

Reformierung von Kohlenwasserstoffen

von Angelika Heinzl,
Clemens Palm
und Bernhard Vogel

Überblick

Dieser Beitrag beschreibt die Reformierung von Kohlenwasserstoffen zur Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellen. Einleitend stehen allgemeine Aussagen zur Gasprozesstechnik in Membran-Brennstoffzellensystemen sowie Grundlagen der Reformierung, speziell zu den zwei Verfahrensvarianten Dampfreformierung und autothermer Reformierung. Experimentelle Ergebnisse der Reformierung von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen werden anschließend vorgestellt. Die Reformerprototypen werden anhand ausgeführter Konstruktionen und deren experimentell ermittelten Leistungskenngrößen (Wasserstoffproduktion, Wirkungsgrad, Produktgaskonzentrationen) vergleichend präsentiert. Schließlich werden Systemrechnungen und Thermodynamik der autothermen Dieselreformierung vorgestellt.

This article describes the reforming of hydrocarbons to produce hydrogen for fuel cells. The fuel processing in PEM fuel cell systems and the basics of reforming, specially steam reforming and autothermal reforming, are explained first. Then experimental results concerning the reforming of gaseous and liquid hydrocarbons are presented. Different reformer prototypes will be characterized by their design and their experimental performance (hydrogen production rate, thermal efficiency, product gas concentrations). Finally the energy balance and the thermodynamic equilibrium of autothermal reforming of diesel fuel is calculated.

1. Einführung

Die Membran-Brennstoffzelle (PEMFC = **P**olymer **E**lectrolyte **M**embrane **F**uel **C**ell) benötigt als Brenngas Wasserstoff, der auf elektrochemischem Wege mit Luft zum Reaktionsprodukt Wasser reagiert. Dabei werden Strom und Wärme frei. Durch die hohe Effizienz der Energieumwandlung und die Tatsache, dass keine Schadstoffe emittiert werden, wird der PEMFC ein großes Potenzial für zukünftige Energieversorgungssysteme zugesprochen. Aus ökonomischen Gründen wird für heutige Brennstoffzellensysteme zur stationären Strom- und Wärmeerzeugung der Wasserstoff vor Ort aus Erdgas, Flüssiggas oder auch Biogas erzeugt. Für die mobile Anwendung werden aufgrund ihrer hohen Speicherdichte flüssige Energieträger wie

z. B. Methanol, aber auch die heutigen Kraftstoffe bevorzugt.

Alle Kohlenwasserstoffe müssen bei mindestens 700-800°C (abhängig von Druck und Wasserdampfanteil) unter Einsatz von Katalysatoren umgesetzt werden, um hohe Wasserstoffausbeuten zu erreichen. Bei kleineren Temperaturen zersetzen sich zwar bei ausreichender Reaktionszeit die höheren Kohlenwasserstoffe, es stellt sich aber das Methanisierungs- und das Wassergasgleichgewicht ein [1]. Das für die Membran-Brennstoffzelle schädliche Kohlenmonoxid (CO) ist im Produktgas bei 750°C mit etwa 8–10 Mol% enthalten. Neben der eigentlichen Reformierung benötigt ein Membran-Brennstoffzellensystem daher weitere Reaktionsstufen zur CO-Entfernung. Einen Überblick über die Gasprozesstechnik in einem Membran-Brennstoffzellensystem gibt das Verfahrensfließbild aus [2] in [Abbildung 1](#).

Diese Abbildung stellt die Verfahrensstufen eines Membran-Brennstoffzellensystems mit autothermer Reformierung dar. Eine mögliche Anwendung wäre die Stromerzeugung an Bord eines Fahrzeugs mit einem flüssigen Kraftstoff als Energieträger. Der Kraftstoff wird zusammen mit Luft und Wasser nach dem Vorheizen in mehreren Wärmeübertragern einem autothermen Reformer zugeführt und dort in wasserstoffreiches Produktgas überführt. In dem Produktgasweg befinden sich neben den katalytischen Reaktoren der CO-Konvertierung (Shift) und der Selektiven Oxidation (PROX) weitere Wärmeübertrager, die konsequent alle nutzbaren thermischen Energieströme wieder dem Gesamtsystem zuführen. Nach der Brennstoffzelle wird ein Katalytkonverter (katalytischer Brenner) eingesetzt, um flammlos die brennbaren Komponenten des Anodenabgases umzusetzen.

2. Grundlagen der Reformierung

Bei den in Brennstoffzellensystemen eingesetzten Reformierverfahren von Kohlenwasserstoffen unterscheidet man die katalytischen Verfahren der Dampfreformierung und der autothermen Reformierung.

Dr. rer.nat. Angelika Heinzl ist Leiterin und Dipl.-Ing. Bernhard Vogel ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Energietechnik am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (Fraunhofer ISE), Freiburg.

Dr. rer.nat. Clemens Palm ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Brenngaserzeugung, Bereich Energieverfahrenstechnik, des Instituts für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWF 3) im Forschungszentrum Jülich (FZJ), Jülich.

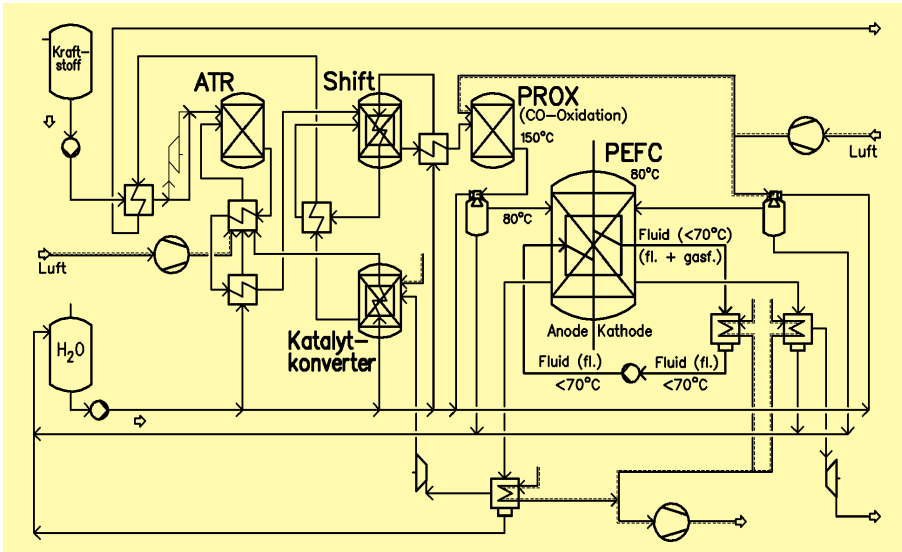
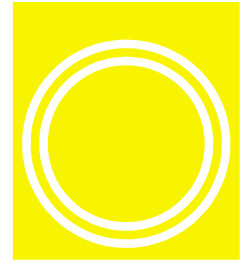
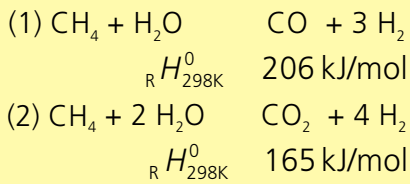


Abbildung 1: Verfahrensfließbild eines Membran-Brennstoffzellensystems mit autothermer Reformierung und Gasreinigung [2]

Die Reaktionsgleichungen der Dampf-reformierung lauten



Diese Reaktionen sind stark endo-therm. Daher muss der Reaktor von außen möglichst effektiv beheizt werden, um die für vollständige Umsetzung notwendigen hohen Temperaturen im Katalysatorsystem halten zu können. Bei der autothermen Refor-

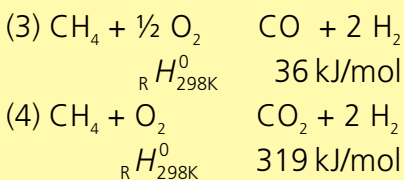
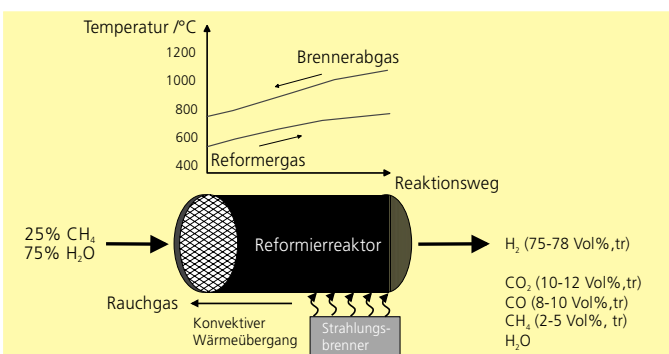


Abbildung 2: Charakteristische Merkmale und Parameter eines Methandampfreformers [3]



mierung treten im Reaktionsraum neben den Reaktionen (1) und (2) zusätzlich partielle Oxidationsreaktionen des Methans auf. Sie erzeugen unmittelbar im Reaktionsraum die nötige Reaktionswärme für die endothermen Reformierungsreaktionen.

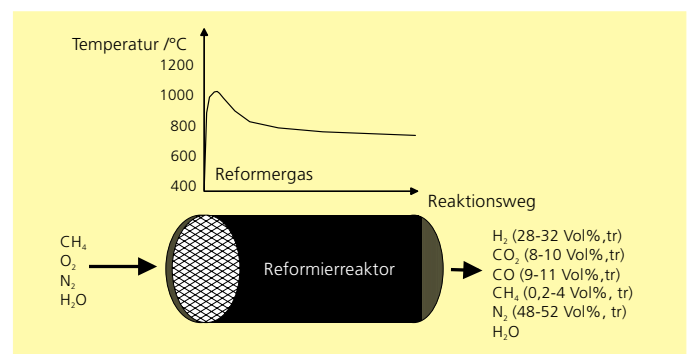
In der Abbildung 2 sind charakteristische Merkmale der Dampfreformierung am Beispiel eines allothermen Methanreformers gezeigt. Die Temperaturprofile und die Produktgaszusammensetzung basieren auf Ergebnissen experimenteller Arbeiten am Fraunhofer ISE, die Reformer im kleinen Leistungsbereich bis etwa 15 kW (H_{U, H_2}) experimentell untersuchten [3][4]. Mit 75-78 Vol% H_2 im trockenen Produktgas liegt der Wasserstoffgehalt am höchsten von allen Reformierverfahren. Die entscheidenden Betriebsparameter eines solchen Reformers sind das Verhältnis Reformer-zu-Brennerleistung R/B , der Druck p_{ref} und

das Wasserdampf-/Kohlenstoff-Verhältnis S/C .

Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 3 die für einen autothermen Methan-reformer typischen Merkmale [5]. Die Luftzahl λ gibt das Verhältnis der zugeführten Luftmenge zur stöchiometrisch benötigten für vollständige Oxidation an. Weitere Parameter sind der Druck der Reformierung p_{ref} und der Wasserdampfeintrag, angegeben als Verhältnis S/C . Kennzeichnend ist der hohe Stickstoffanteil im Produktgas. Er ist nachteilig, was den Einsatz von Kompressoren (elektrischer Eigenenergieverbrauch) bei erhöhten Systemdrücken und die Diffusionsbedingungen für den Reaktanten Wasserstoff in der Brennstoffzelle betrifft. Das Temperaturprofil eines autothermen Reformers zeigt im Allgemeinen einen Temperaturanstieg am Reaktoreingang durch die rasch erfolgenden Oxidationsreaktionen mit einem absinkenden Verlauf über die weitere Reaktorlänge aufgrund der fortschreitenden endothermen Reformierreaktionen.

Die Produktgaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht der beiden Reformierverfahren ist in den Abbildungen 4 und 5 über der Temperatur aufgetragen. Sie wird am Ausgang von Reformern bei ausreichender Dimensionierung der katalytischen Reaktionszone nahezu erreicht. Übereinstimmend wird bei beiden Verfahrensvarianten ab etwa 700°C das Maximum der (H_2 +CO)-Ausbeute erreicht, es verbleibt kein Restmethan mehr im Produktgas. Die Berechnungen wurden für Normaldruck durchgeführt, beim Übergang zu höheren Drücken werden tendenziell weniger H_2 und CO gebildet bei höheren Restmethan-gehalten.

Abbildung 3: Charakteristische Merkmale eines autothermen Methandampfreformers [7]



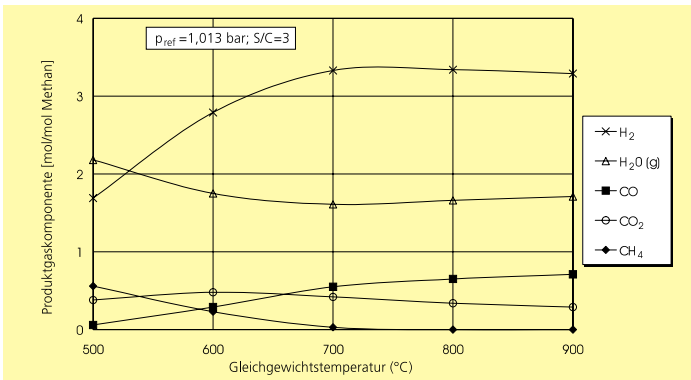
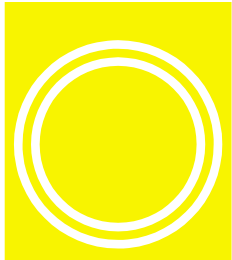


Abbildung 4: Produktgaskomponenten im Thermodynamischen Gleichgewicht der Dampfreformierung von Methan, abhängig von der Temperatur

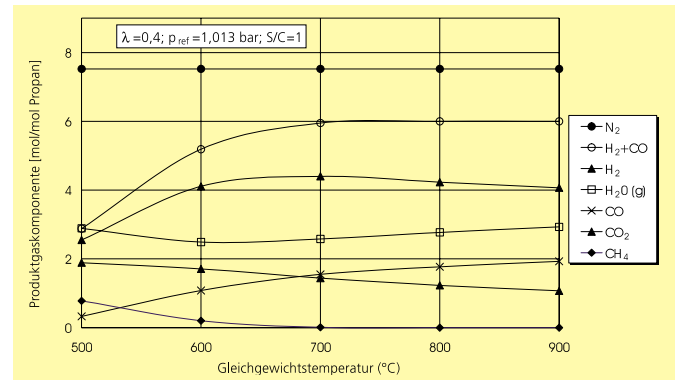


Abbildung 5: Produktgaskomponenten im Thermodynamischen Gleichgewicht der autothermen Reformierung von Propan bei $\lambda=0,4$, abhängig von der Temperatur.

3. Experimentelle Arbeiten am Fraunhofer ISE

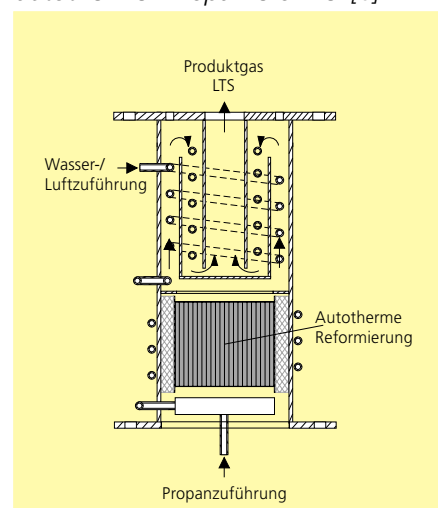
Seit mehreren Jahren werden am Fraunhofer ISE Arbeiten an Experimentalforschern durchgeführt. Dabei handelt es sich um kompakte Konstruktionen, die neben den eigentlichen katalytischen Reaktionsräumen der Reformierung (und der CO-Konvertierung) schon Wärmeübertrager, ggf. Brenner und Zuführungseinrichtungen beinhalten. Neben der Dampfreformierung von Erdgas und Ethanol wurde auch die autotherme Reformierung von Methan, Propan und Benzin untersucht. Reaktorentwicklungen und Untersuchungen zur CO-Konvertierung und zur Selektiven Oxidation runden die Erfahrungen auf dem Gebiet der Gasprozessentechnik für Membran-Brennstoffzellen ab.

Exemplarisch werden an dieser Stelle Ergebnisse des autothermen Propanreformers dargestellt [6]. Einsatzmöglichkeit ist die vom Erdgas und Stromnetz unabhängige Strom- (und Wärme-) Erzeugung in Brennstoffzellen, beispielsweise als Backup-Lösung für photovoltaisch betriebene Füllsender oder die Stromversorgung im Campingbereich, wo heute Dieselgeneratoren eingesetzt werden. Die Schnittzeichnung des Fraunhofer ISE-Prototypen zeigt die **Abbildung 6**.

Wasser und Luft werden bei Umgebungstemperatur einem Rohrwendelwärmeübertrager zugeführt. Im Gegenstrom zum Produktgas nach der Reformierung ($T_{ref,aus} \sim 650^\circ\text{C}$) wird Wasser verdampft und das Gemisch vorgewärmt. In einem Zuführungsraum unterhalb des eigentlichen Reformierraums werden Luft, Wasserdampf und Propan ideal ver-

mischt und möglichst homogen über die Eintrittsfläche verteilt einem katalytisch beschichteten Metallträger zugeführt. Aufgrund der gemessenen Temperaturverteilung in diesem Metallträger können folgende Aussagen getroffen werden: Die Oxidationsreaktionen erfolgen sehr schnell über dem Katalysator, was durch die Temperaturerhöhung im vorderen Bereich der Metallwabe deutlich wird. Mit fortschreitender Reformierung erniedrigt sich in der anschließenden Zone idealerweise adiabatisch die Produktgastemperatur. Allerdings sind aufgrund der niedrigen Leistungsgröße (2,5 kW; H_{u,C_3H_8}) des Propanreformers die Verluste über die äußeren Oberflächen und Flansche der Konstruktion überproportional groß. In Reformern mit einer Eingangsleistung von 25 kW_{th} wurden bei vergleichbaren Betriebsbedingungen deutlich höhere Austrittstemperaturen gemessen [7].

Abbildung 6: Schnitt durch den autothermen Propanreformer [6]



Diese Aussage lässt sich auch untermauern durch die Auftragung des Wirkungsgrads des Propanreformers über der Eingangsleistung Propan in **Abbildung 7**. Der (H_2+CO) -Wirkungsgrad ist definiert

$$\eta_{H_2+CO} = \frac{(\dot{n}_{H_2} H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO} H_{u,CO})}{\dot{n}_{C_3H_8,ein} H_{u,C_3H_8}}$$

Er bringt zum Ausdruck, dass das Produkt CO nach den Shiftstufen fast vollständig zu Wasserstoff umgewandelt ist und demnach nur mit der chemischen Enthalpie des Wasserstoffs zur Energieumwandlung in der Brennstoffzelle beiträgt. Die höhere chemische Enthalpie des Kohlenmonoxids wird in Form von Wärme in den Shiftstufen freigesetzt. Das Diagramm zeigt für steigende Eingangsleistungen einen asymptotischen Anstieg des Wirkungsgrads mit möglichem Grenzwert bei 70%. Im selben Maße nimmt der Anteil von Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Produktgas zu. Wärmeverluste des Reformers nach außen nehmen bei den Versuchen hoher Leistung einen prozentual kleineren Wert an. Daraus resultierend liegen die Temperaturen am Katalysatorausgang höher und es treten geringere Restkohlenwasserstoffgehalte auf. Mit verbesserten Maßnahmen der Isolation, aber auch besserer Nutzung von thermischer Energie zur Vorheizung der Edukte – die im Brennstoffzellensystem beispielsweise durch den Anodenabgasbrenner bereitgestellt werden kann –, sind um einige Prozentpunkte höhere Wirkungsgrade zu erwarten.

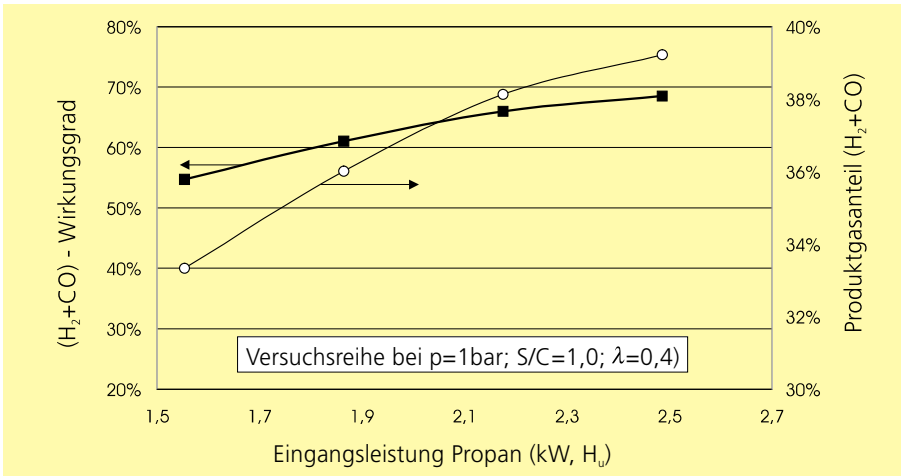
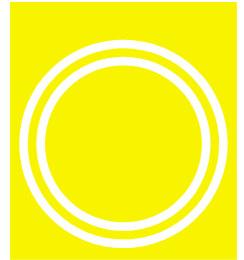


Abbildung 7: Wirkungsgrad des autothermen Propanreformers bei Variation der Eingangsleistung; Versuchsbedingungen: $p_{ref}=1$ bar, $S/C=1$ und $\lambda=0,4$ aus [6]

4. Arbeiten am FZ Jülich

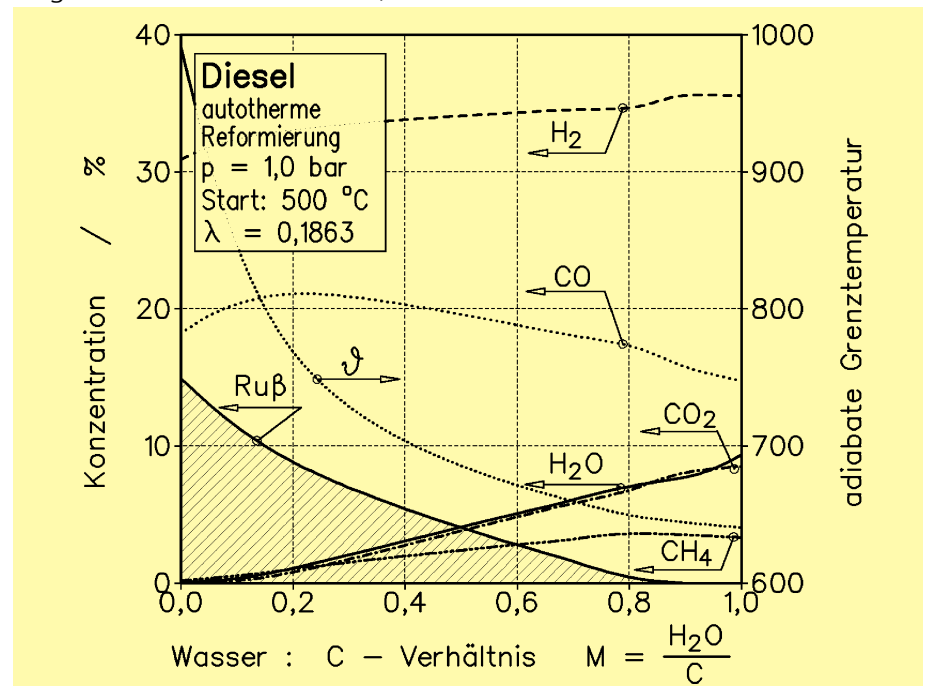
Systemrechnungen und Thermodynamik der Dieselreformierung

Eine nicht sehr einfach zu realisierende Verfahrensvariante ist die autotherme Dieselreformierung. Bekannte Probleme sind Ablagerungen in den Rohrleitungen bei der Kraftstoffverdampfung und verstärkte Rußbildung durch Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffe. Zu diesem Thema werden hier theoretische Überlegungen anhand des Daten- und Bildmaterials des IWV, Forschungszentrum Jülich GmbH, angestellt.

Die Produktgaskonzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht sind in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis in [Abbildung 8](#) dargestellt. In den thermodynamischen Rechnungen wurde Dieselkraftstoff mit der Summenformel $C_{12,95}H_{24,38}$ [8] berücksichtigt. Als konstant wurde der Druck der Reformierung $p_{ref}=1$ bar, die (sehr niedrige) Luftzahl $\lambda=0,1863$ und die Edukteintrittstemperatur von $500^\circ C$ angenommen. Die Produktanteile sind in Mol% angegeben. Neben den gasförmigen Komponenten H_2 , CO , CO_2 , H_2O und CH_4 ist auch Kohlenstoff (Ruß) dargestellt. Stickstoff und Argon sind entsprechend ihren Verhältnissen in der zugegebenen Luft enthalten. Das Programm berechnet das Gleichgewicht bei der adiabaten Endtemperatur ϑ , bei der die Enthalpie der Produkte exakt der Enthalpie der Edukte bei $500^\circ C$ Eingangstemperatur entspricht. Die reine partielle Oxidation, bei einem S/C-Verhältnis $S/C=M=0$,

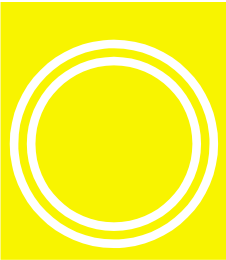
führt zu den höchsten Temperaturen. Bei der geringen Luftzahl von $\lambda=0,1863$, allerdings entstehen bedeutende Mengen an Ruß. Am anderen Extrempunkt $S/C=1$ (autotherme Reformierung) ist kein Ruß mehr vorhanden, die endotherme Reformierung, die durch den Wassereintrag begünstigt wird, senkt die adiabate Grenztemperatur um ca. 350 K ab. Nicht angegeben sind die absolut erzeugten Molmengen: Pro Mol Diesel ($C_{12,95}H_{24,38}$) entstehen bei $\lambda=0,1863$, $S/C=0,15$ und $\vartheta=800^\circ C$ etwa 35 Mol gasförmige Komponenten und 4 Mol Kohlenstoff. Bei $\lambda=0,1863$, $S/C=1,0$ und $\vartheta=640^\circ C$ entstehen ca. 48 Mol gasförmige Kompo-

Abbildung 8: Gleichgewichtszusammensetzung bei der autothermen Reformierung von Dieselkraftstoff mit Luft; Wassereinfluss



nenten und kein Ruß mehr. Die Konzentrationen der Wertprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind also mit diesen Gesamtstoffmengen zu gewichten.

Zu der in [Abbildung 1](#) vorgestellten Verfahrensanordnung eines möglichen Diesel-Brennstoffzellensystems wurden Rechnungen bezüglich der Energieflüsse für einen stationären Betriebspunkt des Brennstoffzellensystems durchgeführt [2]. Nutzbare Wärmeströme innerhalb des Systems werden idealerweise rückgewonnen. Bei einem Energieeintrag von 100 Energieeinheiten (EE) durch Zufuhr von Dieselkraftstoff können am Ausgang 35 EE in Form von elektrischer Energie aus dem System exportiert werden. Durch Kühlung werden $40,52$ EE an die Umgebung abgegeben, mit der Abluft verlassen $22,13$ EE das System und das Abgas des Katalytikonverters enthält noch $1,85$ EE. Die Systemrechnung berücksichtigt auch die zum Teil hohen Aufwendungen für den elektrischen Eigenverbrauch der Pumpen und Verdichter. Auf den ersten Blick scheint dieses System nicht herausragend effizienter zu sein als Dieselmotoren. Ein entscheidender Vorteil ist allerdings der hohe Teillastwirkungsgrad, den eine Membran-Brennstoffzelle aufweist. Interessant bei der Erprobung



eines realen Diesel-Brennstoffzellen-systems wird sein, welche Effizienz die Reaktoren der Reformierung und Gasreinigung in einem solchen Betriebspunkt besitzen und wie sie auf dynamische Laständerungen reagieren.

Literatur

- [1] Appl, M., Gössling, H.
„Herstellung von Synthesegas nach dem Steam-Reforming-Verfahren“, Chemiker-Ztg. 96, Nr. 3 (1972), 135-153
- [2] Menzer, R., Höhlein, B.
„Verfahrensanalyse von Brennstoffzellensystemen zur Stromerzeugung für Elektroantriebe in Fahrzeugen bei Nutzung unterschiedlicher Kraftstoffe“*, FZJ-Bericht Jül-3666, Jülich (1999)
- [3] Formanski, V.
„Aufbau und Test eines Methanreformers“, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe und Fraunhofer ISE (1995)
- [4] Vogel, B., Heinzl, A.
„Reformer Development at Fraunhofer ISE“, Fuel Cells Bulletin 3 (1998), 9-11
- [5] Vogel, B., Schaumberg, G., Schuler, A., Heinzl, A.
„Hydrogen Generation Technologies for PEM Fuel Cells“, Abstracts of the 1998 Fuel Cell Seminar, Palm Springs (1998), 364-367
- [6] Zähringer, T.
„Konstruktion und Inbetriebnahme eines autothermen Propanreformers“; Diplomarbeit FH Offenburg und Fraunhofer ISE (1998)
- [7] Göppert, J.
„Experimentelle Untersuchungen an einem autothermen Reformer“; Diplomarbeit FH Offenburg und Fraunhofer ISE (1998)
- [8] Amphlett et al.
Journal of Power Sources 71 (1998), 179-184

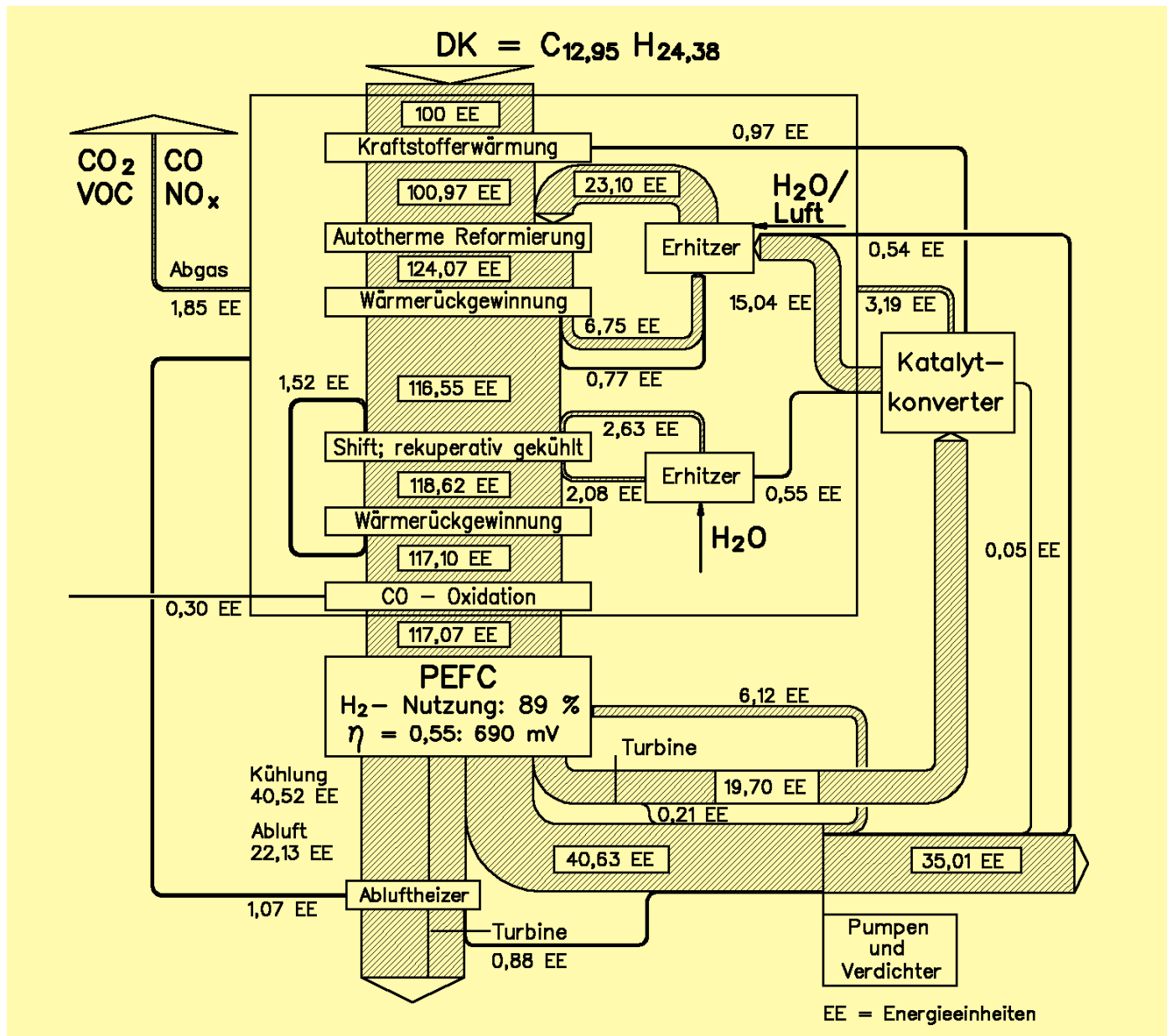


Abbildung 9: Energiefluss in einem Brennstoffzellensystem mit Brenngasherstellung aus Dieselkraftstoff durch autotherme Reformierung aus [2]