Entwicklung eines BtL-Dampfreformers mit Metallmembran in Kombination mit einer PEM-Brennstoffzelle für den APU-Einsatz in Nutzfahrzeugen

300 ZN

Die katalytische Dampfreformierung von GtL-Kraftstoff (Gas to Liquid) zu einem wasserstoffreichen Reformatgas konnte erfolgreich umgesetzt werden und wurde anstelle des ursprünglich vorgesehenen Kraftstoffs BTL (Biomass to Liquid) eingesetzt, da dieser bis heute nicht kommerziell zu erhalten ist. Die beiden Kraftstoffe unterscheiden sich nach Herstellerangaben nur durch den Ursprungsrohstoff, sind in der Zusammensetzung jedoch identisch. Der GtL-Betrieb erfolgte sowohl mit der Reformer-Brenner-Einheit des Vorgängerprojektes als auch mit vier weiteren Reformer-Brenner-Vergleichssystemen, die mit Katalysatoren verschiedener Hersteller beschichtet wurden. Basierend auf einem Vergleich von Umsatz- und Kohlenstoffabscheidungsraten wurde ein System der Süd-Chemie AG ausgewählt, das in einem späteren Schritt mit der Membraneinheit zu einem Membranreformer gekoppelt wurde.

Die Palladiummembranen wurden mit zwei unterschiedlichen Membranstrukturen und zwei verschiedenen keramischen Zwischenschichten (Yttrium stabilisiertes ZrO₂, kurz: YSZ sowie TiO₂) hergestellt. Die Zwischenschichten wurden auf hohe Stickstoffpermeanzen und kleine maximale Porendurchmesser optimiert. Insgesamt konnten im Projektverlauf 10 Palladiummembranen durch ein optimiertes und der Rohrgeometrie angepasstes "electroless plating"-Verfahren gefertigt und getestet werden. Die Rostbeständigkeit der metallischen Stützstruktur und die Stabilität der keramischen Zwischenschicht stellen jedoch noch ein Problem dar

Die thermozyklische Belastbarkeit der keramischen Zwischenschicht wurde durch Zyklen mit langsamer und schneller Aufheizgeschwindigkeit bis 700 °C getestet. Die YSZ-Zwischenschicht ist thermisch stabil und zeigt Abweichungen der N2-Permeanzen von weniger als 10 %. Die TiO2-Zwischenschicht ist thermisch instabil, mit jedem thermischen Zyklus nimmt die N2-Permeanz ab. Die resultierenden Membranen wurden erfolgreich bis zu einem Druck von 8 bar und Temperaturen bis 800 °C getestet. Auf beiden Zwischenschichten konnten zusammenhängende dichte Pd-Schichten erzeugt werden. Auf der porösen YSZ-Schicht bildete sich eine sehr raue Pd-Schicht. Auf der glatten TiO2-Schicht wurde die Bildung einer weniger porösen Pd-Schicht beobachtet. Die in diesem Vorhaben hergestellten Membranen weisen gegenüber den Membranen des Vorgängerprojektes deutlich verbesserte Eigenschaften auf. So konnte die H2/N2-Permselektivität von Werten zwischen 20 und 40 auf Werte zwischen 100 und 400 verbessert werden. In einem Fall wurden Permselektivitäten bis 1600 erreicht.

Für den Membranreformer wurde in diesem Vorhaben ein neues Konstruktionskonzept erstellt und umgesetzt, welches während des Vorhabens experimentell untersucht und iterativ weiterentwickelt wurde. Außerdem sind die für ein Membranreformersystem notwendigen peripheren Systeme entwickelt, integriert und untersucht worden. Für die Eduktkonditionierung wurden drei rauchgasbetriebene Verdampfer, ein Überhitzer-Mischer-System sowie eine Verdampfer-Überhitzer-Mischer-Kombination untersucht. Auch ein Retentatrückführungssystem wurde realisiert. Dafür wurden drei Hochtemperatur-Drosseln gefertigt und erprobt. Darüber hinaus erfolgte die thermische Integration eines Sweepgassystems, das zusammen mit dem Membranreformer betrieben wurde.

Weiterhin wurden Simulationen von Membranreformersystemen mit PEM-Brennstoffzelle für unterschiedliche Szenarien durchgeführt. Sie zeigen ein hohes Potential für den elektrischen Wirkungsgrad von Reformer/Brennstoffzellensystemen. Im Projektverlauf wurden zwei Reformer-Brenner-Einheiten mit zwei Membraneinheiten jeweils zu einem Membranreformersystem gekoppelt und erfolgreich mit GtL-Kraftstoff betrieben und untersucht. Das dabei erzeugte wasserstoffreiche Brenngas bleibt wegen der nicht zufrieden stellenden Selektivität der Membranschicht hinter den für eine Kopplung mit einer NT-PEM-Brennstoffzelle nötigen Reinheitsanforderungen zurück. Die Kopplung mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle ist dagegen möglich. Die Wasserstoffausbeute war jedoch wegen der noch zu dicken Pd-Schicht geringer als angestrebt. Deshalb sind weitere Optimierungen des Membranreformers und der Betriebsbedingungen notwendig. Dadurch wird sich eine Kommerzialisierung eines avisierten Membranreformersystems mit PEM-Brennstoffzelle verzögern.

Bearbeitet wurde das Forschungsthema vom 12/08 bis 09/11 am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik gGmbH (Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg, Tel.: 0203/7598-2) unter der Leitung von Dipl.-Ing. H. Beyer (Leiter der Forschungsstelle, Prof. Dr. rer. nat. A. Heinzel), der Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, RWTH Aachen, (Turmstraße 46, 52056 Aachen, Tel.: 0241/80-95470) unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing.T. Melin (gleichzeitig auch Leiter der Forschungsstelle), der Dechema e.V., Karl-Winnacker-Institut (Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main, Tel.: 069/7564-0) unter der Leitung von Prof. Dr. R. Dittmeyer (Leiter der Forschungsstelle, Prof. Dr. K. Wagemann) und dem Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Mikroverfahrenstechnik (Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Tel.: 07247/82-3114) unter der Leitung von Prof. Dr. R. Dittmeyer (Leiter der Forschungsstelle Dr. K. Schubert).

--> TIB

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages Das IGF-Vorhaben Nr. 300 ZN der Forschungsvereinigung DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.