

Diss. ETH No. 16865

Kinetic Studies of the Autothermal Gasoline Reforming for Hydrogen Production for Fuel Cell Applications

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

MARCELLO BOSCO

Dipl. Chem.-Ing. ETH
born 09.09.1974
citizen of Switzerland, Eptingen BL

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun (ETH Zurich), examiner
Prof. Dr. J. W. Stark (ETH Zurich), co-examiner
Dr. F. Vogel (Paul Scherrer Institut), co-examiner

Zurich 2006

Abstract

Hydrogen is the fuel of choice for polymer electrolyte fuel cells. For mobile applications of hydrogen, there are still some open issues such as the missing fuel infrastructure. This makes on-board fuel processors with liquid fuels attractive for producing hydrogen for fuel cell vehicles. To control a fuel processor, a simple yet accurate kinetic model is necessary. To this aim, a new experimental reactor with a laminar flow field similar to the one in a monolith channel was developed. The catalyst was coated as a thin layer onto a metal plate. The true surface temperature of the catalyst along the reactor was measured through a quartz window without affecting the flow in the reactor using IR thermography. A small stream of gas can be withdrawn with a moveable capillary in order to measure the concentration profile in the reactor.

Two- and three-dimensional fluid dynamic modeling of the channel reactor was performed to check the velocity field in the channel for different operating conditions. The parabolic inlet flow profile was maintained along the reactor channel.

The measured temperature profiles were nearly isothermal such that the applied one-dimensional two phase reactor model for kinetic modeling could be assumed isothermal. The measured concentration profiles for methane and gasoline reforming reactions were used to compare different kinetic models for the steam reforming of methane, the water-gas shift reaction, the methanation reaction, the partial oxidation of methane and the steam reforming of gasoline. It was found that Langmuir-Hinshelwood type kinetics derived from elementary kinetics were the only one able to predict the measured concentration profiles correctly. For the oxidation reactions a film diffusion limitation was found. For the other reactions studied, the obtained activation energies were comparable to the ones in the published literature for nickel-based catalysts.

Zusammenfassung

Die erste Wahl für die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle ist Wasserstoff. Für mobile Anwendungen von Wasserstoff gibt es immer noch ungelöste Probleme, beispielsweise die fehlende Infrastruktur zum Tanken. Das macht die on-board Reformierung mit flüssigen Kraftstoffen interessant, um Wasserstoff für Brennstoffzellenfahrzeuge herzustellen. Um einen Benzinreformer zu regeln, braucht man ein einfaches aber hinreichend genaues kinetisches Modell der Benzinreformierung. Aus diesem Grund wurde ein neuer Experimentalreaktor gebaut mit einem laminaren Flussfeld ähnlich dem Flussfeld in einem Monolith-Kanal. Der Katalysator wurde in einer dünnen Schicht auf eine Metallplatte aufgetragen. Die effektive Oberflächentemperatur des Katalysators entlang des Reaktors wurde mittels einer Infrarotkamera durch ein Quarzglasfenster gemessen, ohne die Strömung im Reaktor zu beeinflussen. Eine kleine Gasmenge kann mit einer beweglichen Kapillare entnommen werden, um das Konzentrationsprofil im Reaktor während der Reaktion zu messen.

Um das Flussfeld im Kanal für verschiedene Betriebsbedingungen zu überprüfen, wurden zwei- und dreidimensionale fluiddynamische Modellierungen des Kanalreaktors durchgeführt. Das parabolische Eintrittsprofil wurde entlang des Reaktorkanals beibehalten. Die gemessenen Temperaturprofile waren nahezu isotherm. Das bedeutete, dass das verwendete eindimensionale Zweiphasen-Reaktormodell für die kinetische Modellierung als isotherm angenommen werden konnte.

Die gemessenen Konzentrationsprofile der Methan- und Benzinreformierungsreaktionen wurden benutzt, um verschiedene kinetische Modelle für Steam-Reforming von Methan, die Wasser-Gas Shift-Reaktion, die Methanierungsreaktion, partielle Oxidation von Methan und Steam-Reforming von Benzin zu testen. Dabei stellte sich heraus, dass die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik, welche aus der elementaren Kinetik abgeleitet wurde, die einzige war, welche die gemessenen Konzentrationsprofile

voraussagen konnte. Für die Oxidationsreaktion wurde eine Filmdiffusionslimitierung gefunden. Für die übrigen untersuchten Reaktionen waren die aufgrund des Modells berechneten Aktivierungsenergien vergleichbar mit denjenigen in der Literatur für Nickel-Katalysatoren.