

Reformierung von Kohlenwasserstoffen zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen

Dr.-Ing. Peter Hübner
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstr. 2, D-79110 Freiburg
Tel.: 07 61/45 88 52 10, Fax: 07 61/45 88 93 20
e-Mail: peter.huebner@ise.fhg.de
Internet: <http://www.h2-ise.de>

Einleitung

Stationär betriebene Brennstoffzellen werden heute und in absehbarer Zukunft am wirtschaftlichsten mit Wasserstoff versorgt, der durch Reformierung kohlenstoffhaltiger Energieträger erzeugt wird. Für die Reformierung bietet sich in erster Linie Erdgas an, da es am einfachsten zu reformieren ist. Falls Erdgas vor Ort nicht verfügbar ist, kann auf die bisher im Heizungsbereich eingesetzten Energieträger Flüssiggas (Propan/Butan) oder Heizöl zurückgegriffen werden. Die Entwicklungsschritte bei der Reformierung flüssiger Brennstoffe (Methanol, Ethanol, Benzin, Diesel), die in der jüngsten Vergangenheit insbesondere für mobile Anwendungen entwickelt wurde, lassen sich sehr gut auch für stationäre Anwendungen nutzen.

Reformerentwicklung

Die Wasserstoffherzeugung mit Hilfe der Reformierung kann prinzipiell auf drei Arten realisiert werden [1], [2]:

- als Dampfreformierung, d.h. katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen in Verbindung mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid,
- durch partielle Oxidation, d.h. einer unterstöchiometrischen Verbrennung,
- sowie mit Hilfe der autothermen Reformierung als Kombination der beiden o.g. Verfahren.

Im Gegensatz zur Dampfreformierung wird bei der partiellen Oxidation und bei der autothermen Reformierung die Reaktionswärme direkt im Reaktionsraum erzeugt und nicht von außen (z.B. durch einen externen Brenner) zugeführt. Dadurch ist eine kompaktere Ausführung der Reaktoren möglich, die dynamische Betriebsweisen und schnelle Lastwechsel erlauben, wie sie bei Kleinst-Blockheizkraftwerken im Hausenergiebereich (1 bis 2 kW elektrische Leistungsabgabe) erforderlich sind.

Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk (BZ-BHKW)

Die Hauptkomponenten eines Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerkes für stationäre Anwendungen sind in Abb. 1 dargestellt. Im ersten Verfahrensschritt, dem Reformierreaktor, wird durch Umsetzung eines Kohlenwasserstoffes mit Wasser und/oder Luft ein wasserstoffreiches Gasmisch erzeugt. Da Kohlenmonoxid im Feedgas von PEM-Brennstoffzellen als Katalysatorgift für die Elektroden wirkt, muss das wasserstoffreiche Reformiergas bis auf wenige ppm von CO befreit werden.

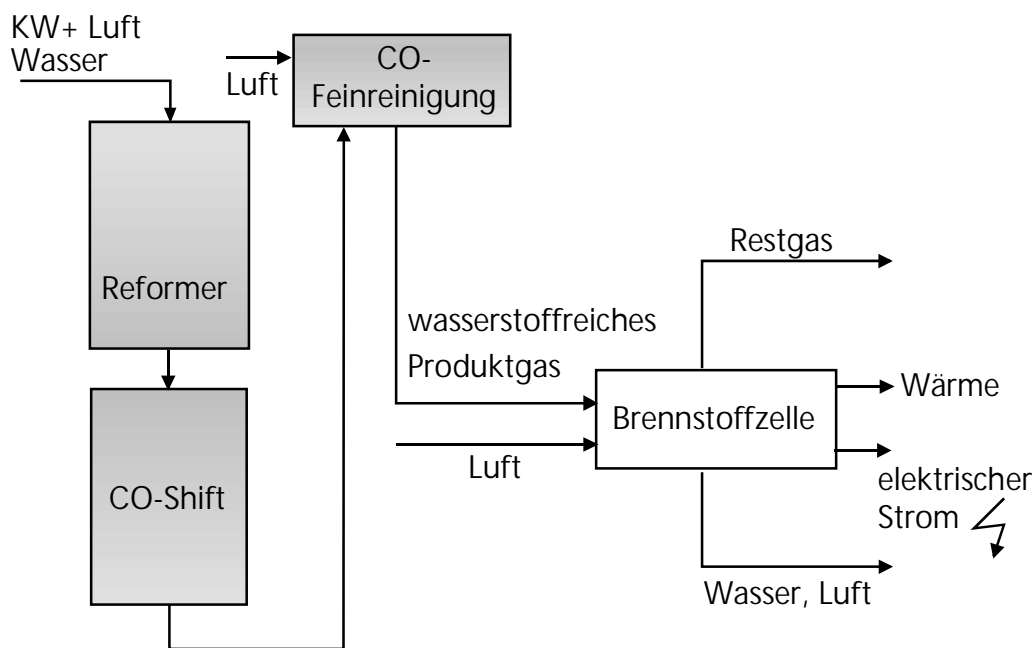


Abb. 1: Vereinfachte Darstellung eines Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerkes (BZ-BHKW).

Dabei wird mit der homogenen Wassergasreaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ in der nachfolgenden Shiftstufe der CO-Gehalt auf etwa 0,5 Vol-% bis 0,8 Vol-% reduziert. Bei der Feinreinigung nach dem Prinzip der selektiven Oxidation wird der restliche CO-Anteil gemäß der Reaktion $\text{CO} + 0,5 \cdot \text{O}_2 \longleftrightarrow \text{CO}_2$ mit 2 bis 4-facher überstöchiometrischer Luftzugabe verbrannt, so dass im Mittel nur etwa 10 ppm bis 100 ppm CO in die Brennstoffzelle gelangt. Damit hat das wasserstoffreiche Gas (Reformat) die für Membranbrennstoffzellen notwendige Qualität.

Das Fraunhofer ISE hat einen Versuchsreformer als Dampfreformer ausgeführt (Abb. 2), da, da bei dieser Verfahrensführung der Wasserstoffanteil im Reformat am höchsten ist (etwa 75 - 80 Vol-%, tr. im Vergleich zu etwa 35 - 38 Vol-% bei der autothermen Reformierung bzw. partiellen Oxidation). Für Weiterentwicklungen wird angenommen, dass Dampfreformer für stationäre Anwendungen das größte Entwicklungspotenzial [3] bieten, wenngleich die Baugröße der Reformereinheit aufgrund der externen Wärmezufuhr zur Zeit deutlich größere Abmessungen als ein autothermes Konzept aufweist.

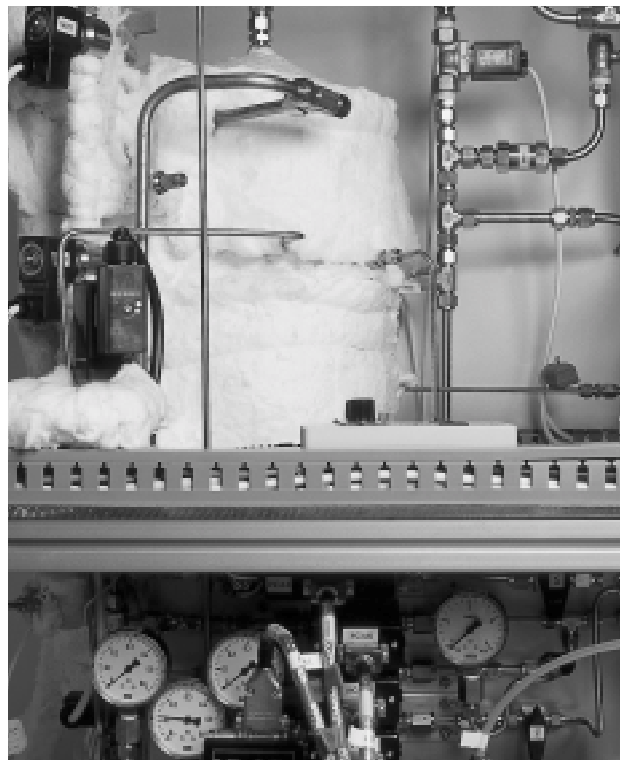


Abb. 2: Erdgasreformereinheit des Fraunhofer ISE für ein BZ-BHKW.

Experimentelle Untersuchungen, bei denen als Betriebsparameter das Dampf/Erdgasverhältnis („steam to carbon ratio“, S/C), der Erdgaseinsatz in den Brenner (mit Bezug auf den Erdgaseinsatz im Reformier als R/B-Verhältnis ausgedrückt) sowie die Luftzugabe zur CO-Feinreinigung variiert wurden, zeigen recht vielversprechende Ergebnisse im dynamischem Betrieb: Bei Variation der Reformierleistung von 30...100% wird mit konstant gehaltenen Betriebsparametern (S/C = 4) die Gaszusammensetzung nach der Shiftstufe nur im Rahmen von +/- 5 % beeinflusst, siehe Abb. 3.

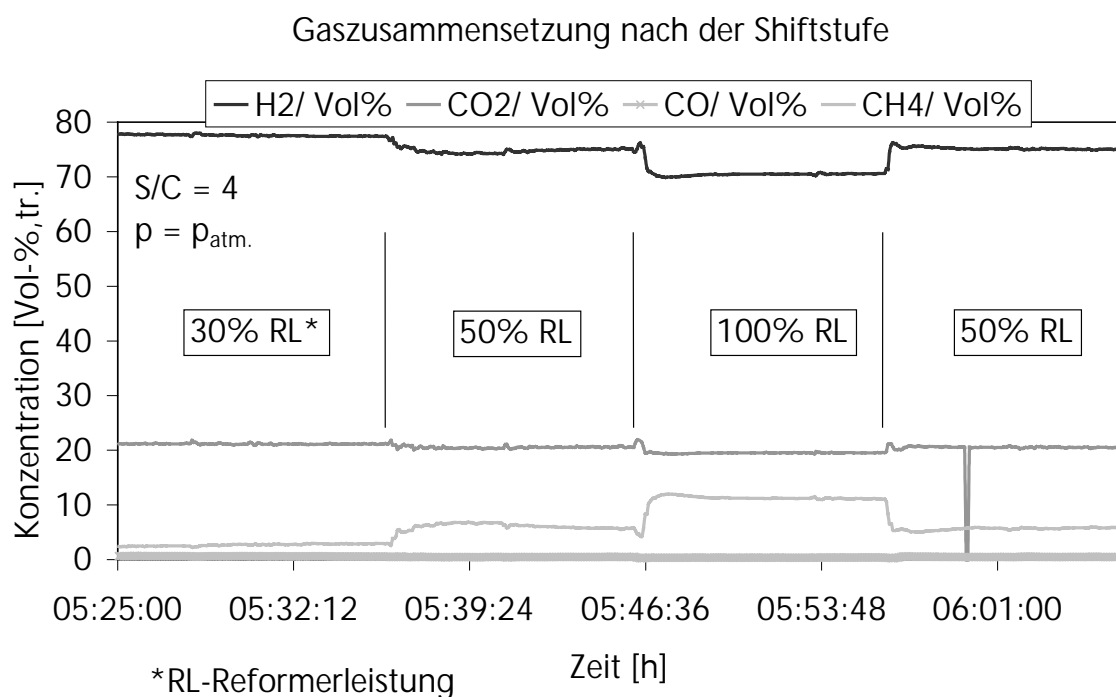


Abb. 3: Gaszusammensetzung nach der Shiftstufe des vom Fraunhofer ISE entwickelten Dampfreformers für ein Brennstoffzellen-BHKW.

Die CO-Konzentration, die maßgeblich von der Temperatur im Reformierreaktor bestimmt wird, steigt bei keinem Lastpunkt über 0,7 Vol-%, tr. an (siehe Abb. 4), so dass in der CO-Feinreinigungsstufe CO bis auf die Nachweisgrenze entfernt wird (Abb. 5).

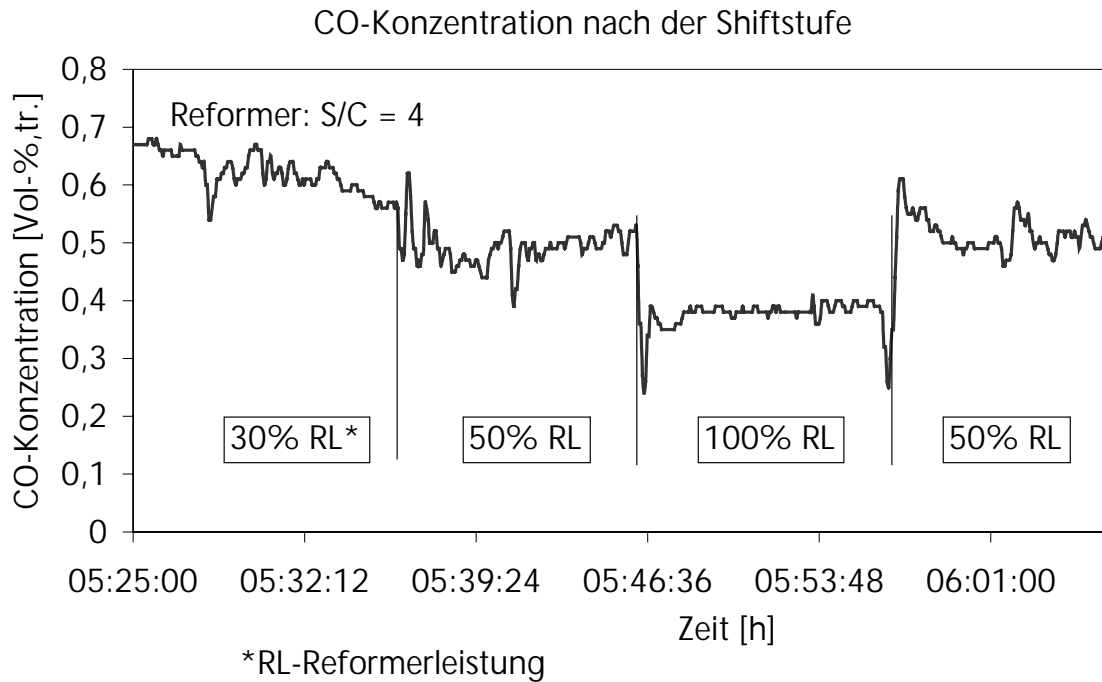


Abb. 4: CO-Gehalt nach der Shiftstufe des vom Fraunhofer ISE entwickelten Dampfreformers für ein Brennstoffzellen-BHKW.

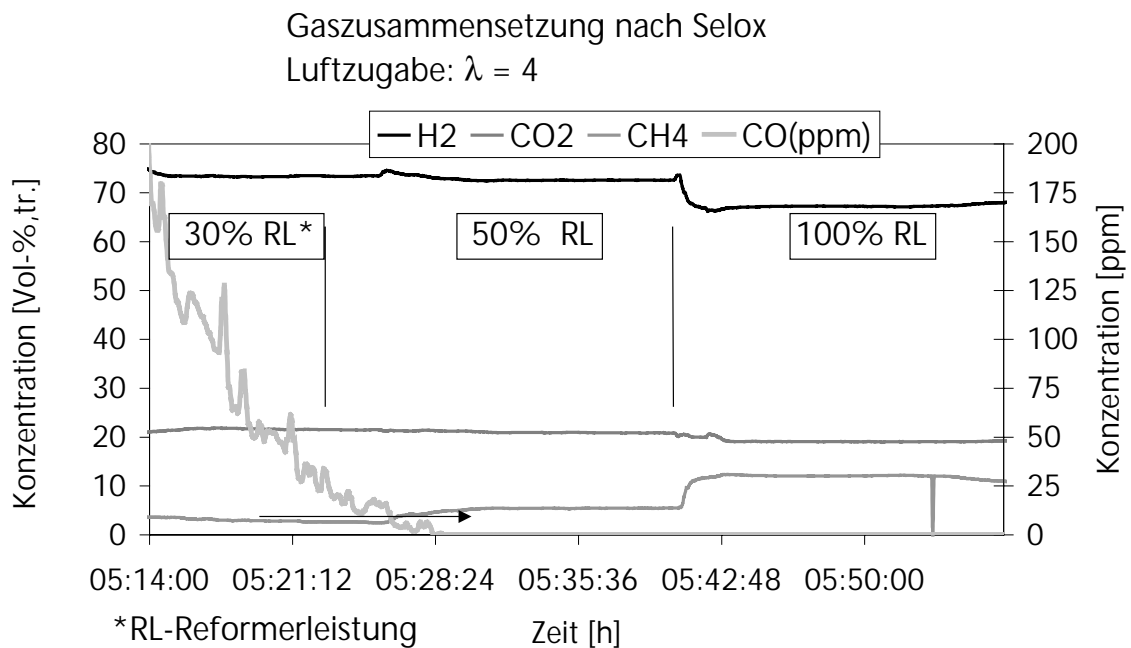


Abb. 5: Gaszusammensetzung (insbesondere: CO-Gehalt in ppm) nach der CO-Feinreinigung.

Autotherme Reformierung

Die Gaszusammensetzung bei unterschiedlichen Katalysatorbelastung eines autothermen Reformers ist in Abb. 6 exemplarisch für die Reformierung von schwefelarmem Superbenzin dargestellt. Die Eingangsleistung (bezogen auf den unteren Heizwert) kann um den Faktor 4 bis 5 variiert werden, ohne dass die Gaszusammensetzung merklich vom thermodynamischen Gleichgewicht abweicht. Das Verfahren lässt sich auch für andere flüssige Kohlenwasserstoffe (Mitteldestillate aus der Raffinerieprozessen, u.a. Diesel, leichtes Heizöl, u.a.) anwenden, solange Verunreinigungen, insbesondere Schwefel entfernt werden. Der Einfluss von Schwefel im Bereich von 10 ppm bis 140 ppm auf den Wirkungsgrad der Umsetzung

$$\eta_{\text{th,H}_2+\text{CO}} = \frac{P_{\text{th.,H}_2+\text{CO}}}{P_{\text{th.,C}_x\text{H}_y}} = \frac{(\dot{n}_{\text{H}_2} + \dot{n}_{\text{CO}}) \cdot H_{\text{U,H}_2}}{\dot{n}_{\text{C}_x\text{H}_y} \cdot H_{\text{U,C}_x\text{H}_y}} \quad (1)$$

ist in Abb. 7 veranschaulicht. Mit weitgehend entschwefeltem Benzin (max. 10 ppm Schwefelgehalt) werden Reformierungs-Wirkungsgrade bis zu 78 % erreicht.

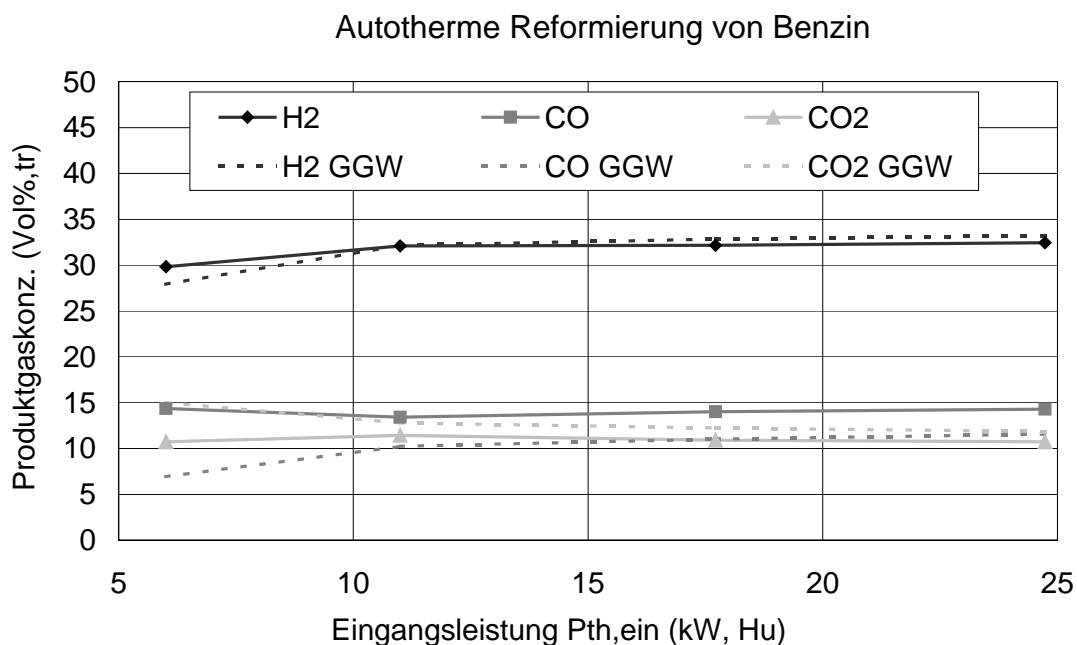


Abb. 6: Gaszusammensetzung bei der autothermen Reformierung von Benzin.

Bei höheren Schwefelanteilen wird der Katalysator bereits nach wenigen Minuten Betriebsdauer irreversibel vergiftet.

Partielle Oxidation

Die Reformierung von höherkettigen Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Diesel bedarf etwas mehr Aufwand als von niederkettigen, da sich die Einsatzstoff nicht rückstandsfrei und ohne zu Cracken verdampfen lassen. Für die Dieselreformierung wurde deswegen ein Konzept mit einer Zweistoffdüse entwickelt, das den Dieselkraftstoff feinverteilt auf den Katalysator aufsprüht. Die Reformierung erfolgt mit unterstöchiometrischer Luftzugabe, also als partielle Oxidation, siehe Abb. 8. Die thermodynamische Gleichgewichtsanteile von Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden mit jeweils etwas mehr als 20 Vol-%, tr. erreicht, allerdings ist das Reaktorvolumen bei gleicher Katalysatorbelastung um etwa 10 Mal größer als bei der autothermen Reformierung. Wesentliche Vorteile des Konzepts sind ein sehr einfacher Aufbau und ein geringer Regelungsaufwand.

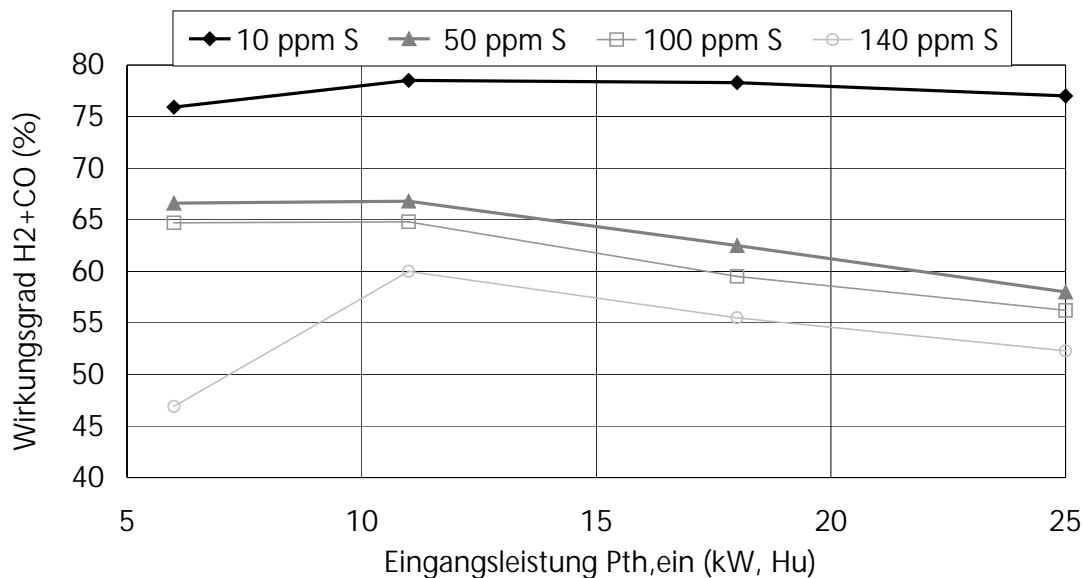


Abb. 7: Gaszusammensetzung bei der autothermen Reformierung von Benzin.

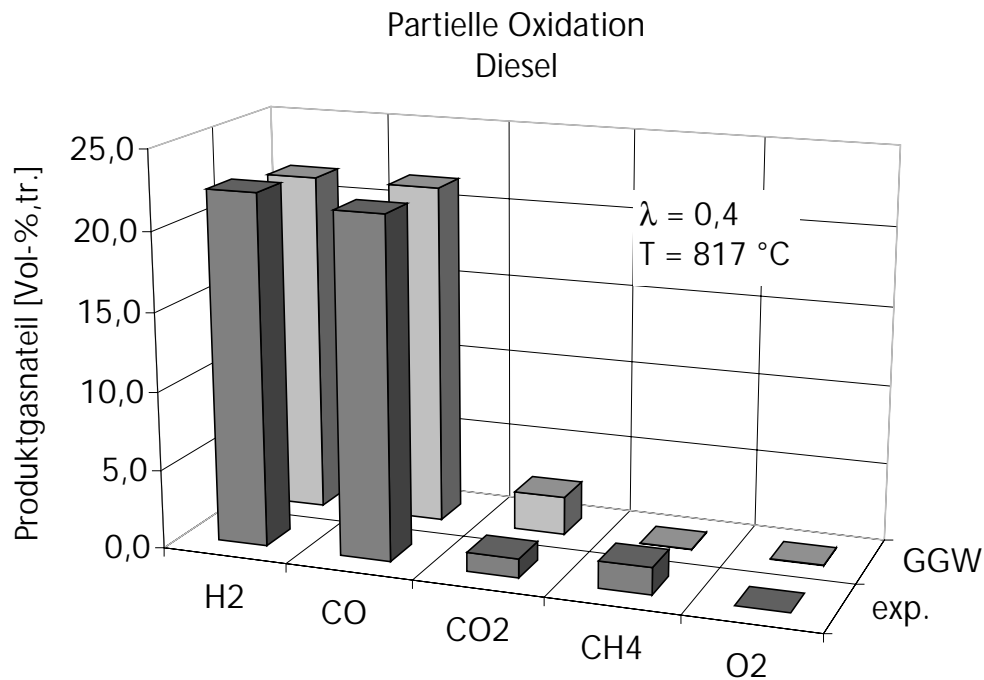


Abb. 8: Gaszusammensetzung bei der partiellen Oxidation von Diesel.

Fazit

Der für Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerke benötigte Wasserstoff lässt sich durch Reformierung (Dampfreformierung, autotherme Reformierung, partielle Oxidation) effizient und damit wirtschaftlich bereitstellen. Da der Wasserstoffanteil bei Dampfreformern am höchsten ist, hat diese Variante für kostengünstige Entwicklungen auf der Brennstoffzellenseite die besten Voraussetzungen, außerdem lässt sich damit der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle am leichtesten maximieren. Autotherme Reformer können im Vergleich zu Dampfreformern kompakter gebaut werden, und insbesondere bei der Reformierung flüssiger Brennstoffe ist dieses Verfahren (ohne externen Brenner) von Vorteil. Da Schwefelverunreinigungen die Umsetzung maßgeblich verschlechtern, ist der Einsatz schwefelfreier Kohlenwasserstoffe bei allen Verfahren erforderlich.

Literatur

- [1] M. Appl, H. Gössling, "Herstellung von Synthesegas nach dem Steam-Reforming-Verfahren," Chemiker-Zeitung, Vol. 96, No. 3, pp. 135 - 153, 1972.
- [2] T. Rampe, A. Heinzl, B. Vogel, "Hydrogen generation from biogenic and fossil fuels by autothermal reforming," Journal of Power Sources 86, pp. 536 - 541, 2000.
- [3] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner, "Reforming of natural gas – hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems," Journal of Power Sources 105, pp. 202 - 207, 2002.