Beitrag zur Brenngaserzeugung mittels Dampfreformierung von Heizöl EL schwefelarm für die Nutzung in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Ing.**

Roland Wruck

aus Bochum

Berichter: Univ.-Prof. (em.) Dr.-Ing. Heinrich Köhne
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Herbert Pfeifer

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 2010

Berichte aus der Verbrennungstechnik

Band 32

Roland Wruck

Beitrag zur Brenngaserzeugung mittels Dampfreformierung von Heizöl EL schwefelarm für die Nutzung in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen

Shaker Verlag
Aachen 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2010)

Copyright Shaker Verlag 2010
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9349-9
ISSN 1430-9629

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Projektingenieur an der Oel-Waerme-Institut gGmbH (OWI) im Rahmen der Bearbeitung des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWI) geförderten Projekts MÖWE ("Entwicklung eines DaMpfreformers auf Basis von HeizÖl EL zur dezentralen WasserstoffErzeugung und Systemerprobung an einem stationären PEM-Brennstoffzellensystem“).

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Heinrich Köhne für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit danken.

Frau Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel und Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Pfeifer danke ich für die Übernahme der Korreferate und das Interesse an dieser Arbeit.

Den Kollegen am Oel-Waerme-Institut danke ich dafür, dass dort eine konstruktive Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft herrscht, die nicht selbstverständlich ist; den Kollegen, Diplomarbeitern und HiWis, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, sei besonders gedankt.

Nicht weniger wichtig für mich war die gute Zusammenarbeit mit den Industriepartnern innerhalb des Projekts. Namentlich möchte Herrn Dr. Matthias Duisberg und Herrn Sascha Tölle von der Firma Umicore, Herrn Martin Brenner von der Firma Behr und Herrn Frank Beckmann von der Firma Inhouse Engineering für die Unterstützung und die konstruktiven Gespräche danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Klaus Lucka danke ich ebenfalls für die Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit sowie für die zahlreichen, nicht nur fachlich förderlichen Diskussionen.

Meinen Eltern, die mir diesen Weg erst eröffnet haben, gilt mein herzlicher Dank. Zum Abschluss möchte ich meiner Frau Susanne dafür danken, dass sie die Entscheidung zur Promotion mit getragen hat. Danke für die Geduld, den Rückhalt und die Unterstützung, die ich immer von Dir bekommen habe.

Aachen, September 2009 Roland Wruck

Kurzzusammenfassung

Zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases aus kohlenwasserstoffhaltigen Ausgangsstoffen können verschiedene Verfahren genutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Ansatz der Dampfreformierung von Heizöl EL schwefelarm betrachtet. Die Dampfreformierung bietet im Vergleich zu anderen Reformierungsverfahren den höchsten Wasserstoffanteil im Produktgas. Dies ist insbesondere für den Einsatz in Brennstoffzellenanwendungen von Bedeutung, da hierdurch ein hoher Brennstoffumsatz in der Brennstoffzelle ermöglicht wird und somit hohe Systemwirkungsgrade erreicht werden können. Allerdings ist die Reaktion endotherm, so dass bei einer kontinuierlichen Prozessführung stetig Wärme zugeführt werden muss.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Reaktorkonzept eines katalytisch beschichteten Plattenwärmeübertragers untersucht, in dem die endotherme Dampfreformierung und eine exotherme Verbrennungsreaktion direkt thermisch gekoppelt sind. Zur Auswahl von geeigneten Katalysatoren sowohl für die katalytische Verbrennung als auch für die Dampfreformierung von Heizöl EL schwefelarm wurde ein Katalysatorscreening durchgeführt. Anschließend erfolgte die Umsetzung im beschichteten Plattenwärmeübertrager. Die Ergebnisse zeigen, dass der aufgebaute Reaktor im gesamten Leistungsbereich von 4 kW bis 10 kW thermischer Brennstoffleistung für den Einsatz in einem Brennstoffzellensystem geeignet ist.
Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Integration des Reaktors in ein Brennstoffzellensystem auf Basis einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle. Zunächst wurde eine geeignete Systemverschaltung mit Hilfe von Simulationsrechungen ermittelt. Anhand dieser Verschaltung wurde eine Brenngaserzeugereinheit mit realen peripheren Systemkomponenten aufgebaut und in Betrieb genommen. Zudem wurde eine geeignete Regelungsstrategie entwickelt, die unter anderem den Systemstart, den Betrieb und einen Regenerationsbetrieb des Reformers berücksichtigt. Diese konnte während der Versuche verifiziert werden. Allerdings zeigen die Versuchsergebnisse auch, dass die Brenngaserzeugereinheit nur bei reduzierter Leistung für den Betrieb mit einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle geeignet ist. Diese Einschränkungen lassen sich aber eindeutig auf periphere Komponenten des Systems zurückführen.
Die dargestellten Untersuchungen wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWI) geförderten Projekts MÖWE ("Entwicklung eines DaMpfreformers auf Basis von HeizÖl EL zur dezentralen WasserstoffErzeugung und Systemerprobung an einem stationären PEM-Brennstoffzellensystem“; Förderkennzeichen: 0327724) durchgeführt.

Abstract

There are several options to convert a liquid hydrocarbon fuel into a hydrogen rich gas. To operate the process continuously the reforming is most promising. The scope of this work is on steam reforming of gasoil. Steam reforming has compared to other reforming processes the highest hydrogen yield within the product. Concerning the integration into a fuel cell system this offers the possibility for high hydrogen conversion within the fuel cell, and according to that high system efficiency can be achieved. On the other hand steam reforming is an endothermic reaction, which means that it is necessary to supply the reaction with its required energy.

This can be achieved by using a catalytically coated plate heat exchanger. Within the reactor the endothermic steam reforming reaction and an exothermic combustion are thermally coupled. The first part of this work scopes on the development of the catalytically coated plate heat exchanger. Therefore, screenings of different catalysts for the steam reforming as well as for the catalytic combustion of gasoil are presented. After the identification of well performing catalysts the reforming reactor was build up. The experimental results show that the performance of the reactor within the power range of 4 kW_{th} up to 10 kW_{th} is acceptable for the integration into a fuel cell system, which will be operated in the power range of 1 kW_{el} to 4 kW_{el}.

As a first step for the integration of the reactor into a fuel cell system using a low temperature PEM fuel cell, some system simulations has been done to identify a system design. As the main part of the total fuel cell system the fuel processor has been build up using real balance of plant components. A control strategy was developed including system start up, steady state operation and a regeneration mode for the reformer. During the experiments this control strategy could be verified. As a constraint the results also showed a restriction on the maximum power level for operation of the fuel processor together with a low temperature PEM fuel cell, due to some balance of plant components.

The presented results are part of a research and development project funded by the German Federal Ministry of Economics and Technology (BMWI Ref.-Nr.: 0327724) – Project MÖWE.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung ... 1

2 Stand der Technik ... 4

2.1 Grundlagen der Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen ... 4

2.1.1 Flüssige Brenn- und Kraftstoffe für die Reformierung ... 4
2.1.2 Brennstoffverdampfung und Gemischbildung ... 7
2.1.3 Dampfreformierung ... 7
2.1.4 Partielle Oxidation ... 8
2.1.5 Mischformen und Autotherme Reformierung ... 9
2.1.6 Degradation und Regeneration ... 10

2.2 Technische Umsetzung der Dampfreformierung ... 13

2.2.1 Reformer mit zentraler Befeuerung ... 16
2.2.2 Rohr-/ Rohrbündelreaktoren ... 17
2.2.3 Beschichtete Plattenwärmeübertrager ... 19

2.3 Brennstoffzellensysteme ... 23

2.3.1 Brennstoffzelle ... 25
2.3.2 Prozessgasaufbereitung ... 28
2.3.3 Restgasverbrennung ... 32
2.3.4 Wärmeintegration und Systementwicklung ... 33

2.4 Anforderungen und technische Umsetzung von Brennstoffzellensystemen ... 34

3 Entwicklung eines Dampfreformierungsreaktors ... 40

3.1 Katalysatorscreening für die Dampfreformierung ... 41

3.1.1 Versuchsaufbau ... 42
3.1.2 Versuchsdurchführung und -auswertung ... 44
3.1.3 Ergebnisse ... 46
3.1.4 Zusammenfassung ... 52

3.2 Untersuchungen zur katalytischen Verbrennung ... 53

3.2.1 Versuchsaufbau ... 53
3.2.2 Versuchsdurchführung und -auswertung ... 55
3.2.3 Ergebnisse ... 56
3.2.4 Zusammenfassung ... 61

3.3 Untersuchungen zur Dampfreformierung im beschichteten Plattenwärmeübertrager 61

3.3.1 Versuchsaufbau ... 63
3.3.2 Versuchsdurchführung und -auswertung ... 64
3.3.3 Ergebnisse ... 65
3.3.4 Zusammenfassung ... 76

4 Integration des Dampfreformierungsreaktors in ein Brennstoffzellensystem 77

4.1 Simulationsrechnungen zur Entwicklung einer Gesamtsystemverschaltung 77

4.1.1 Vorabuntersuchungen zur Prozessanalyse der Synthesegaserzeugung 78

4.1.2 Wärmeintegrationsanalyse und stationäre Simulation des Dampfreformersystems 84

4.1.3 Maßnahmen zur Schließung der Wasserbilanz 87

4.2 Periphere Systemkomponenten und Konzept der Regelungsstrategie 90

4.3 Experimentelle Untersuchungen zur Prozessgasaufbereitung 95

4.4 Experimentelle Untersuchungen zum Betriebsverhalten des Gaserzeugersystems . 98

4.5 Zusammenfassung 101

5 Zusammenfassung und Ausblick 103

6 Literaturverzeichnis 107

A Anhang A-1

A.1 Symbolverzeichnis A-1

A.2 Begriffsdefinition A-6

A.3 Stoffdaten idealisierter und realer Brennstoffe A-7

A.4 Verwendete Messtechnik A-7

A.5 Ermittlung der Schadstofffrachten A-10

A.6 Ermittlung der trockenen Kohlenwasserstoffkonzentration A-10

A.7 Abbildungen A-13