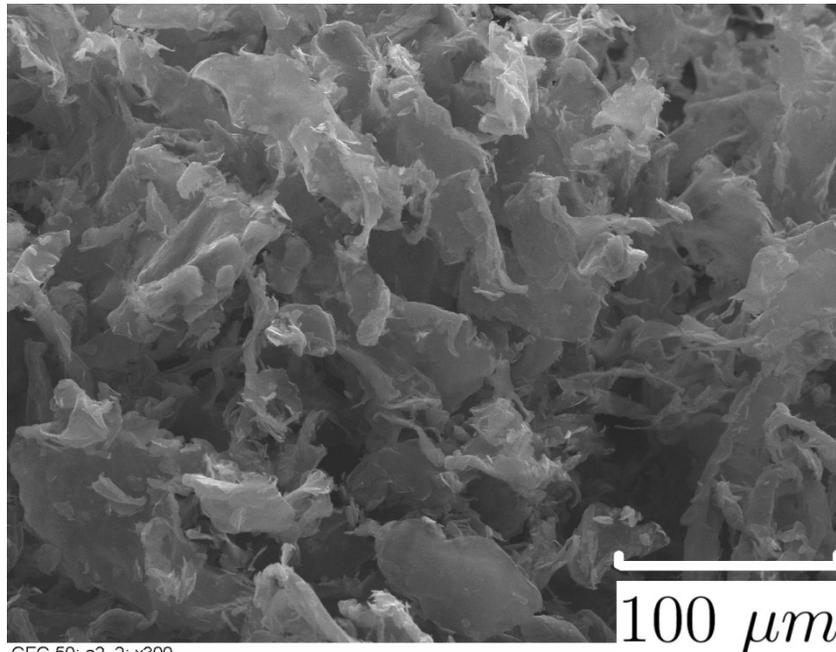




- Referenzmessungen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid
- **Brennstoffe**
- Untersuchung der Kinetik der Boudouard-Reaktion
- Verschiedene Anodenschichten
- Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe auf die Kinetik der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff

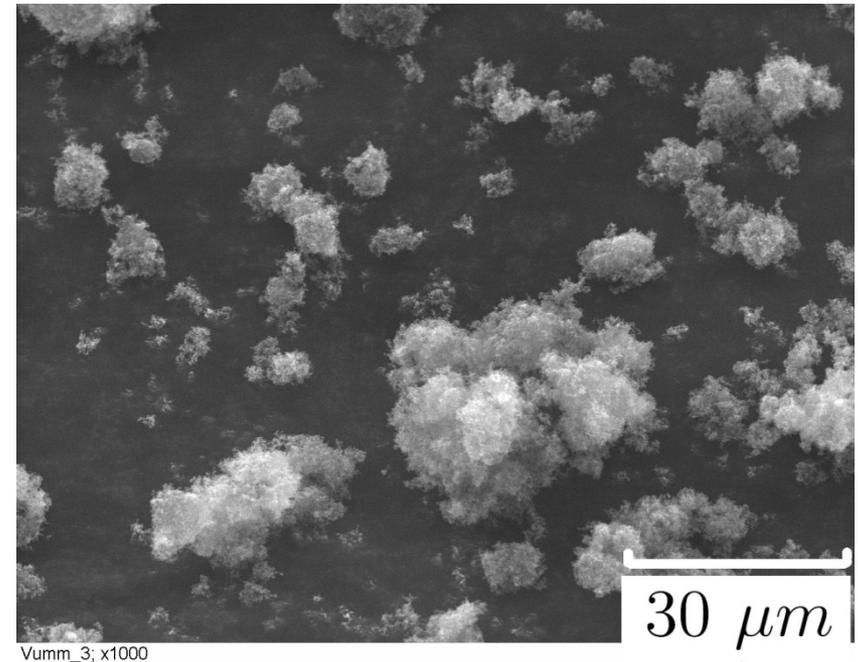
Brennstoffe

GFG50
(graphitisch)



Korngröße: 40-60 μm
BET-Oberfläche: 21 m^2/g

Vulcan
(amorph)



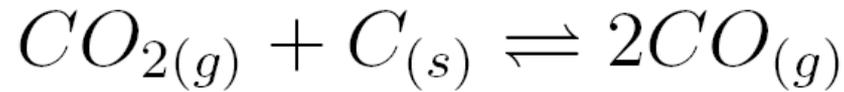
Korngröße: 5-20 μm
BET-Oberfläche: 258 m^2/g



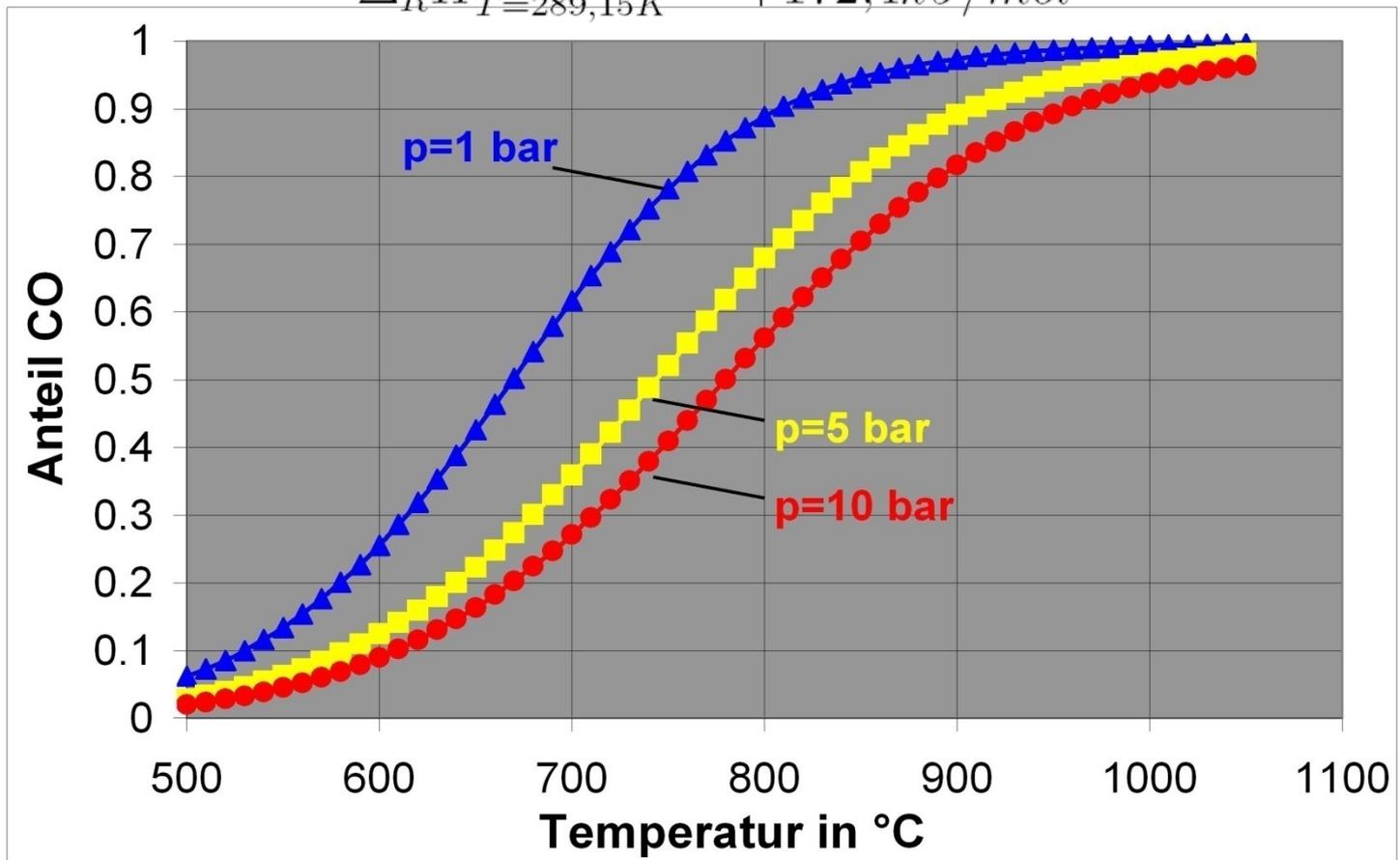
- Referenzmessungen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid
- Brennstoffe
- **Boudouard-Gleichgewicht**
- Verschiedene Anodenschichten
- Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe auf die Kinetik der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff



Boudouard-Gleichgewicht



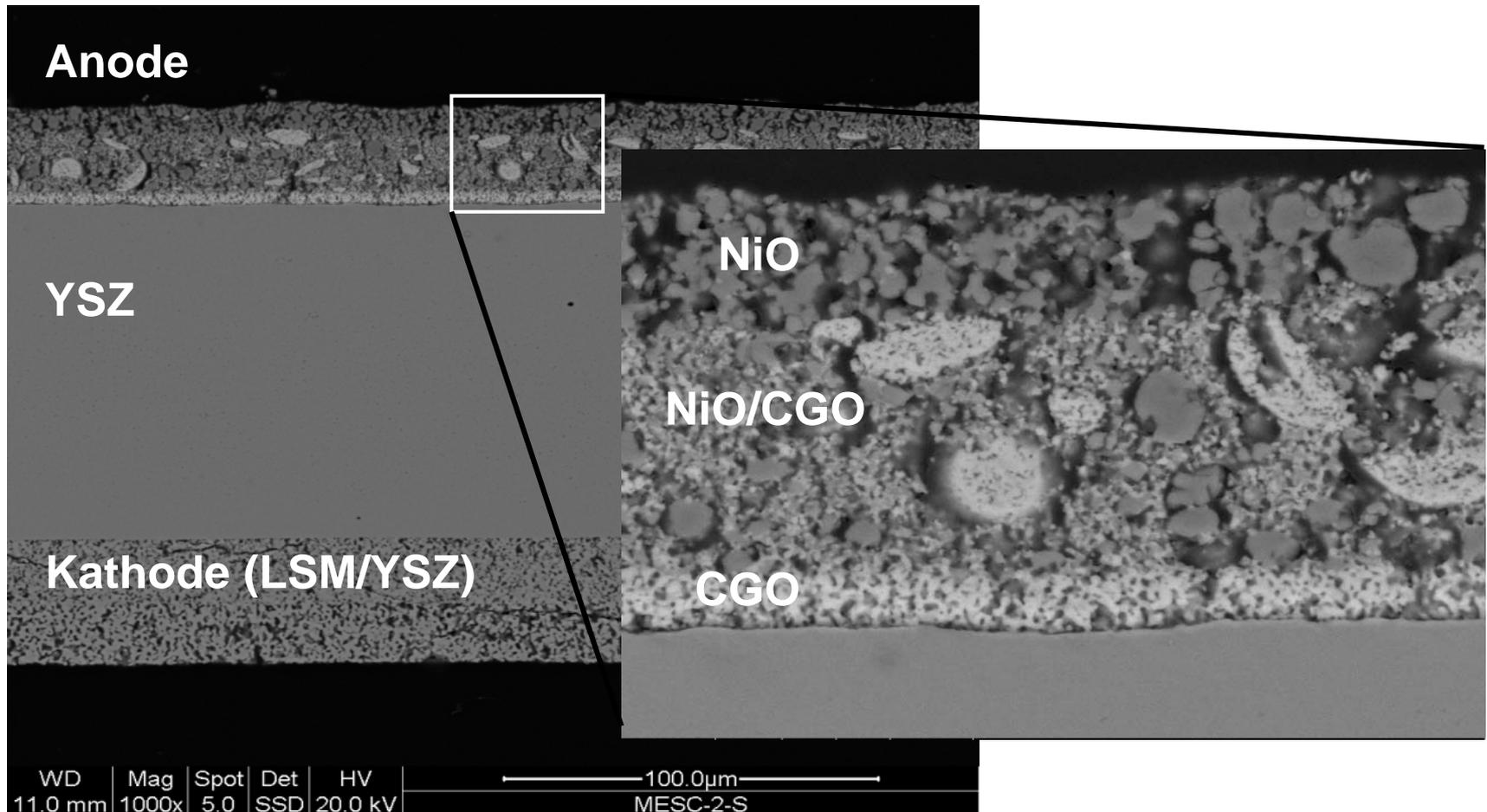
$$\Delta_R H_{T=289,15K}^\ominus = +172,4 kJ/mol$$





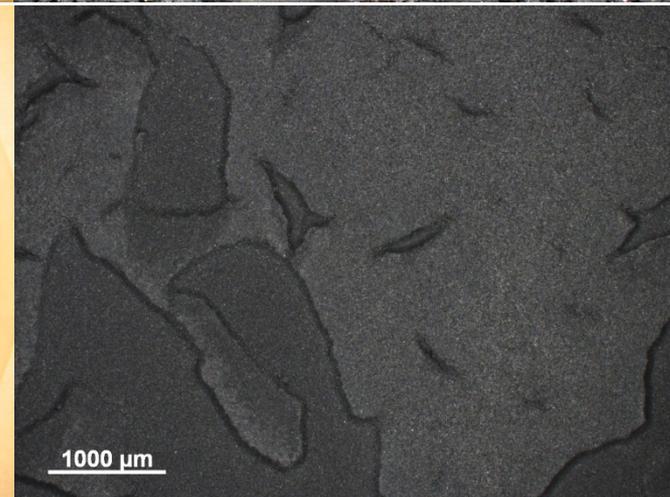
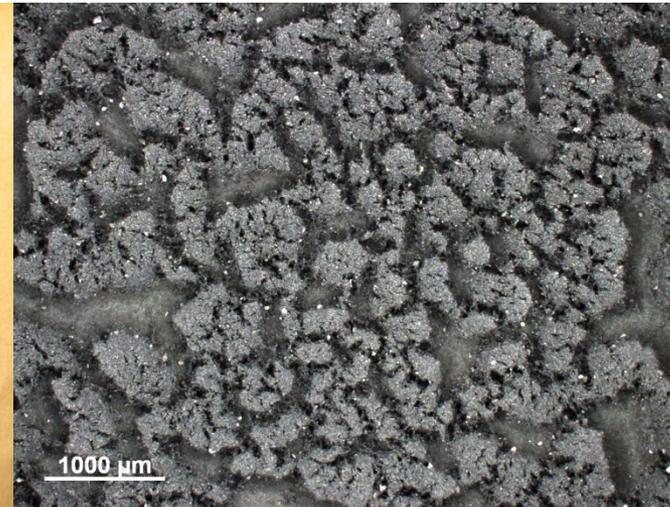
- Referenzmessungen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid
- Brennstoffe
- Untersuchung der Kinetik der Boudouard-Reaktion
- **Verschiedene Anodenschichten**
- Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe auf die Kinetik der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff

Modifizierte Anodenschichten



Modifizierte Anodenschichten

CuO/CGO-Anodenschichten

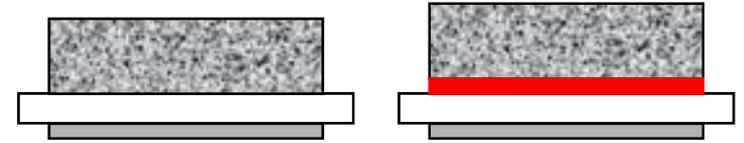
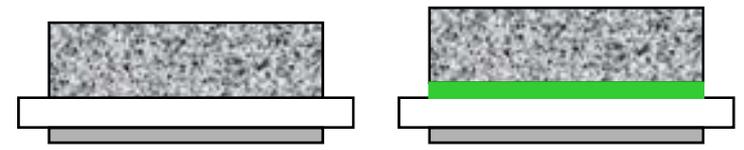
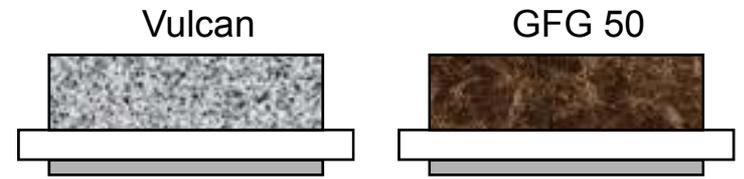




- Referenzmessungen mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid
- Brennstoffe
- Untersuchung der Kinetik der Boudouard-Reaktion
- Verschiedene Anodenschichten
- Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe auf die Kinetik der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff



- Messung ohne Anodenschicht
- Verschiedene Brennstoffe
- Vergleich ohne Anode und mit NiO-CGO
- Vergleich ohne Anode und mit CuO-CGO

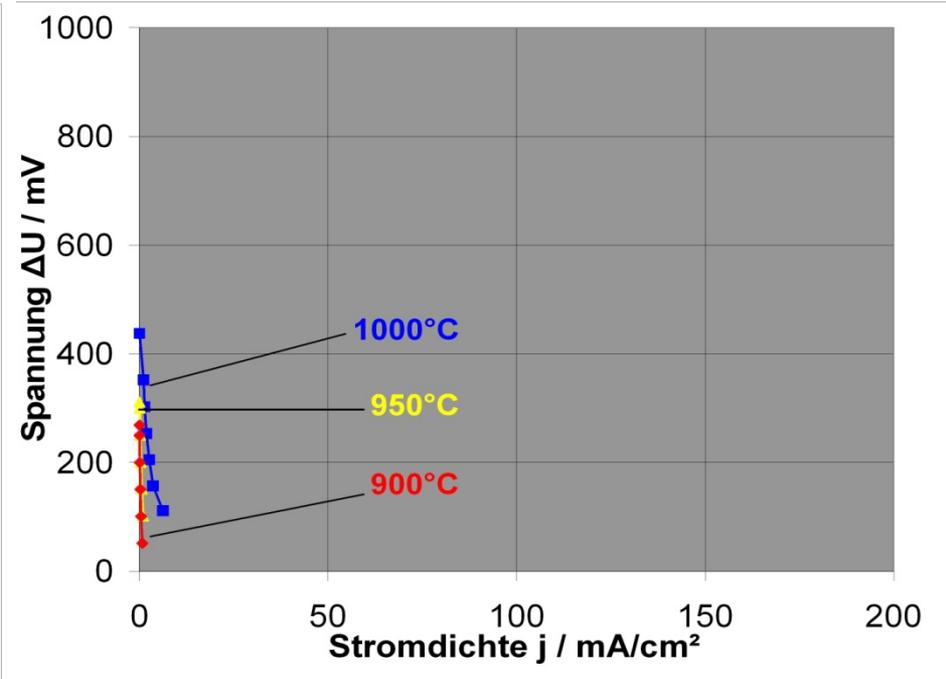
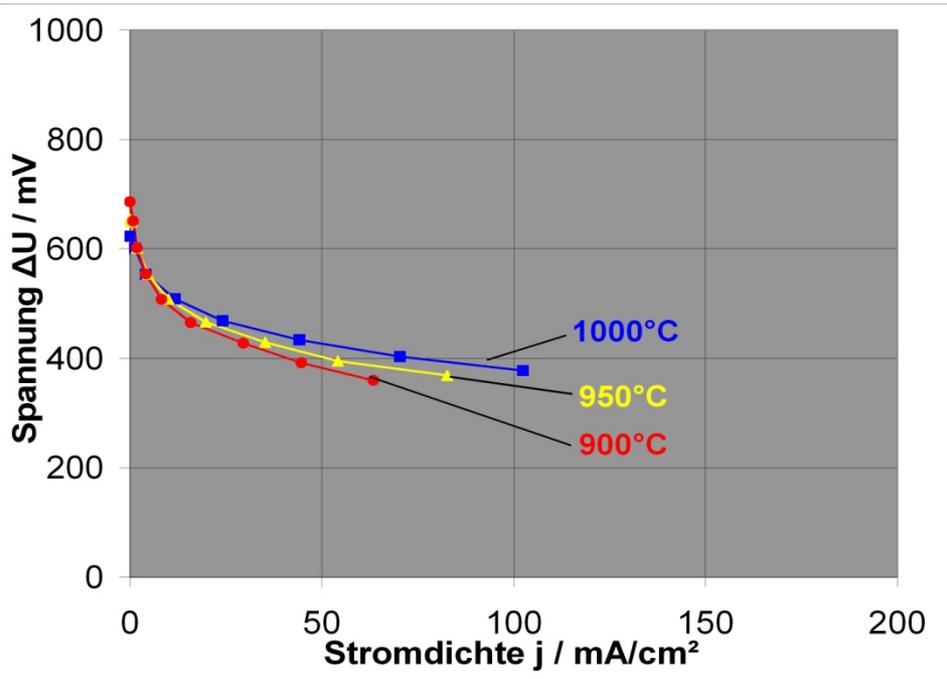


Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe

Zellen ohne Anodenbeschichtung

Vulcan

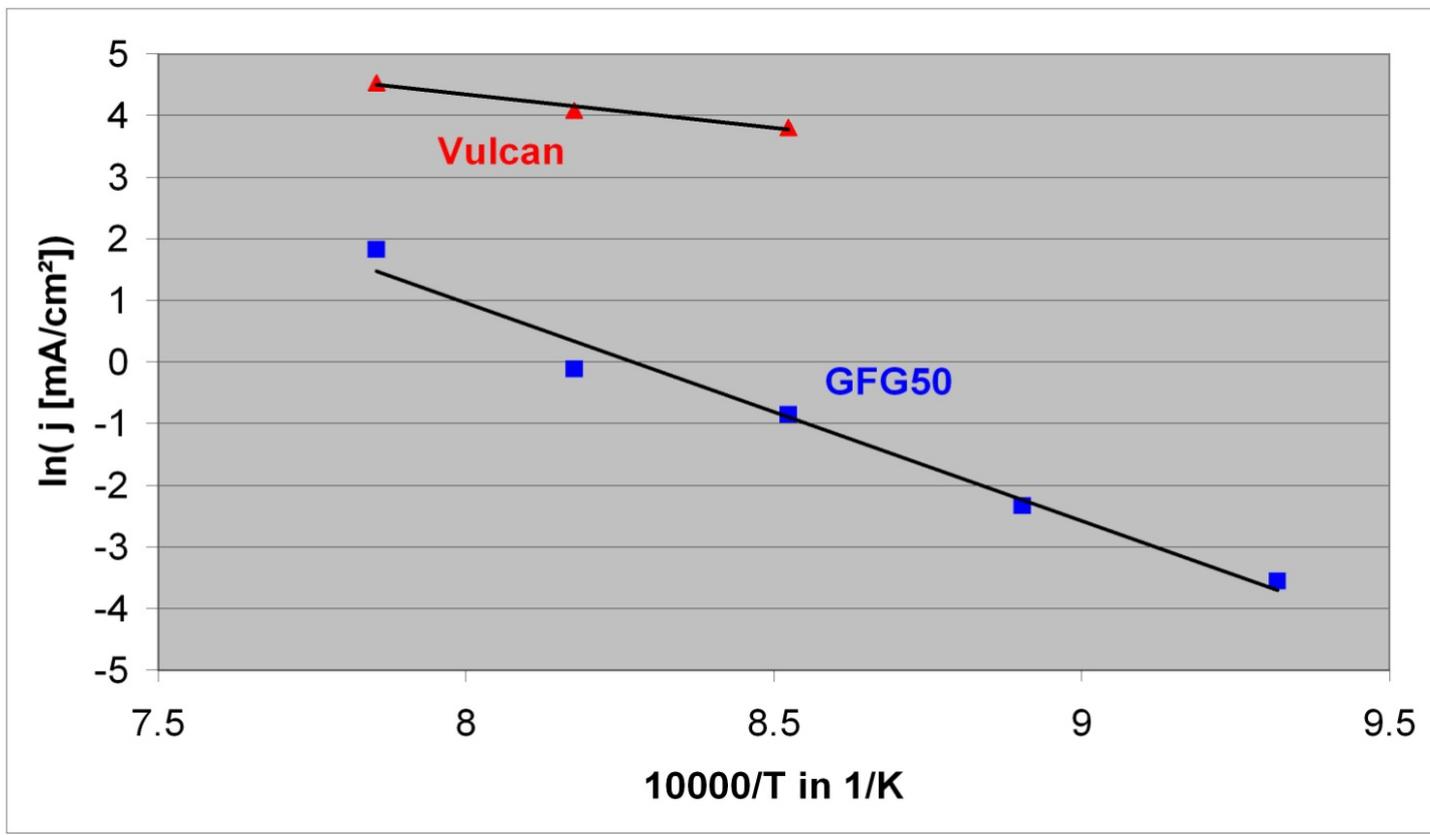
GFG50





Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe

Zellen ohne Anodenbeschichtung

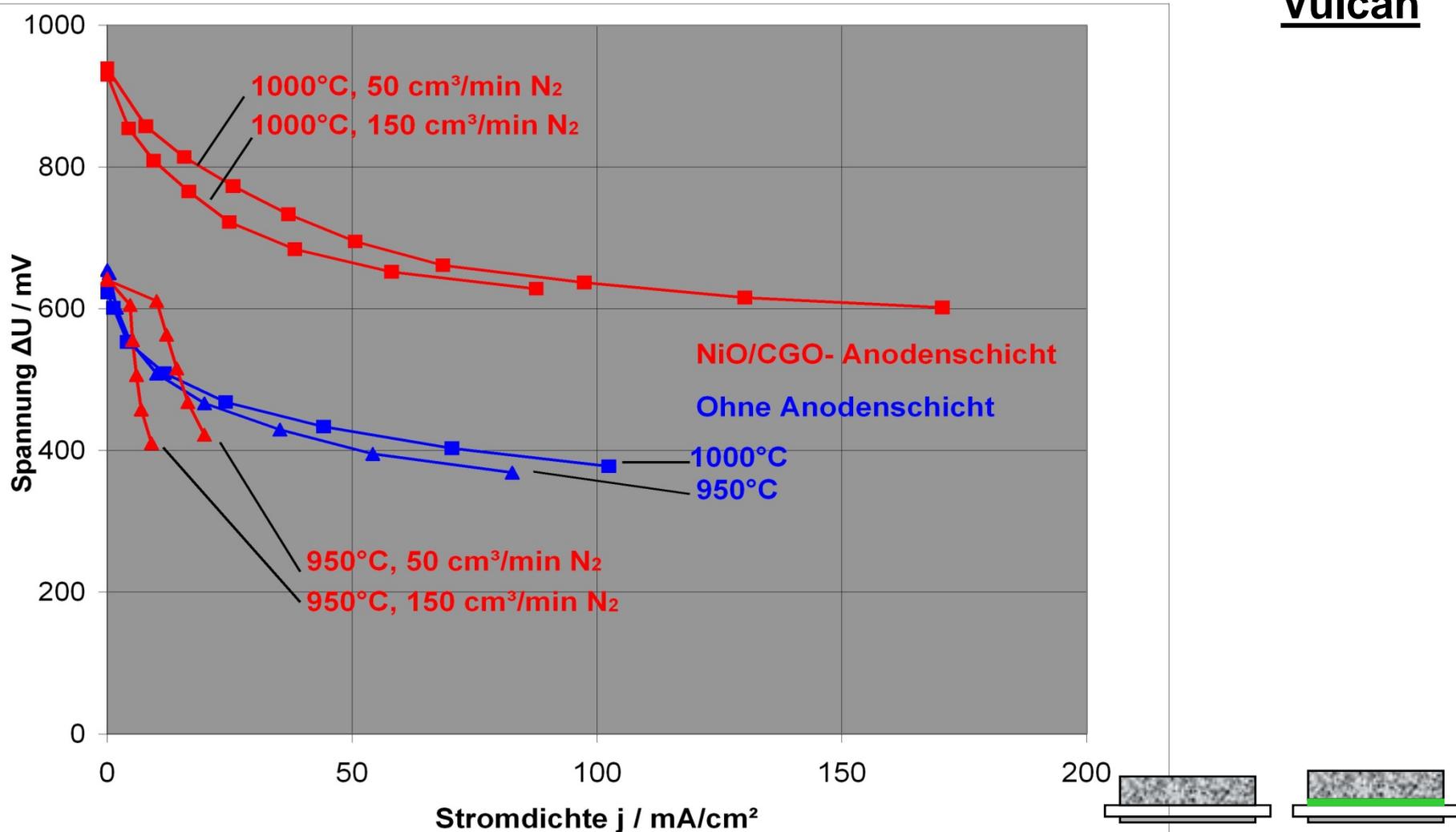


Vulcan: $E_A = 100$ kJ/mol
 GFG50: $E_A = 290$ kJ/mol



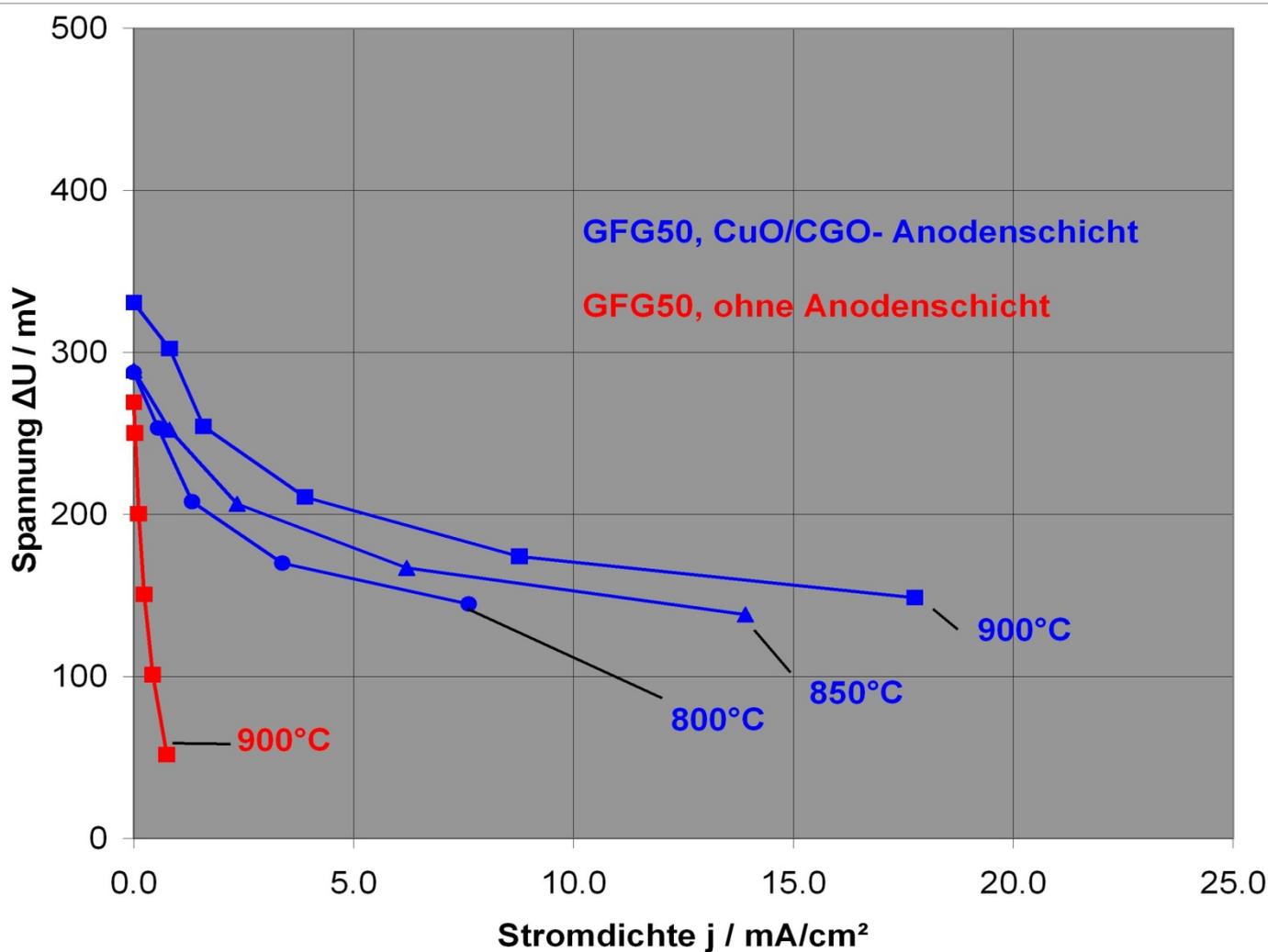
Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe

Vulcan



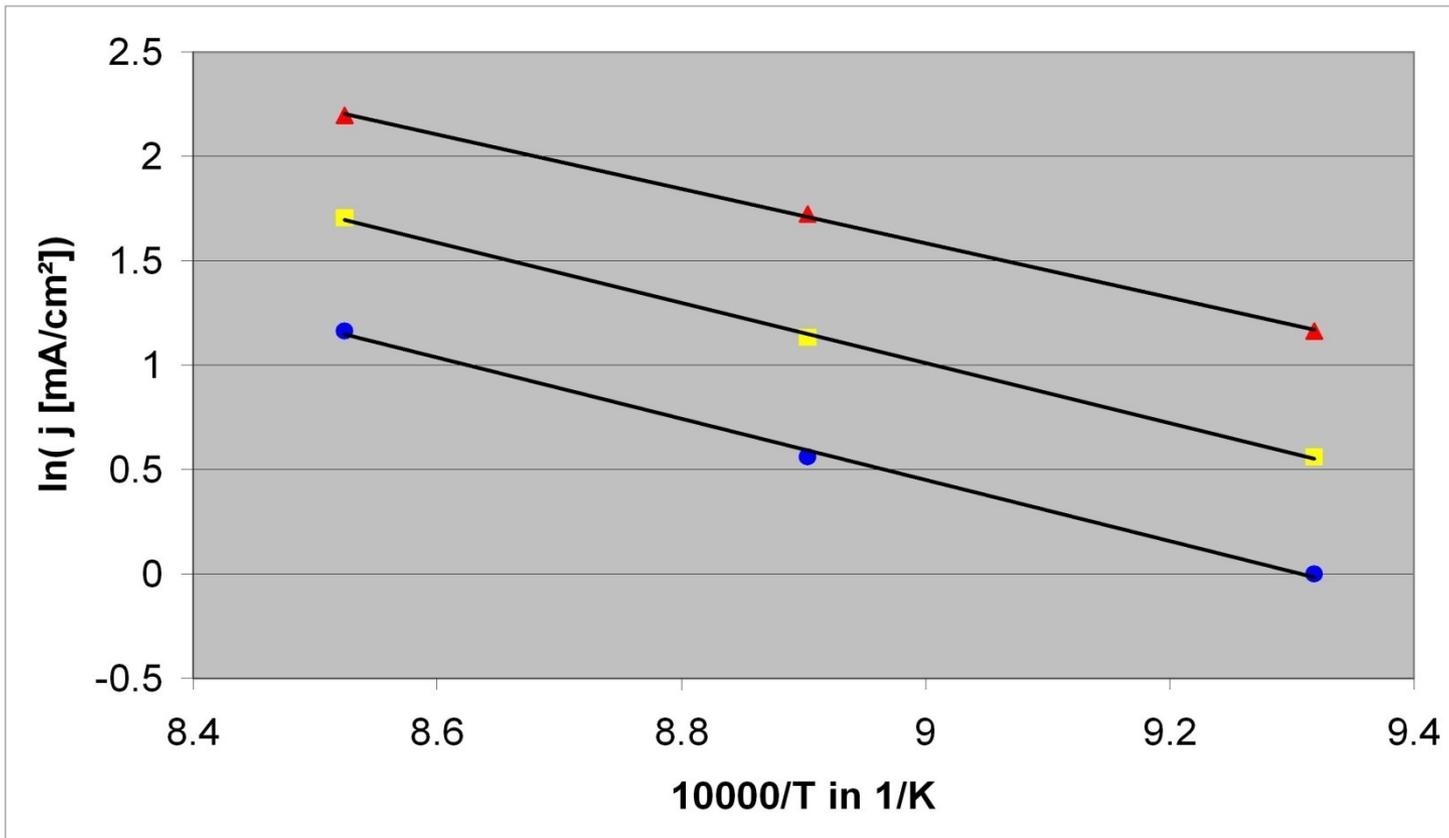
Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe

GFG50





Einfluss verschiedener Anodenschichten und Brennstoffe



$$E_A = 120 \text{ kJ/mol}$$

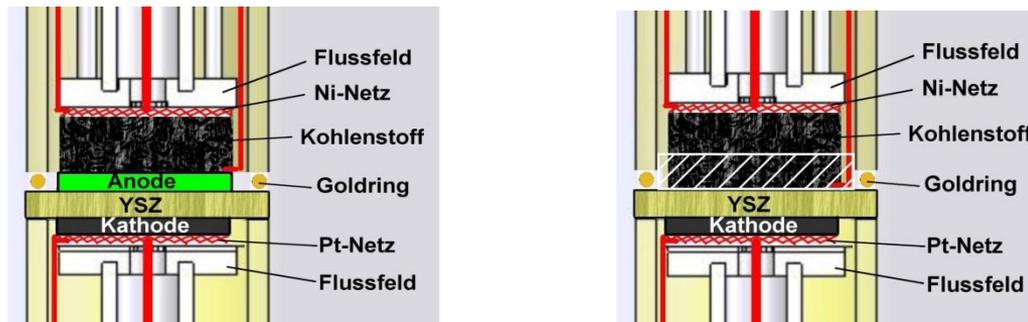


Zusammenfassung

- Verifikation der direkten elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff;
- An Zellen ohne Anodenbeschichtung wurden bis zu 100mA/cm^2 (40mW/cm^2) erreicht.
- Reaktivität amorphen Kohlenstoffs gegenüber graphitischem Material ist höher;
- Nachweis einer elektrokatalytischen Aktivität von CGO;
- Nachweis von CO im Abgasstrom;
- Bei NiO-Anodenschichten bei hohen Temperaturen: Vergasung des Kohlenstoffs zu CO, Stromdichten bis 160 mA/cm^2 (100mW/cm^2).

Zusammenfassung

- Einsatz einer Salzschmelze als elektrochemischem Mediator;



- Praktische Anwendung: Toleranz des Elektrolyten/Anode gegenüber Verunreinigungen, Querleitfähigkeit der Anodenschicht;
- Absenken der Betriebstemperatur, um Einfluss der Boudouard-Reaktion zu minimieren;
- CGO als Festelektrolyten einsetzen → Betriebstemperatur kann gesenkt werden, CGO elektrokatalytisch aktiv.



Vielen Dank für Ihr Interesse!