

**Ein Beitrag zur Entwicklung eines mobilen PEM-Brennstoffzellensystems
auf Basis der Dampfreformierung von Diesel**

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.**

Philip Engelhardt

aus Essen

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: 09. Januar 2015

Berichte aus der Verbrennungstechnik

Band 36

Philip Engelhardt

**Ein Beitrag zur Entwicklung eines mobilen
PEM-Brennstoffzellensystems auf Basis der
Dampfreformierung von Diesel**

Shaker Verlag
Aachen 2015

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, 2015)

Copyright Shaker Verlag 2015

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3750-0

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

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Entwicklung eines modularen dieselbasierten PEM-Brennstoffzellensystems für die mobile Stromerzeugung im Camping- und Yacht-Marktsegment dar.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Brenngaserzeugersystem hinsichtlich seiner Dauerstabilität untersucht und in zwei Schritten für den mobilen Einsatz optimiert. Im Rahmen der Untersuchungen zur Dauerstabilität mit einem schwefelhaltigen Dieseleratzbrennstoff konnte das Vorliegen von höheren Kohlenwasserstoffen im Reformat nicht vollständig ausgeschlossen, aber die Kohlenwasserstoffkonzentration durch eine geeignete Regenerationsstrategie minimiert werden. Für den Brenngaserzeuger wurde ein Packagingkonzept erstellt und schrittweise weiterentwickelt. Die zweite Entwicklungsstufe des Brenngaserzeugers wies eine Baugröße von 120 l inklusive Gasfeinreinigung auf. Durch das kompakte Packaging und durch den Einsatz multifunktionaler Reaktoren als Startbrenner konnte die Startzeit des Brenngaserzeugers auf etwa 30 Minuten reduziert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden auf Basis eines reformergeführten Regelungskonzepts Untersuchungen des Brenngaserzeugersystems im gekoppelten Betrieb mit Brennstoffzellen des Typs LT-PEM und HT-PEM durchgeführt. Dazu wurden mit Hilfe eines stationären Systemmodells in Matlab/Simulink® Betriebsparameter für den Gesamtsystembetrieb ermittelt. Im Anschluss wurde der gekoppelte Betrieb aus Brenngaserzeuger und LT-PEM-Brennstoffzelle zunächst mit annähernd schwefelfreiem Dieseleratzbrennstoff und danach mit logistischem Diesel untersucht. Unter Verwendung von logistischem Diesel war ein deutlich schnellerer Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration im Reformat zu beobachten, der mit einem schnelleren Abfall der Zellspannung einherging. Mit einem 79-Zellen-Stack des Typs LT-PEM wurde bei Einsatz von annähernd schwefelfreiem Dieseleratzbrennstoff eine elektrische Leistung von 2,56 kW und damit ein elektrischer Bruttowirkungsgrad von 26,6 % erreicht. Nachfolgende Untersuchungen mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle zeigten beim Betrieb mit logistischem Diesel trotz steigender Kohlenwasserstoffkonzentration im Reformat keinen Abfall der mittleren Zellspannung.

Im Rahmen abschließender Systembetrachtungen erfolgte eine Abschätzung des Leistungsbedarfs der parasitären elektrischen Verbraucher für den Startfall sowie für den Stationärbetrieb bei einer Reformerleistung zwischen 2 kW und 10 kW. Ferner wurden Konzepte zur Umsetzung von Anodenabgas entwickelt und untersucht. Für die Rückführung von Reformat zum Hauptbrenner im Standby-Zustand der Brennstoffzelle wurden geeignete Betriebsparameter ermittelt. Eine Bewertung von Zielgrößen für ein späteres Produkt zeigt den Beitrag dieser Arbeit insbesondere für die Zielgrößen *Startzeit*, *Wirkungsgrad* und *Leistung* auf. Die Bewertung verdeutlicht gleichzeitig das Entwicklungspotenzial, das in einer Bedarfsreduzierung der parasitären elektrischen Verbraucher liegt.

Die dargestellten Untersuchungen wurden im Rahmen der vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) geförderten Projekte *MÖWE II* (Förderkennzeichen 0327724E) und *MÖWE III* (Förderkennzeichen 03ET2052A) durchgeführt.

Abstract

Within the scope of this thesis, a contribution towards the development of a modular diesel-based PEM fuel cell system for mobile power generation in the camping and yacht market segment was carried out.

In the first part of the thesis, the fuel processor was studied with regards to its durability and was developed further for the mobile target application in two optimization steps. During the durability testing carried out with a sulfur-containing diesel surrogate, residual hydrocarbons in the reformat gas could not be completely eliminated, but hydrocarbon concentration could be minimized by means of reformer catalyst regeneration. For the fuel processor, a packaging concept was derived and successively developed further. In the second stage of development, the fuel processor showed a volume of 120 l including gas clean-up. Due to the compact packaging and the use of multifunctional reactors as start-up burners, the start-up time of the fuel processor was reduced to approximately 30 minutes.

In the second part of the thesis, investigations of the fuel processor in coupled operation with two different LT-PEM and HT-PEM fuel cells were carried out on the basis of a reformer-managed system control. For that purpose, operational parameters of the fuel cell system were determined in a steady-state Matlab/Simulink® model based on a reference characteristic of the fuel cell. Subsequently, coupled operation of the fuel processor and an LT-PEM fuel cell was investigated using a nearly sulfur-free diesel substitute fuel as well as logistic diesel. For logistic diesel, a significantly faster increase in the reformat hydrocarbon concentration was observed than for the nearly sulfur-free diesel surrogate, resulting in a more rapid decrease in cell voltage. With a 79-cell LT-PEM stack, an electrical output of 2.56 kW at a gross efficiency of 26.6 % was achieved using the diesel surrogate. Subsequent investigations of a HT-PEM fuel cell exhibited no decrease in cell voltage in spite of an increasing reformat hydrocarbon concentration for logistic diesel operation.

For a concluding system analysis, the parasitic power load was estimated during system start-up as well as steady-state operation between 2 kW and 10 kW. Furthermore, concepts for anode off-gas conversion were developed and investigated. Suitable operating parameters for reformat recycling to the main burner during fuel cell stand-by were determined. An assessment of command variables for a future product demonstrates the contribution of this thesis, particularly regarding *start-up time*, *efficiency*, and *power output*. At the same time, the assessment shows the potential for development by means of a reduction of the parasitic power load.

The specified investigations were carried out within the scope of the research projects *MÖWE II* (Ref.-No. 0327724E) and *MÖWE III* (Ref.-No. 03ET2052A), funded by the German Ministry of Economics and Technology (BMWi).

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Projektingenieur an der Oel-Waerme-Institut GmbH (OWI) im Rahmen der Bearbeitung der Verbundprojekte *MÖWE II* und *MÖWE III*, die vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) gefördert und vom Projektträger Jülich (PTJ) betreut wurden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Heinrich Köhne für die Förderung und Betreuung dieser Arbeit.

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

Herrn Dr.-Ing. Klaus Lucka danke ich für seine Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit sowie für die motivierenden und nicht nur fachlich förderlichen Gespräche.

Besonders wichtig war für mich die gute Zusammenarbeit mit den Industriepartnern innerhalb der Verbundprojekte. Insbesondere möchte ich Herrn Frank Beckmann von der Firma Inhouse Engineering und Herrn Martin Brenner von der Firma Mahle für die Unterstützung und die konstruktiven Gespräche danken.

Bei meinen Kollegen am OWI möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken; ein besonderer Dank gilt den Diplomarbeitern und HiWis, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meiner Familie für die jahrelange Förderung und Unterstützung aussprechen.

Aachen, Januar 2015

Philip Engelhardt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Grundlagen der Brenngaserzeugung	5
2.1.1	Diesel als Energieträger für mobile Brennstoffzellensysteme	5
2.1.2	Verfahren zur Brenngaserzeugung	8
2.1.3	Reaktorkonzepte	11
2.2	Grundlagen der Brennstoffzellen	12
2.2.1	Funktionsprinzip von Brennstoffzellen	12
2.2.2	Brennstoffzellen des Typs LT-PEM und HT-PEM	15
2.2.3	Prozessgasaufbereitung	17
2.3	Stationäre und mobile Brennstoffzellensysteme in der Leistungsklasse bis 5 kW _{el}	17
2.4	Zentrale Herausforderungen	23
2.4.1	Degradation des Reformers	23
2.4.2	Degradation der Brennstoffzelle	24
2.4.3	Systemintegration	25
2.4.4	Vorgehensweise	26
3	Optimierung eines Brenngaserzeugers für flüssige Brennstoffe	27
3.1	Konzeption eines Brenngaserzeugers für ein modulares Brennstoffzellensystem	27
3.2	Untersuchungen zur Dauerstabilität eines mikrostrukturierten Dampfreformers	29
3.2.1	Auslegung und Versuchsaufbau	29
3.2.2	Versuchsdurchführung	31
3.2.3	Ergebnisse	32
3.2.4	Schlussfolgerung	36
3.3	Konzeption und Betrieb eines Brenngaserzeugers mit Gasfeinreinigung	37
3.3.1	Auslegung und Versuchsaufbau	37
3.3.2	Versuchsdurchführung	40
3.3.3	Ergebnisse	41
3.3.4	Schlussfolgerung	45
3.4	Konzeption und Betrieb eines kompakten Brenngaserzeugers für mobile Anwendungen	46
3.4.1	Auslegung und Versuchsaufbau	46
3.4.2	Versuchsdurchführung	49
3.4.3	Ergebnisse	50
3.4.4	Schlussfolgerung	55
3.5	Bewertung der Entwicklungsschritte	55

4	Entwicklung eines PEM-Brennstoffzellensystems	57
4.1	Betriebsparameter und Regelungskonzept	57
4.1.1	Rechnerische Ermittlung der Betriebsparameter für das Gesamtsystem	57
4.1.2	Regelungskonzept	60
4.2	Untersuchung eines LT-PEM-Brennstoffzellensystems mit Dieseleratzbrennstoff	63
4.2.1	Auslegung und Versuchsaufbau	63
4.2.2	Versuchsdurchführung	65
4.2.3	Ergebnisse	67
4.2.4	Schlussfolgerung	83
4.3	Untersuchung eines LT-PEM-Brennstoffzellensystems mit logistischem Diesel	84
4.3.1	Auslegung und Versuchsaufbau	84
4.3.2	Versuchsdurchführung	85
4.3.3	Ergebnisse	86
4.3.4	Schlussfolgerung	89
4.4	Untersuchung eines HT-PEM-Brennstoffzellensystems mit logistischem Diesel	90
4.4.1	Auslegung und Versuchsaufbau	90
4.4.2	Versuchsdurchführung	90
4.4.3	Ergebnisse	90
4.4.4	Schlussfolgerung	92
4.5	Abschließende Systembetrachtungen	93
4.5.1	Leistungsbedarf der parasitären elektrischen Verbraucher	93
4.5.2	Restgasumsetzung und Reformatrückführung	96
4.5.3	Erreichungsgrad der Zielgrößen	98
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	103
	Abbildungsverzeichnis	117
	Tabellenverzeichnis	121
	Symbolverzeichnis	123
A	Anhang	129
A.1	Definitionen	129
A.2	Stoffdaten	129
A.3	Fehlerbetrachtung	130
A.3.1	Dosierelemente	130
A.3.2	Messtechnik	135
A.4	Kondensatanalyse	137
A.5	Untersuchungen zur Reformat- und Anodenabgasumsetzung	140
A.5.1	Untersuchungen eines katalytischen Zweitbrenners	140
A.5.2	Untersuchungen zur Reformatrückführung zum Hauptbrenner	144
A.6	Ergänzende Abbildungen zu den Kapiteln 3 und 4	151
A.7	Ergänzende Tabellen	160