

■ Methoden der Wasserstoffherzeugung

- Wasserspaltung mit Strom und Wärme
- Wasserstoffgewinnung aus Erdgas – Anlagenentwicklung und Systemtechnik
- Wasserstoffherzeugung aus Dieselkraftstoffen
- Wasserstoffherzeugung aus Biomasse – Wasserspaltung mit organischen Verbindungen

Wasserspaltung mit Strom und Wärme

Dr. Werner Schnurnberger

DLR
werner.schnurnberger@dlr.de

Dr. Holger Janßen

FZJ
h.janssen@fz-juelich.de

Ursula Wittstadt

Fraunhofer ISE
ursula.wittstadt@ise.fraunhofer.de

1. Einleitung

Wasserstoff zeichnet sich gegenüber allen anderen Brennstoffen durch den höchsten Energieinhalt aus: bei der Verbrennung von nur 1 Kilogramm Wasserstoff zu Wasser wird dieselbe Energie frei wie bei der Verbrennung von 2,75 Kilogramm Benzin. Dieser hohe Gehalt des Wasserstoffs an chemischer Energie muss bei der Herstellung von Wasserstoff aus Wasser auch aufgewendet werden. Und da kein technischer Prozess in idealer Weise und ohne Ver-

luste den thermodynamischen Gesetzen folgt, ist der Energieaufwand zur Bereitstellung von Wasserstoff immer höher als die letztlich im Energieträger Wasserstoff gespeicherte Energie. Jede Energiewandlung ist also mit irreversiblen Verlusten behaftet. Die vordringliche Aufgabe der Energietechnik ist es daher, diese Umwandlungsverluste möglichst klein zu halten. Im folgenden werden daher die verschiedenen Möglichkeiten der Wasserstoffherstellung aus Wasser aus technischer und energetischer Sicht dargestellt.

Wasser + Energie = Wasserstoff + Sauerstoff



Verfahren

Energiequelle

Reaktion mit Metallen
 $\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{ZnO}$

Chemische Energie

Dampfreformierung
 $2 \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \Leftrightarrow 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$

Chemische Energie

Thermische Wasserspaltung mit thermochemischen Kreisprozessen

Hochtemperaturwärme

Elektrochemische Wasserspaltung

Elektrische Energie

Wasserelektrolyse

Elektrische Energie

Wasserdampfelektrolyse

Strom + Wärme

Biologische Wasserspaltung (Bildung von Biomasse)

Lichtenergie / Photonen

Photolytische Wasserspaltung (Direkte Wasserstoffentwicklung)

Lichtenergie / Photonen

Tabelle 1
Energiequellen zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff

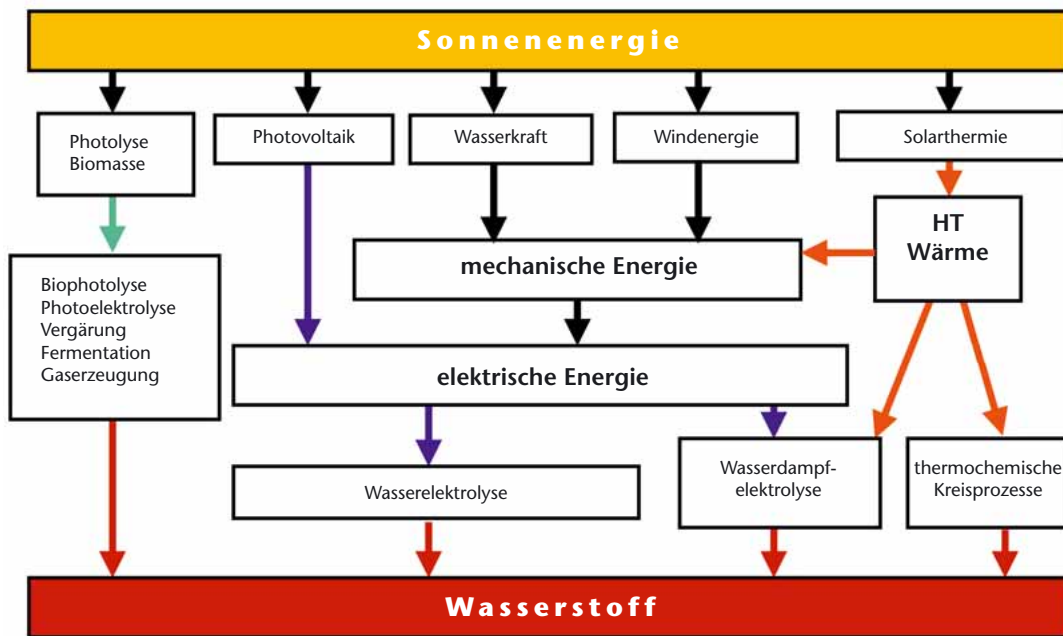


Abbildung 1
Erneuerbare Energie-
quellen und technische
Verfahren zur Wasser-
spaltung mit Sonnen-
energie

Alle Verfahren der Wasserstoffherstellung folgen direkt oder auf Umwegen, also mit zusätzlichen Reaktionsschritten, der Grundgleichung der Wasserspaltung:



Die Reaktionsenthalpie H^0 legt fest, dass für die Herstellung von einem Gramm Wasserstoff der Energieaufwand mindestens 145 kJ^1 beträgt. Diese Energie für die Wasserspaltung kann als chemische Energie, Wärme, elektrische Energie oder die Energie von Photonen zugeführt werden (Tab.1).

Beispiel für die Wasserstofferzeugung durch Einsatz chemischer Energie sind die etablierten, bzw. konventionellen Verfahren der Wasserstoffherzeugung wie etwa die Reaktion von wässrigen Säuren mit Metallen, oder die Reaktion von Wasserdampf mit Erdgas, Erdöl oder Kohle. Bei diesen chemischen Verfahren wird die notwendige Energie für die Wasserspaltung durch die hohe Reaktionswärme der Oxidation der Metalle oder die Verbrennung des Kohlenstoffs der fossilen Energieträger zu Kohlendioxid zugeführt. Die Dampfreformierung von Erdgas ist heute das wichtigste Verfahren der großtechnischen Wasserstoffherstellung.

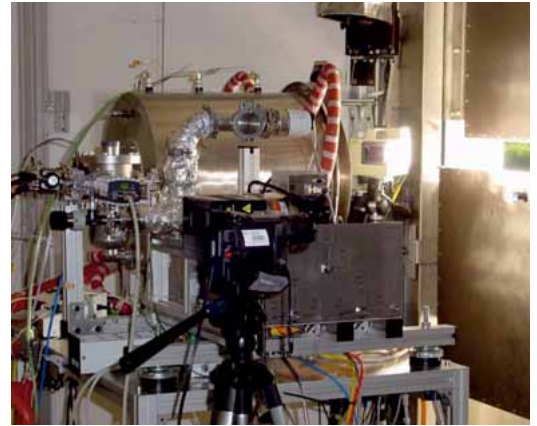
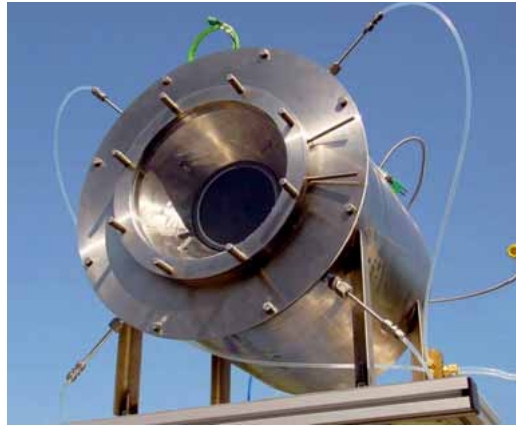
Hierbei wird jeweils die Hälfte des produzierten Wasserstoffs aus Wasser und dem Energielieferanten Erdgas freigesetzt. Dies ist ein Grund für die herausragende Stellung der Dampfreformierung bei der großtechnischen Wasserstoffherstellung. Vor dem Hintergrund, erneuerbare Primärenergiequellen für die Wasserstoffherstellung und damit Speicherung von Sonnenenergie zu nutzen, werden im Folgenden ausschließlich Verfahren der Wasserspaltung mit Wärme oder elektrischem Strom dargestellt (Abb.1).

2. Thermische Verfahren der Wasserspaltung

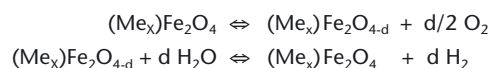
Das thermodynamische Gleichgewicht der Wasserspaltung wird bei sehr hohen Temperaturen immer mehr in Richtung der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff verschoben. Bei 3300 K treten Wasserdampf und Wasserstoff in etwa äquivalenten Konzentrationen nebeneinander im Gleichgewicht auf. Aus den thermodynamischen Daten wird deutlich, dass bei diesen hohen Temperaturen Wasser sehr wohl direkt mit Wärme in seine Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden könnte. Bis heute sind jedoch keine technischen Wege zur selektiven Abtrennung des Wasserstoffs aus

¹ kJ = Kilojoule

Abbildung 2
links: Solar Receiver Reaktor des DLR zur thermochemischen Wasserspaltung im Temperaturbereich 800 - 1000 °C
rechts: Untersucht wird die Kinetik der solaren Wasserdampf-
reduktion und der Bildung von Wasserstoff und Eisenoxiden



einem Gasgemisch bei diesen hohen Temperaturen gefunden worden. Auch beim raschen Abkühlen (mit sehr hohen Wärmeverlusten des Prozesses) würde das Gleichgewicht wieder in Richtung H₂O verschoben, so daß heute keine technische Realisierung dieser direkten thermischen Wasserspaltung vorstellbar ist. Eine Reduzierung des Temperaturniveaus der thermischen Wasserspaltung auf technisch besser beherrschbare Temperaturen unter 1200 °C ist grundsätzlich möglich, wenn in sogenannten thermochemischen Kreisprozessen die Wasserspaltung in mindestens zwei unterschiedliche Einzelreaktionen aufgeteilt wird. Dieses Prinzip der thermochemischen Wasserstoffherstellung wird derzeit im Rahmen des europäischen Forschungsprogramms Hydrosol im DLR untersucht und in *Abb. 2* dargestellt. Das Hydrosol-Verfahren der thermischen Wasserspaltung beruht auf der selektiven Oxidation und Reduktion von Metalloxiden. Bei diesem zweistufigen thermischen Kreisprozess (Arbeitstemperaturen zwischen 800 und 1200 °C) wird aus Eisenoxiden thermisch Sauerstoff freigesetzt und anschließend durch Reaktion mit Wasserdampf unter Rückbildung des Ausgangsoxides Wasserstoff erzeugt:



Durch Dotierung der Eisenoxide mit anderen Metalloxiden (Me = Nickel, Mangan, Zink) soll die Reaktionsgeschwindigkeit dieser heterogenen Feststoffreaktionen erhöht werden, um einen möglichst hohen Reaktionsumsatz zu erreichen.

Die Metalloxide wirken letztlich wie Katalysatoren zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur der thermischen Wasserzerlegung und bleiben formal bei der Gesamtreaktion unverändert erhalten: die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ist – wenn keine unerwünschten chemischen Nebenreaktionen auftreten – die alleinige Gesamtreaktion.

3. Elektrolytische Wasserspaltung

Die elektrolytische Herstellung von Wasserstoff ist verfahrenstechnisch das einfachste und – bezogen auf die eingesetzte elektrische Energie – ein sehr effizientes Verfahren. Wasserelektrolyse und Brennstoffzellenreaktion basieren auf denselben elektrochemischen Prinzipien (*Abb. 3*): durch Umkehrung der Stromrichtung wird elektrische Energie verbraucht (Elektrolyse) oder abgegeben (Brennstoffzelle). Wie bei den Brennstoffzellensystemen lassen sich die verschiedenen Elektrolyseverfahren nach der Art des ionenleitenden Elektrolyten und der Betriebstemperatur einteilen:

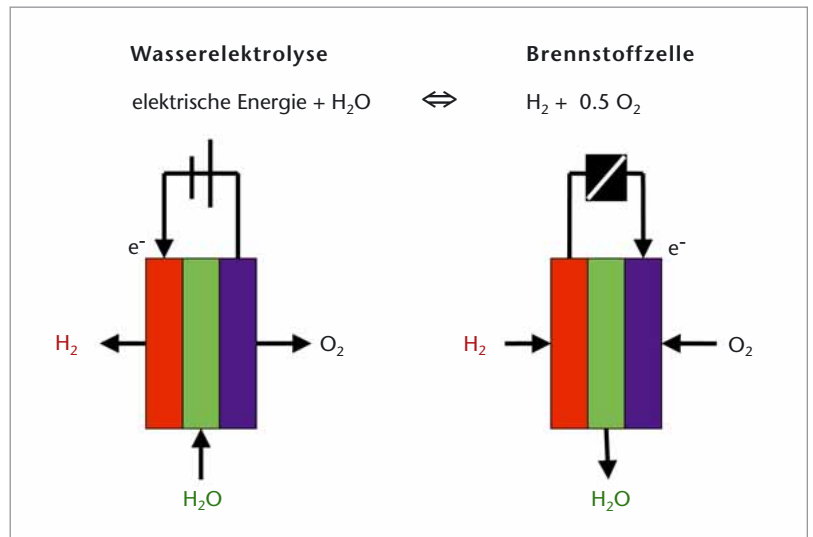
1. Alkalische Elektrolyseure mit wässriger Kalilauge als Elektrolyt
2. Membranelektrolyseure mit einer protonenleitenden Membran als Elektrolyt
3. Wasserdampfelektrolyseure mit einer Keramikmembran als Sauerstoffionenleiter

Diesen Elektrolyseverfahren entsprechen hinsichtlich Elektrolyt und Betriebstemperatur:

1. die alkalische Brennstoffzelle (80°C)
2. die Membranbrennstoffzelle (80°C)
3. die oxidkeramische Brennstoffzelle (650 -1000°C)

3.1. Alkalische Elektrolyse

Die „klassische“ alkalische Wasserelektrolyse mit einem Wirkungsgrad von ca. 70% (bezogen auf den oberen Heizwert des Wasserstoffs) für die Herstellung von Wasserstoff wird seit vielen Jahrzehnten dort eingesetzt, wo entweder elektrischer Strom günstig verfügbar ist, oder kleinere Mengen reinen Wasserstoffs für chemische Verfahren benötigt werden. Verschiedene neue Konzepte wurden in den letzten Jahren untersucht und verfahrenstechnisch entwickelt, um die Effizienz der alkalischen Wasserelektrolyse zu erhöhen. Wie die Elektrolysekennlinien in *Abb. 4* zeigen, sind Wirkungsgrade über 80% bei Stromdichten um 0,5 A/cm² durchaus technisch realisierbar. Da die Zellspannung von Elektrolyseuren und damit auch der Wirkungsgrad unmittelbar von der Stromdichte (und damit der Leistung des Elektrolyseurs) abhängen, nimmt die Effizienz von Elektrolyseuren im Teillastbereich zu, wie dies auch für Brennstoffzellen charakteristisch ist. Dieses günstige Teillastverhalten ist besonders vorteilhaft bei der Kopplung von Elektrolyseuren mit varia-



blem Stromangebot (Windkraftanlagen, Solar-kraftwerke) oder für das Lastmanagement mit Wasserstoffspeicherung in Netzen mit ausgeprägt wechselnden Lastprofilen.

Die in den unterschiedlichen fortschrittlichen Konzepten der alkalischen Wasserelektrolyse demonstrierte Verbesserung des Wirkungsgrades basiert auf zwei technologischen Entwicklungslinien. Zum einen ist es gelungen, durch katalytische Aktivierung der Elektroden die Überspannungsverluste deutlich zu senken (*Abb. 5*).

Abbildung 3
 Wasserelektrolyse und Brennstoffzellenreaktion: durch Umkehrung der Stromrichtung wird elektrische Energie verbraucht oder abgegeben.

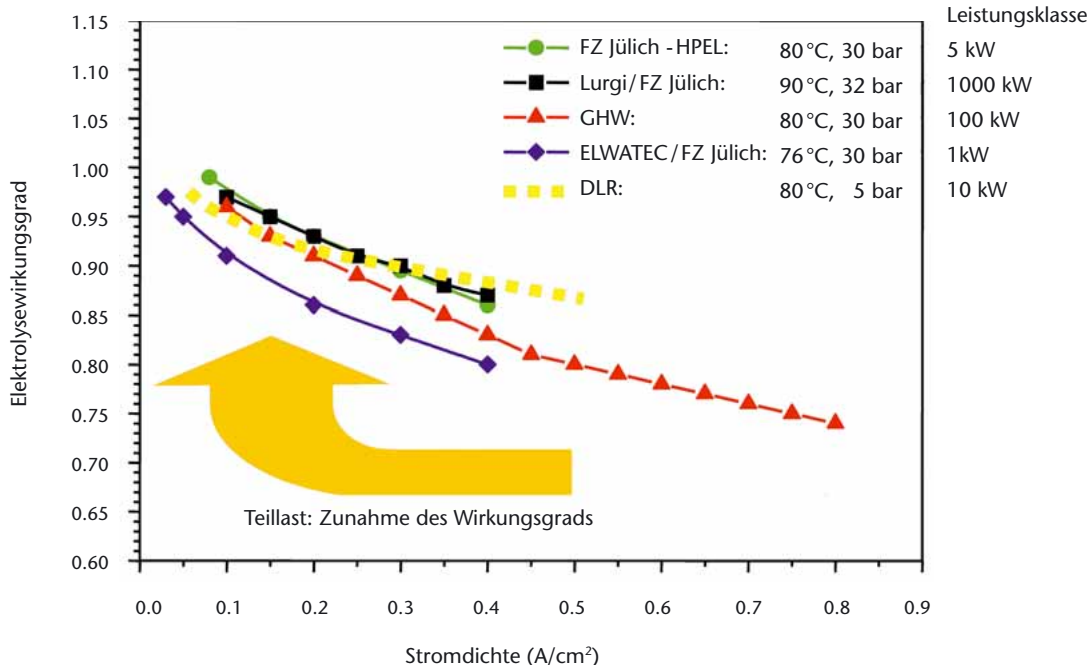
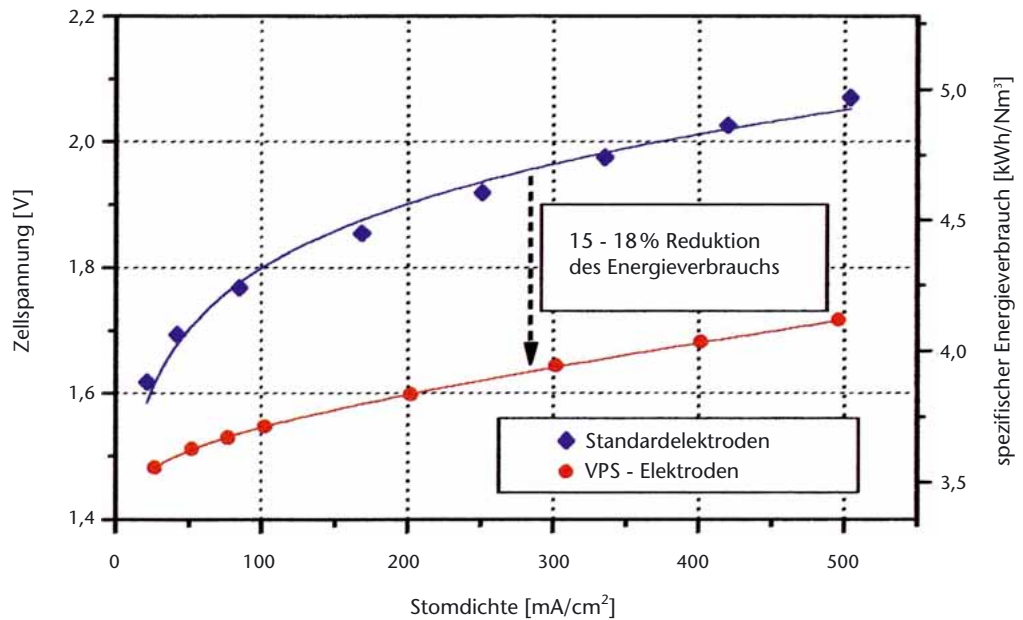


Abbildung 4
 Wirkungsgrade fortschrittlicher Konzepte der alkalischen Wasserelektrolyse. Im Teillastbereich wird die Zellspannung der Strom-Spannungskennlinie kleiner: der Wirkungsgrad steigt daher bei Teillast an.

Abbildung 5
 Reduzierung der Zellspannung und damit des Energieaufwandes der Wasserspaltung durch den Einsatz plasmagespritzter (VPS) Elektroden beim DLR. Betriebsdruck 5 bar, Betriebstemperatur 80°C, VPS-aktivierte Nickelkathoden (Raney-Nickel-Legierungen als Katalysator).



Hierbei werden auf Eisen- oder Nickelkathoden sogenannte Raney-Nickel-Legierungen als Katalysatoren durch Plasmaspritzen (VPS-Vacuum Plasma Spraying) in definierter Dicke und Porosität aufgebracht. Die Langzeitstabilität (über 50.000 Stunden Betriebszeit) von VPS-aktivierten Elektrolysekathoden wurde in den letzten Jahren im industriellen Einsatz eindrucksvoll belegt. Eine Erhöhung des Betriebsdruckes sowie eine Optimierung der Elektrolytkreisläufe und Produktgasseparatoren führt ebenfalls zu

einer Verbesserung des Elektrolysesystems (Abb. 6). Diese Ergebnisse prototypischer Anlagen im Leistungsbereich 10 kW_{el} werden bei entsprechender Skalierung der Technologien auch mit zukünftigen Elektrolyseuren höherer Leistung erreicht werden können.

3.2. Membranelektrolyse

Wie bei der Membranbrennstoffzelle ist eine protonenleitende Membran der Festelektrolyt eines Membranelektrolyseurs. Da die Ionenleitung zwischen den Elektroden durch hydratisierte Wasserstoffionen erfolgt, sind die Materialanforderungen bei dieser Wasserelektrolyse mit saurem Elektrolyten grundsätzlich anspruchsvoller. Edelmetallkatalysatoren sind für beide Elektroden notwendig, um die Überspannungen niedrig zu halten, und auch an die Konstruktionswerkstoffe werden sehr viel höhere Anforderungen gestellt. Im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse ist der verfahrenstechnische Aufwand bei der Membranelektrolyse aber einfacher (Abb. 7). Denn da ein Festelektrolyt eingesetzt wird, ist hier kein interner Elektrolytkreislauf notwendig. Auch entfällt die externe Separation von Flüssigelektrolyt und den Reaktionsprodukten Wasserstoff und Sauerstoff. Für Elektrolyseure kleiner Leistung ist die Membranelektrolyse daher eine interessante Alternative zu den alkalischen Systemen. Vor allem dann, wenn die zu erwartenden Fortschritte bei der Entwicklung und Produktion kostengünstiger

Abbildung 6
 Alkalischer Druckelektrolyseur entwickelt im FZ Jülich: Betriebsdruck 120 bar, Betriebstemperatur 80°C, Anschlussleistung 5 kW_{el}, 15 Einzelzellen, katalytisch aktivierte Nickelanoden (Co,Fe) und Nickelkathoden (C-Pt).



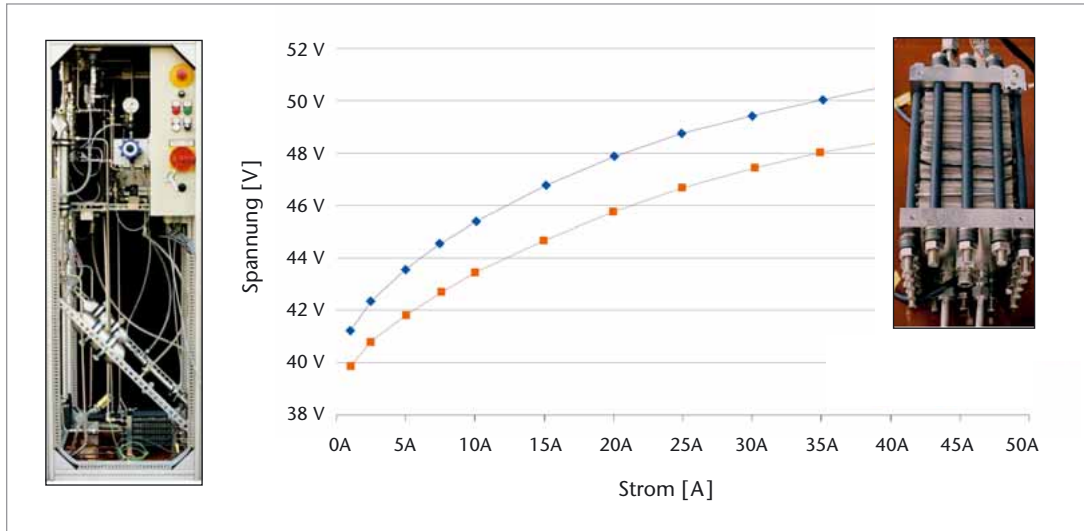


Abbildung 7
 Temperaturabhängigkeit der U(I)-Kennlinie eines PEM-Wasserelektrolyseurs (2 kW_{el}) des Fraunhofer ISE. Betriebsdruck 30 bar, Wasserstoffproduktion 450 NI/h. Messung bei:
 ◆ 45 °C
 ■ 70 °C

Membranbrennstoffzellen unmittelbar oder mit geringem zusätzlichem Aufwand auf die Membranelektrolyse übertragen werden können. Eine Skalierung der Membranelektrolyse zu Anlagen größerer Leistung ist dagegen heute noch nicht absehbar, da bisher keine Verfahren zur Herstellung von großflächigen Membran-Elektroden Einheiten verfügbar sind.

3.3. Hochtemperatur-Dampfelektrolyse

Beim Phasenübergang vom flüssigen Wasser zu Wasserdampf verringert sich die Bildungsenthalpie ΔH von Wasser und damit der zur Wasserspaltung notwendige Mindestenergieaufwand sprunghaft (Abb. 8). Diese Energiedifferenz entspricht der Verdampfungswärme des Wassers. Mit weiter steigender Temperatur nimmt die

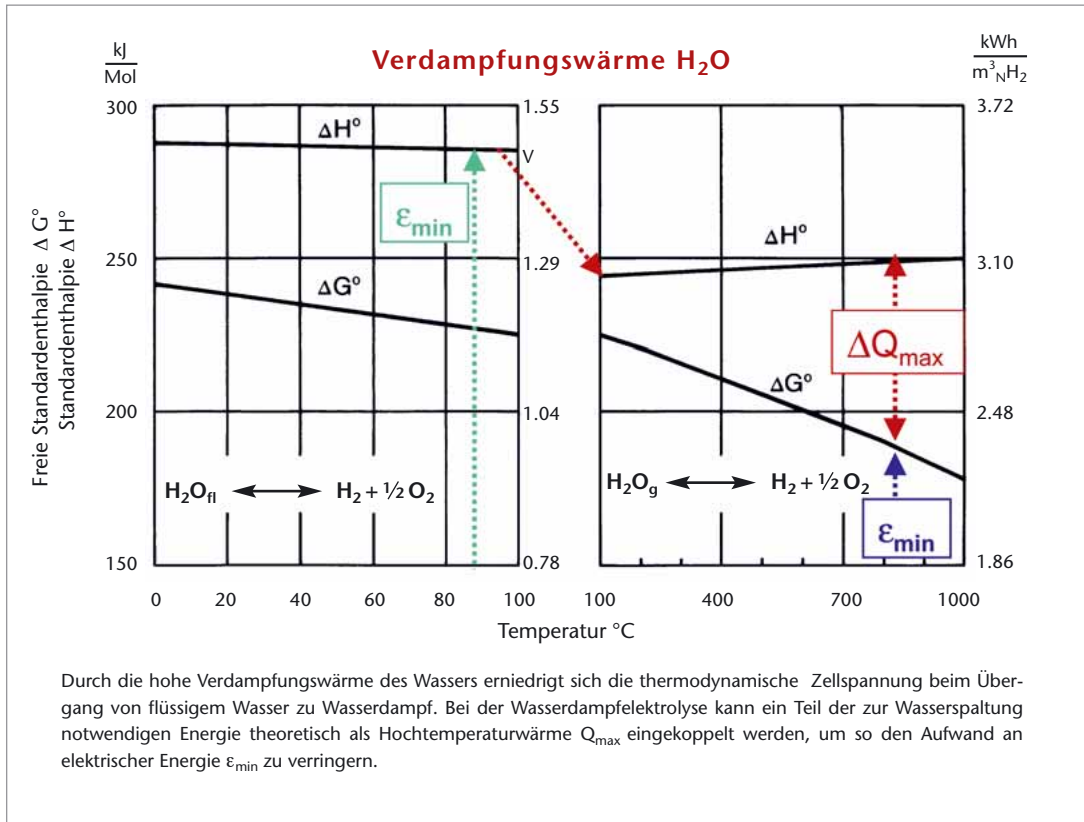


Abbildung 8
 Energieaufwand für die Wasserspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Durch die hohe Verdampfungswärme des Wassers erniedrigt sich die thermodynamische Zellspannung beim Übergang von flüssigem Wasser zu Wasserdampf. Bei der Wasserdampfelektrolyse kann ein Teil der zur Wasserspaltung notwendigen Energie theoretisch als Hochtemperaturwärme Q_{max} eingekoppelt werden, um so den Aufwand an elektrischer Energie ϵ_{min} zu verringern.

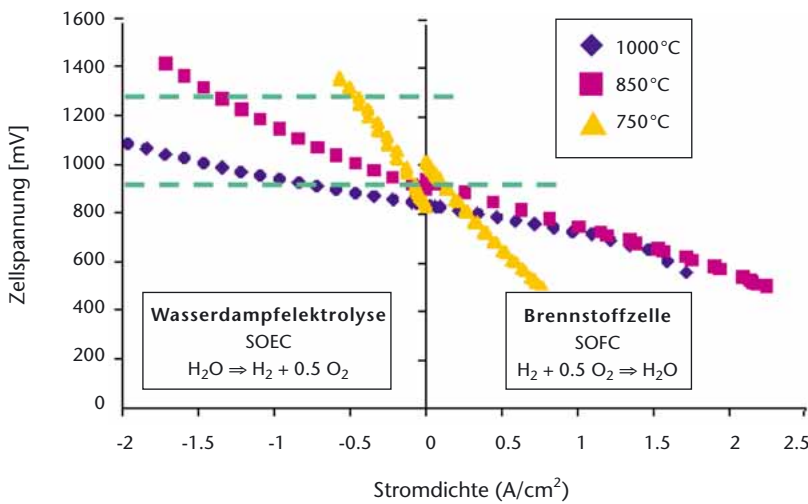


Abbildung 9 Kennlinienverlauf von Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC) und Wasserdampfelektrolyse (SOEC) für verschiedene Betriebstemperaturen. Quelle: RISØ; „Hi2H2 Project“

freie Bildungsenthalpie ΔG kontinuierlich ab, bei nahezu konstanter Bildungsenthalpie ΔH . Aus diesen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten lassen sich die beiden folgenden Aussagen ableiten:

- Die thermodynamische Zellspannung bei der Elektrolyse von Wasserdampf ist geringer als bei der Elektrolyse von flüssigem Wasser.
- Bei hohen Temperaturen kann ein Teil der zur elektrolytischen Wasserspaltung notwendigen Energie auch als Wärme eingekoppelt werden: der maximale mögliche Wärmeanteil Q_{max} entspricht der Differenz zwischen Bildungsenthalpie ΔH und freier Bildungsenthalpie ΔG .

Von diesen thermodynamischen Überlegungen ausgehend wurden bereits vor mehr als 25 Jahren Untersuchungen zur Hochtemperatur-Dampfelektrolyse (HOTELLY) durchgeführt. Mit den in den letzten Jahren erreichten Fortschritten bei der Entwicklung von oxidkeramischen Hochtemperaturbrennstoffzellen eröffnen sich auch für die Hochtemperaturelektrolyse neue Entwicklungschancen. Die Entwicklung neuer Materialien und verbesserter Herstellungstechnologien für die oxidkeramischen Brennstoffzellen und auch die Fortschritte beim Aufbau von bipolaren Zellstapeln in kompakter Flachbauweise sind die Basis des soeben gestarteten europäischen Forschungsprojektes „Hi2H2“ mit dem Ziel, die Funktion eines Zellstapels zur Hochtemperatur-Dampfelektrolyse zu demonstrieren.

Wie aktuelle Messungen zeigen (Abb. 9), ist es bei hohen Temperaturen durchaus möglich, oxidkeramische Brennstoffzellen in einem weiten Stromdichtebereich zur Elektrolyse von Wasserdampf und als Brennstoffzelle zu betreiben. In dem durch grüne Linien begrenzten Zellspannungsbereich ist die Einkopplung von Hochtemperaturwärme zur Wasserspaltung grundsätzlich möglich. Ob dies auch unter den realen Bedingungen unter Berücksichtigung der inneren Widerstände und Überspannungen beim Betrieb eines Zellstapels möglich ist, werden die Ergebnisse der Projektarbeiten zeigen. Auch ist noch verfahrenstechnisch zu klären, wie der Energieaufwand zur Separation von Wasserstoff und Wasserdampf bei den hohen Temperaturen der Wasserdampfelektrolyse die Energiebilanz des Gesamtsystems beeinflussen wird.

4. Fluktuierende Primärenergie zur Wasserstofferzeugung

Wasserstoff bietet als chemischer Energieträger die Möglichkeit, erneuerbare Energien zu speichern und so Angebotsprofil und Verbrauch täglich oder im Jahresmittel zu entkoppeln. Als nahezu idealer Kraftstoff eröffnet Wasserstoff den Weg, auch Sonnenenergie zu „tanken“ und damit als gleichsam solarer Kraftstoff nachhaltige Mobilität ohne Emissionen zu ermöglichen. Das fluktuierende Angebot erneuerbarer Energiequellen stellt jedoch auch besondere verfahrenstechnische Anforderungen an die verschiedenen Technologien zur Wasserspaltung. Die Dynamik des Leistungsprofils bei der direkten Kopplung einer Windkraftanlage mit einem Wasserelektrolyseur ist in Abb. 10 dargestellt. Verzögerungsfrei folgen Elektrolysestrom und Zellspannung der von der Windkraftanlage vorgegebenen Leistungskurve. Auch sehr rasche Leistungssprünge im Sekundenbereich können von einem Elektrolyseur problemlos umgesetzt werden. Elektrolyseure sind daher ideale Nutzlasten zur dynamischen Umwandlung von fluktuierendem Strom in Wasserstoff. Elektrochemische Vorgänge reagieren praktisch verzögerungsfrei auf Lastsprünge. Die Zeitkonstanten nachgeschalteter Systemkomponenten (Elektrolytkreislauf, Druckregler, Produktgasseparatoren) sind jedoch deutlich grösser: es ist daher

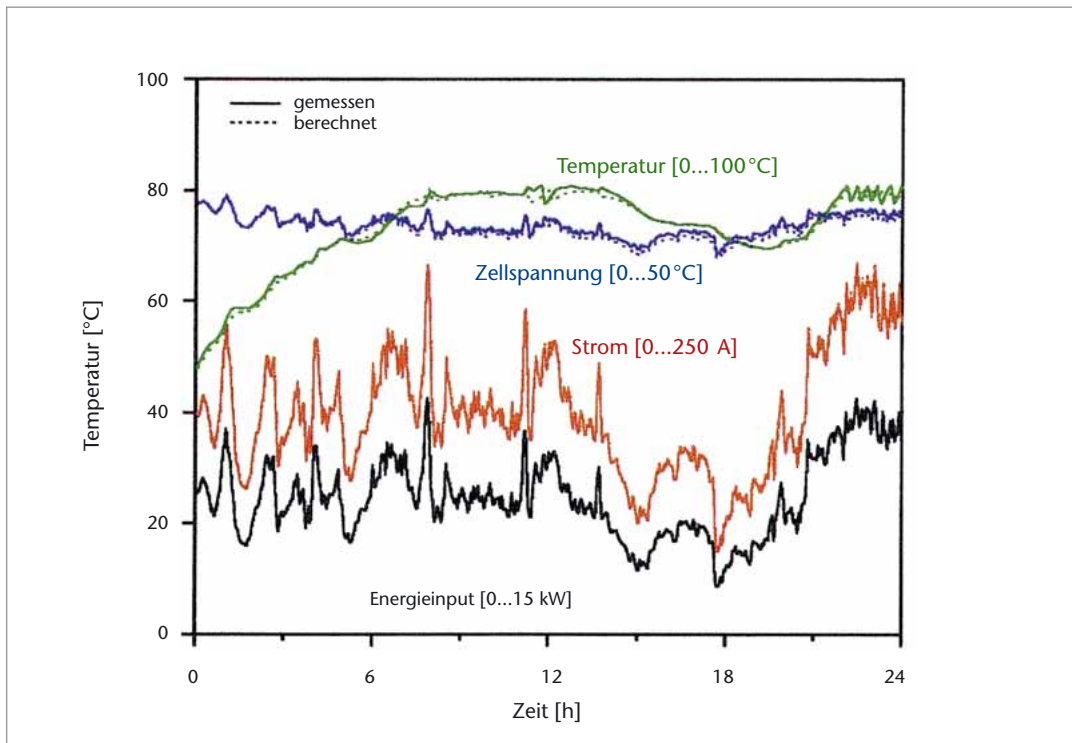


Abbildung 10 Tageslauf der direkten Kopplung von Windkraftanlagen und Wasserelektrolyse. Ein dynamisch optimierter Elektrolyseur folgt im gesamten Lastbereich unmittelbar dem Leistungsprofil der Windkraftanlage. Hier dargestellt: gemessene Werte und Simulationsergebnisse von Elektrolysestrom, Zellspannung und Betriebstemperatur des Elektrolyseurs. Quelle: DLR

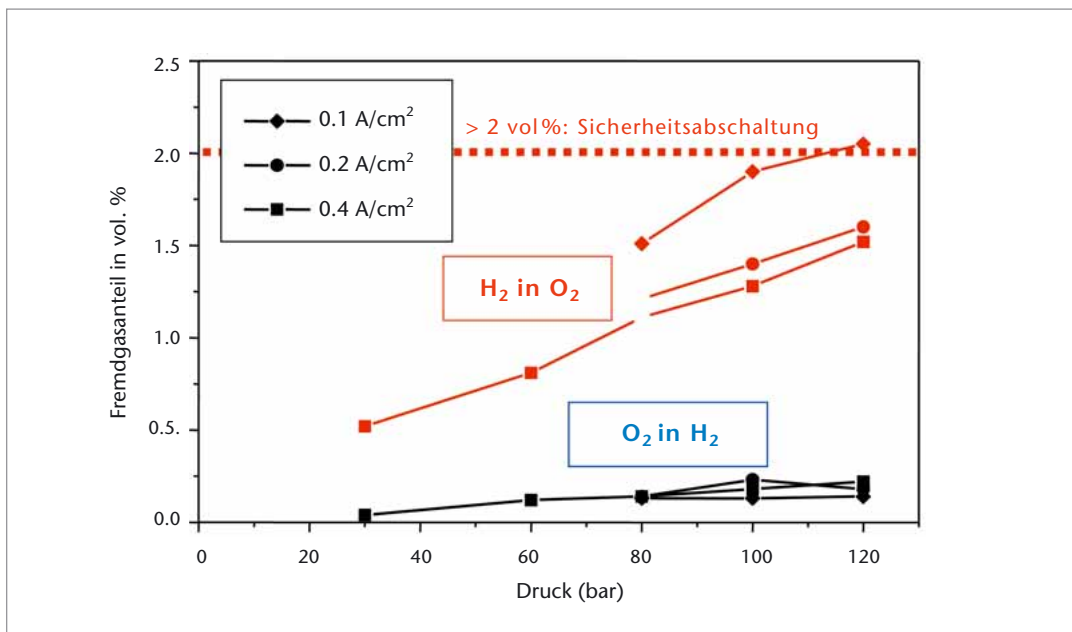


Abbildung 11 Produktgasqualität in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Druck. Alkalischer Druckelektrolyseur im FZ Jülich, Betriebstemperatur 60°C.

notwendig, das dynamische Verhalten dieser Komponenten so zu optimieren, dass Lastsprünge im gesamten Leistungsbereich störungsfrei gefahren werden können.

Der Wirkungsgrad von elektrochemischen Energiewandlern steigt beim Übergang in den Teillastbetrieb grundsätzlich an. Mit abnehmender

Stromdichte wird also auch die Zellspannung des Elektrolyseur kleiner und damit der Nutzungsgrad der elektrischen Energie zur Wasserspaltung zunehmen. Beim Betrieb von Elektrolyseuren im unteren Teillastbereich ändert sich jedoch auch die Produktgasqualität (Abb. 11), also die Konzentration von Wasserstoff in Sauerstoff und – weniger stark ausgeprägt – von

Sauerstoff in Wasserstoff. Der Grund hierfür ist die Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff im Elektrolyten. Da mit steigendem Betriebsdruck des Elektrolyseurs auch die Löslichkeit der Gase im Elektrolyten zunimmt, wird die sicherheitstechnisch vorgegebene Abschaltgrenze von 2 Vol% Wasserstoff in Sauerstoff mit steigendem Druck schon früher erreicht. Andererseits kann ein höheres Druckniveau des Elektrolyseurs dann vorteilhaft sein, wenn das Produktgas Wasserstoff ohne weitere Kompression gespeichert werden kann.

5. Ausblick

Konventionelle alkalische Wasserelektrolyseure sind Stand der Technik und werden seit Jahrzehnten zur Herstellung von Elektrolysewasserstoff betrieben. Auch der intermittierende zuverlässige Betrieb eines technischen alkalischen Elektrolyseurs der Leistungsklasse 350 kW_{el} in direkter Kopplung mit einer Photovoltaik-Anlage wurde bereits demonstriert (Abb. 12). Fortschrittliche Elektrolyseure mit aktivierten Elektroden und verbesserten Diaphragmen erreichen im Auslegungspunkt energetische Wirkungsgrade bis über 80%. Im intermittierenden Betrieb mit Strom aus Windkraftanlagen oder Solarkraftwerken sind durch das günstige Teillastverhalten von Elektrolyseuren auch höhere Jahreswirkungsgrade möglich. Die an Prototypen erprobten verfahrenstechnische Lösungen für den dynamischen Betrieb müssen beim Skalieren grössere Anlagen oder bei höheren Betriebsdrücken übernommen und optimiert werden.

Membranelektrolyseure sind auf Grund der einfacheren Systemtechnik (Festelektrolyt ohne Elektrolytkreislauf) besonders vorteilhaft für autarke Systeme im Leistungsbereich einiger kW_{el}. Die Wasserelektrolyse mit Säure als Elektrolyt stellt hohe Anforderungen an die einsetzbaren Materialien (Edelmetallkatalysatoren, protonenleitende Membranen). Hier werden Fortschritte bei der Entwicklung von Membranbrennstoffzellen auch entscheidend zur weiteren Verbesserung und Kostenreduktion der Membranelektrolyse beitragen.

Ein Schlüsselproblem bei der Skalierung der Membranelektrolyse zu größeren Leistungsklassen ist die Herstellungstechnik großflächiger Membran-Elektroden-Einheiten.

Eine langfristig besonders attraktive Entwicklungslinie für alkalische und Membranelektrolyseure ist die sogenannte „Regenerative Fuel Cell“ (RFC). Wie bei einer wiederaufladbaren Batterie wird durch Umkehr der Stromrichtung zum einen Wasserstoff produziert, und dann im Brennstoffzellenbetrieb wieder verstromt. Der besondere Vorteil einer solchen „Gasbatterie“ ist die Entkopplung der Leistung des Energiewandlers (in kW_e) vom Energieinhalt des Systems (in kWh, also der Menge des extern gespeicherten Wasserstoffs). Bei den wiederaufladbaren Batterien ist dies grundsätzlich nicht möglich, da die chemischen Energie in den Elektroden des Energiewandlers gespeichert wird.

Bei der Hochtemperatur-Dampfelektrolyse (SOEC, Solid Oxide Electrochemical Conversion) verspricht die Einkopplung von Prozesswärme auf hohem Temperaturniveau aus thermodynamischer Sicht Effizienzvorteile bei der Wasserstoffherstellung. Auch hier lassen Syner-

Abbildung 12
HYSOLAR 350: die erste technische Anlage zur Produktion von solarem Wasserstoff mit einer Elektrolyseleistung von 350 kW_{el}. Solar Village, Riyadh, September 1993.



gien mit der Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cell) Fortschritte erwarten. Verbesserte Strom-Spannungskennlinien bei Temperaturen unter 800°C und bei technisch relevanten Gaszusammensetzungen sind hier die nächsten Entwicklungsziele. Auch die Separation von Wasserstoff und Wasserdampf im Kathodengas bei hohen Temperaturen mit möglichst geringen Wärmeverlusten ist eine anspruchsvolle technologische Herausforderung.

Die rein thermische Wasserspaltung in thermochemischen Kreisprozessen mit solarthermischer Energie ist aus thermodynamischer Sicht durchaus reizvoll, da die energetischen Verluste der Stromerzeugung in nachgeschalteten Wärmekraftprozessen hier nicht berücksichtigt werden müssen. Diese Vorteile werden jedoch in technischen Verfahren nur dann auch realisiert werden können, wenn zum einen die Gesamtzahl der Reaktionsstufen der thermischen Kreisprozesse möglichst klein gehalten wird, und zum zweiten die Reaktionskinetik der einzelnen Reaktionen entscheidend verbessert werden kann. Eine weitere und besonders anspruchsvolle Herausforderung bei allen thermischen Verfahren der Wasserspaltung ist die Frage der dynamischen Prozessführung und der thermischen Zyklfestigkeit im solaren Tag-Nacht Betrieb.

Es gibt also mehrere Wege, Wasserstoff aus Wasser mit Strom oder Wärme aus erneuerbaren Energien bereitzustellen. Konkurrenz beflügelt die Kreativität, und Synergien mit unterschiedlichen Entwicklungslinien der Brennstoffzellenforschung tragen zur weiteren Intensivierung der Forschung im Verbund zur Bereitstellung von Wasserstoff bei.

Weitere Informationen können den folgenden Web-Seiten entnommen werden:

<http://www.dlr.de/tt>

<http://www.fz-juelich.de/iwv>

<http://www.ise.fhg.de>

<http://www.hi2h2.com>

<http://www.hysolar.com>

Wasserstoffgewinnung aus Erdgas – Anlagenentwicklung und Systemtechnik

Dr. Thomas Aicher

Fraunhofer ISE
thomas.aicher@
ise.fraunhofer.de

Prof. Dr. Ludger Blum

FZ Jülich
l.blum@fz-juelich.de

Dr. Michael Specht

ZSW
michael.specht@
zsw-bw.de

Einleitung

Die Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas ist ein Standardverfahren der Großchemie und wird seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt, um die chemische Industrie und Raffinerien mit Wasserstoff zu versorgen. Neben der Elektrolyse ist die Reformierung das wichtigste Verfahren zur Wasserstofferzeugung. Jährlich werden weltweit über 500 Mrd. Norm-Kubikmeter (Nm³) Wasserstoff durch Reformierung und ca. 15 Mrd. Nm³ durch Elektrolyse erzeugt. Ein Großteil dieser Menge wird direkt in der chemischen und petrochemischen Industrie verwendet.

Kleinere Verbraucher konnten bislang mit Flaschen bündeln oder über Wasserstoffleitungen beliefert werden. Mit dem steigenden Interesse an Brennstoffzellen zur Energieumwandlung wird auch der Bedarf an einer dezentralen Wasserstoffversorgung steigen. Sie kann mittels Speicher/Pipeline oder dezentraler Erzeugung in kleinen Reformieranlagen gewährleistet werden.

Grundlagen der Reformierung

Mit Reformierung bezeichnet man die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in Wasserstoff. Als Nebenprodukt fallen dabei Wasserdampf, Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) an. Wird Luft als Oxidationsmittel eingesetzt, findet sich zusätzlich auch noch Stickstoff im Produktgas des Reformers. Die Reformierreaktion selbst besteht aus vielen Einzelschritten, die - vor allem bei höheren Kohlenwasserstoffen - nur zu einem geringen Teil verstanden sind. Die Reaktionen lassen sich durch Katalysatoren beschleunigen. Neben hohen Temperaturen von 700 bis 900 °C und einem Katalysator ist noch ein Oxidationsmittel, z. B. Wasserdampf oder Sauerstoff (Luft) erforderlich. Abhängig vom Oxidationsmittel lassen sich drei Reformierverfahren unterscheiden:

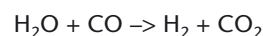
- **Dampfreformierung:** Wird reiner Wasserdampf verwendet, spricht man von Dampfreformierung. Diese Reformierung ist endotherm, d. h. es muß von außen Wärme zugeführt werden, damit die Reaktion abläuft.
- **Partielle Oxidation (POX):** Verwendet man Sauerstoff (oder Luft) zur Reformierung, spricht man von partieller Oxidation, welche exotherm ist, d.h. Wärme freisetzt.
- **Reformierung mit einer Mischung von Luft und Wasserdampf:** Schließlich kann die Reformierung auch mit einer Mischung von Luft und Wasserdampf durchgeführt werden, wobei das Verhältnis von Luft und Wasser meist so eingestellt wird, daß keine Wärmezufuhr oder -abfuhr nötig ist (autotherme Reformierung).

Ganz allgemein lassen sich die chemischen Reaktionen, die bei der Reformierung eines Kohlenwasserstoffs ablaufen, schreiben als:



Bei der Reformierung konkurrieren also die C- und die H-Atome um eine Verbindung mit Sauerstoff. Der Sauerstoff kann in verschiedener Form eingesetzt werden, wie z. B. als O₂ oder auch H₂O. Jedoch soll möglichst wenig Wasserstoff zu Wasser oxidieren, um eine hohe Wasserstoffausbeute zu erreichen. Dazu werden geeignete Katalysatoren eingesetzt.

Das Produktgas nach dem Reformierreaktor enthält noch sehr viel CO, das in einem nachfolgenden Reaktor bei Temperaturen zwischen 250 und 400 °C mit Wasserdampf zu CO₂ oxidiert wird (so genannte Shift-Reaktion). Angenehmer Nebeneffekt dieser Reaktion ist die Bildung von Wasserstoff, gemäß der Gleichung:



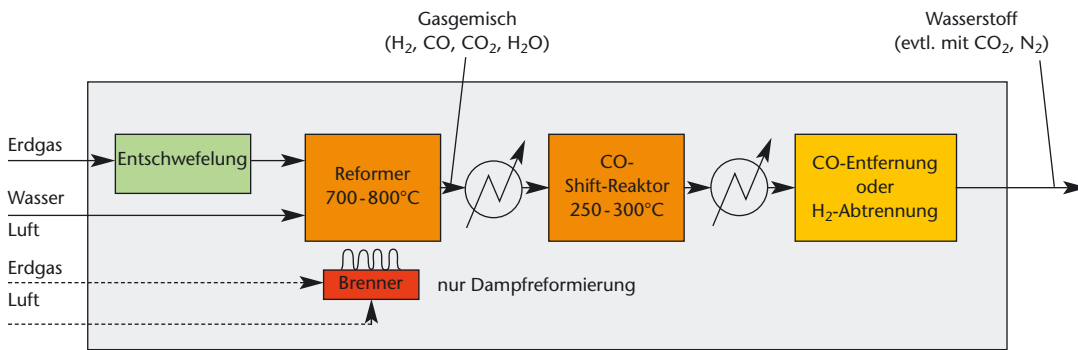


Abbildung 1 Reformeranlage bestehend aus dem eigentlichen Reformer, dem Shift-Reaktor und der H₂-Abtrennung/CO-Entfernung

In einem letzten Schritt wird nun der Wasserstoff gereinigt, indem entweder das verbleibende CO entfernt (CO-Entfernung) oder der Wasserstoff abgetrennt wird (H₂-Abtrennung). Während das erste Verfahren ein Gasgemisch liefert, das neben hohen Anteilen an Wasserstoff auch noch CO₂ und eventuell auch Stickstoff enthält, gewinnt man mit dem zweiten Verfahren reinen Wasserstoff (Abb. 1).

(z. B. Wasserstofftankstellen für Brennstoffzellen-Busse, Forschungslabore, etc.). Kleine Wasserstoffverbraucher (bis einige 100 Nm³/h) werden derzeit vornehmlich aus zentralen Erzeugern mittels Pipeline, Druckgasflaschen oder Flüssigwasserstofftanks versorgt. Andererseits können kleine, dezentrale Verbraucher auch direkt vor Ort Wasserstoff erzeugen, in kleinen Wasserstoffherzeugern, die z. B. Erdgas, flüssige Kohlenwasserstoffe oder Methanol/Ethanol in Wasserstoff umwandeln.

Wasserstoffversorgung

Wasserstoff wird derzeit zum größten Teil in zentralen Dampfreformern aus Erdgas und Erdölfraktionen hergestellt. Es gibt heute schon eine Vielzahl „kleiner“ Wasserstoffverbraucher, wie z. B. Betriebe der Stahlerzeugung (Stahlhärting), Medizintechnik, Elektrotechnik und in zunehmendem Maße Brennstoffzellensysteme

Diese beiden Möglichkeiten der Wasserstoffversorgung kleiner Verbraucher sind in Abb. 2 dargestellt. Bei der zentralen Wasserstoffherzeugung ist die CO₂-Abtrennung aus dem Herstellungsprozess mit anschließender CO₂-Sequestrierung möglich. Dies wäre zwar auch bei der dezentralen Erzeugung im Prinzip technisch möglich, jedoch nicht wirtschaftlich.

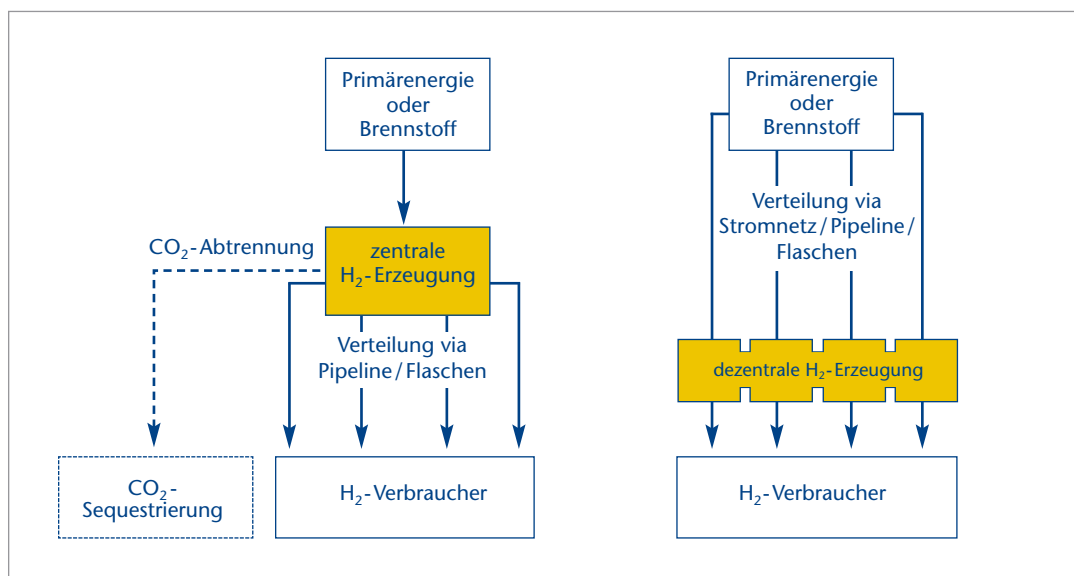
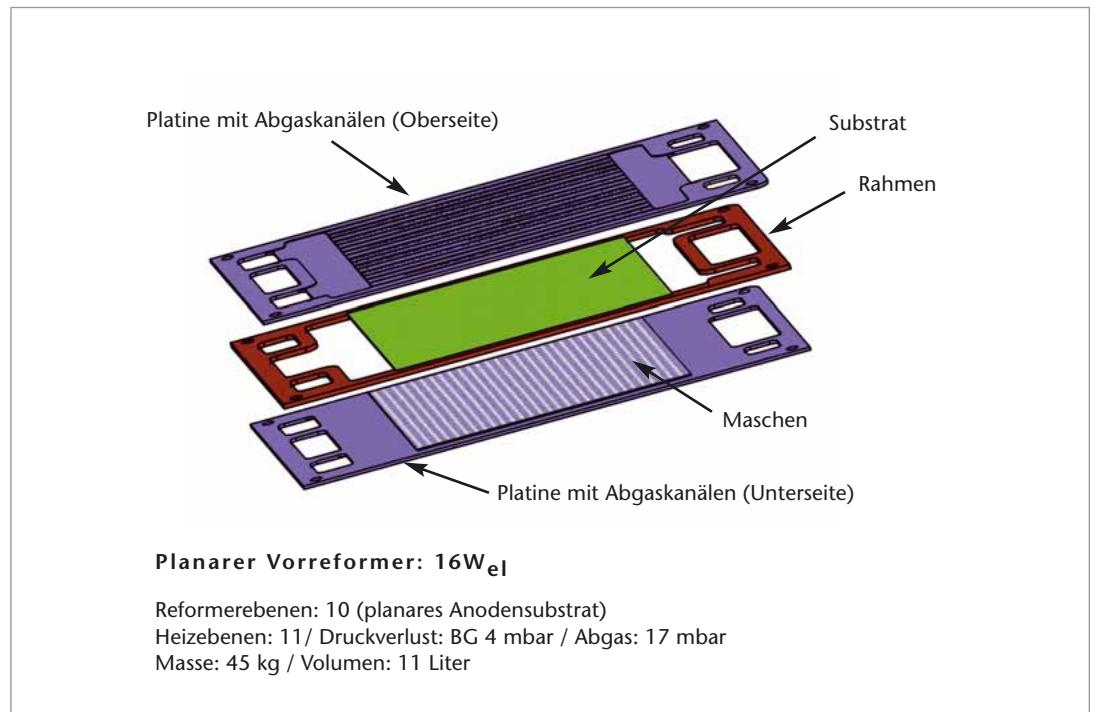


Abbildung 2 Möglichkeiten der Versorgung kleiner Wasserstoffverbraucher durch zentrale (linkes Bild) oder dezentrale Wasserstoffherzeuger (rechtes Bild).

Abbildung 3
Komponenten eines
abgasbeheizten plana-
ren Vorreformers für
eine SOFC



Forschung und Entwicklung in den Instituten des FVS

Forschungszentrum Jülich

Am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik des FZ Jülich werden seit Beginn der 90er Jahre Untersuchungen zum Verhalten unterschiedlicher Katalysatoren bei der Erdgasreformierung durchgeführt. Bei den Untersuchungen zur Reformierung flüssiger Treibstoffe, hier vor allem Diesel, wurde besonderes Augenmerk auf die Problematik der Rußabscheidung bei der Dampfreformierung gelegt. Es wurden bereits früh kompakte planare Reformer entwickelt und getestet.

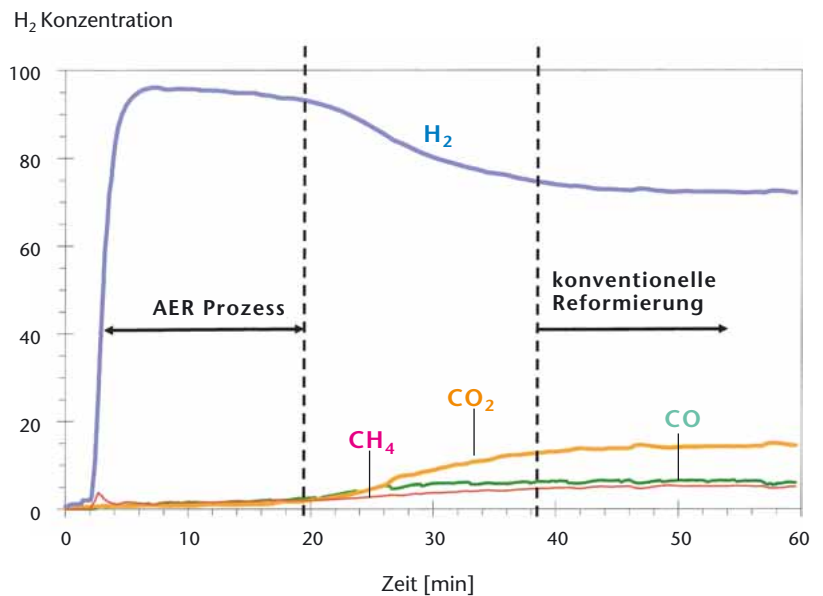
Der größte hatte eine Leistung von 10 kW_{eI}. Der Schwerpunkt der Untersuchungen im Bereich der Erdgasreformierung liegt auf der oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), die die Möglichkeit bietet, das Methan direkt in der Zelle am Anodenkatalysator zu reformieren. Da CO für die SOFC einen Brennstoff darstellt, sind die in Abb. 1 beschriebene Shiftstufe und die Feinreinigung nicht erforderlich. Zudem kann die autotherme Reformierungsreaktion in der Brennstoffzelle zum Kühlen verwendet werden, wodurch der Systemwirkungsgrad deutlich ansteigt.

Hierzu wurden das Reformierungsverhalten des Anodenkatalysators eingehend untersucht und Modelle für die Reformierungskinetik als Funktion der Temperatur aufgestellt. Es zeigte sich, dass der verwendete Nickelkatalysator für die interne Reformierung sehr gut geeignet ist. Da neben Methan aber auch höhere Kohlenwasserstoffe im Erdgas enthalten sind, muss ein Teil des Erdgases vor Eintritt in die Brennstoffzelle reformiert werden, um zu vermeiden, dass sich in den Rohrleitungen oder in der SOFC Kohlenstoff abscheidet. Deshalb konzentriert sich die Arbeit zur Zeit auf die Entwicklung eines kompakten planaren Vorreformers, der einfach in die SOFC-Anlage zu integrieren ist. Da sich das Anodenmaterial als sehr guter Reformierungskatalysator erwiesen hat, wurde auf dieser Basis ein planarer 5 kW_{eI} Reformer entwickelt (Abb. 3) und über mehrere 1000 Stunden getestet. Für die erforderliche Reformierungsrate von ca. 20% ist eine Reformertemperatur von ca. 500°C ausreichend. Auf dieser Basis werden in 2005 Komponenten für eine 20 kW_{eI} SOFC-Anlage gefertigt.

Zentrum für Solarenergie- und Wasserstoff-Forschung

Das ZSW in Stuttgart verfolgt bei der Reformierung von Erdgas zwei verschiedene Wege. Im Bereich kleiner Gaserzeugungssysteme (einige kW) wird ein Reformat zur Versorgung von PEM-Brennstoffzellen erzeugt. Die Entwicklung des Gesamtsystems erfolgt hierbei zusammen mit der Firma WS Reformer GmbH. Der Aufbau des Systems entspricht im Wesentlichen dem in *Abb. 1* dargestellten Konzept einer Erdgas-Dampfreformierung. Die Besonderheit des auf 4 kW_{el} ausgelegten Systems ist eine hohe thermische Integration der Systemkomponenten und die Verwendung eines FLOX-Brenners zur Beheizung des Dampfreformers, in dem alle Gasströme (Erdgas, Reformat, Anodenrestgas) rückstandsfrei umgesetzt werden.

Ein weiteres Schwerpunktthema im ZSW ist die Reformierung von Erdgas (und anderer fossiler Brennstoffe) in Gegenwart eines Hochtemperatur-CO₂-Absorbers (z. B. CaO). Vorteil dieser Reaktionsführung ist, dass während der Reformierung das entstehende CO₂ (und CO über die Shift-Reaktion) eingebunden wird. Bereits nach der ersten Reaktionsstufe haben die Produktgase eine H₂-Konzentration von über 95%, was die nachfolgende Produktgasaufbereitung entscheidend vereinfacht. Ein Ergebnis der absorptionsunterstützten Reformierung (AER-Prozess, Absorption Enhanced Reforming) mit einem hohen H₂-Anteil in einem Festbettreaktor ist in *Abb. 4* wiedergegeben. Sobald das Sorbens beladen ist, nähert sich die Gaszusammensetzung der einer konventionellen Methan-Wasserdampfreformierung an. Durch die CO₂-Absorption werden nicht nur die Reaktionsgleichgewichte in Richtung der gewünschten Produkte verschoben, sondern auch die Wärme für die endothermen Reaktionen aufgebracht. Ein wesentlicher Vorteil dieser Reaktionsführung ist der Anfall reinen Kohlendioxids bei der Regeneration des Hochtemperatur-Absorptionsmittels. Die Freisetzung erfolgt hierbei durch Temperatur und/oder Druckwechsel. Mit diesem Verfahren können potenziell höhere Wirkungsgrade als mit nachgeschalteten Shift-Stufen und einem Wäscher zur Abtrennung des CO₂ erzielt werden. Für die kontinuierliche Erzeugung hoher H₂-Anteile nach dem AER-Verfahren werden zwei Wirbelbett-Reaktoren mit einem



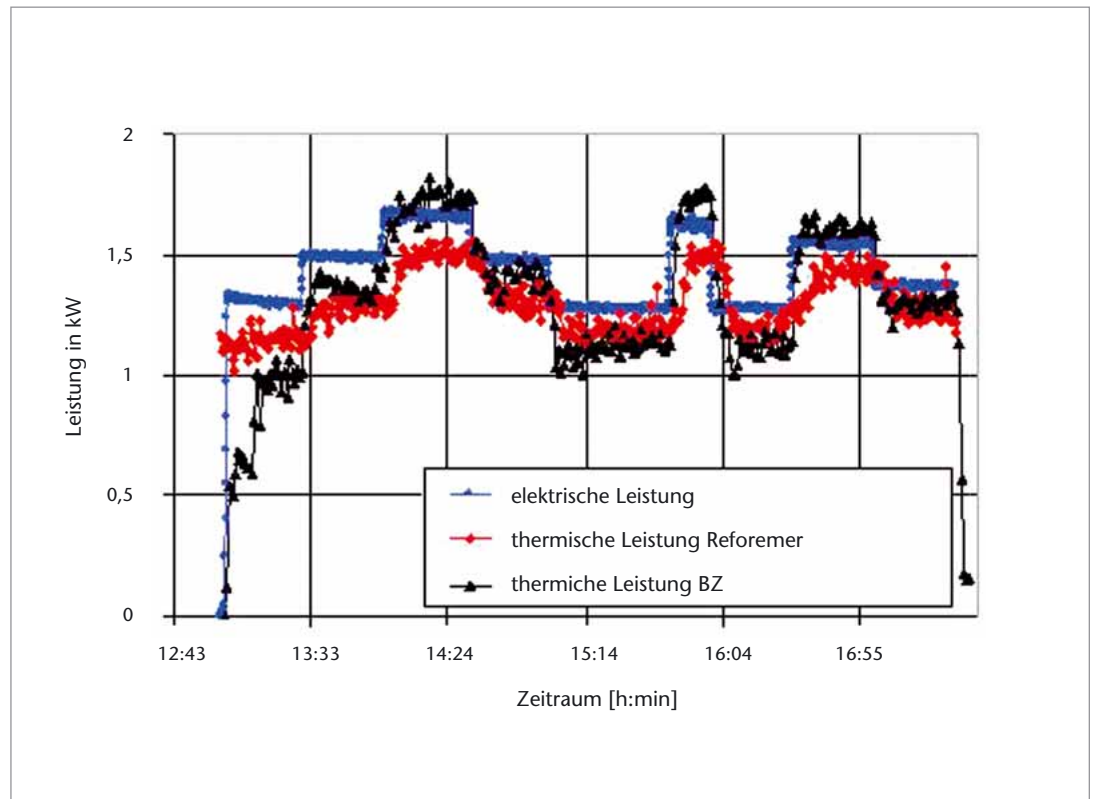
umlaufenden Sorbens so gekoppelt, dass in einem Reaktor ständig absorptionsunterstützt reformiert und im zweiten unter CO₂-Freisetzung bei höheren Temperaturen regeneriert wird. Sollte sich die CO₂-Sequestrierung wie in *Abb. 2* angedeutet als ein gangbarer Weg zur Treibhausgasreduzierung erweisen (z. B. in Aquiferen), bietet der AER-Prozess eine energetisch effiziente Variante zur Nutzung fossiler Ressourcen unter CO₂-Abtrennung.

Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

Die Abteilung Energietechnik des Fraunhofer ISE beschäftigt sich seit mehr als fünfzehn Jahren mit der katalytischen Wasserstoffherzeugung aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie Erdgas, Benzin, Diesel oder Kerosin sowie aus biogenen/regenerativen Energieträgern wie Ethanol oder Rapsöl. In dieser Zeit wurden zahlreiche Projekte zur Reformierung durch autotherme Reformierung, Dampfreformierung und katalytische partielle Oxidation durchgeführt. Die Größe der Anlagen lag zwischen 1 und 20 kW_{el} bezogen auf die Wasserstoffproduktion. Parallel dazu wurden in zahlreichen Labortestständen Katalysatoren zur Reformierung untersucht. In 2003 wurden zwei Erdgasdampfreformer am Fraunhofer ISE entwickelt, die Wasserstoff für Brennstoffzellen produzieren. Diese Erdgasdampfreformer sind Teil zweier Demonstrationsanlagen für sogenannte Brennstoffzellen-BHKWs. Sie liefern bei Vollast 2 kW elektrischen Strom und 5 kW thermische Energie bei ca. 60 - 80 °C.

Abbildung 4
Verlauf der Gaszusammensetzung bei der absorptionsunterstützten Wasserdampf-
Reformierung (AER-Prozess) von Methan in einem Festbettreaktor mit CaO als Absorbiermaterial

Abbildung 5
Elektrische und
thermische Leistung
des Reformers-Brenn-
stoffzellen-BHKWs
bei Lastsprüngen



Mit dem Erdgasreformer gelang es, eine Anlage zu entwickeln, die sicher und zuverlässig über Leistungsbereiche von 50 bis 100% Last Wasserstoff mit weniger als 20 ppm CO produziert. Damit ist das Produktgas des Reformers auch für die PEM-Brennstoffzelle der Demonstrationsanlage geeignet. So konnte der Reformer erfolgreich in ein vollautomatisch gesteuertes Brennstoffzellen-BHKW integriert werden. Die Brennstoffzelle stammt vom Projektpartner ZSW. Ein Wechselrichter wandelt den von der Brennstoffzelle produzierten Gleichstrom in Wechselstrom um und speist ihn in das Elektrotzetz des Hauses ein. Die von Reformer und Brennstoffzelle produzierte thermische Energie wird über einen Kühlwasserkreislauf abgeführt.

In *Abb. 5* ist das Betriebsverhalten der Gesamtanlage bei schnellen Lastwechseln (stromgeführt) gezeigt. Zu sehen ist die elektrische Leistung, die im Bereich zwischen 1,3 und 1,7 kW vorgegeben wird (blaue Kurve), und die Antwort der thermischen Leistungen des Reformers und der Brennstoffzelle (rote und schwarze Kurve).

Es lässt sich leicht erkennen, daß die thermischen Leistungen der beiden Anlagenteile fast genauso groß sind, wie die elektrische Leistung der Gesamtanlage. Insgesamt war die Anlage bis heute 1000 Stunden in Betrieb, ohne nennenswerte Leistungsverluste. Der elektrische Wirkungsgrad der Anlage bewegt sich um die 30%.

Wasserstoffherzeugung aus Dieselkraftstoffen

Gewinnung von flüssigen Kraftstoffen

Flüssige Kraftstoffe verschiedener Herkunft können in ein wasserstoffreiches Gasgemisch umgewandelt werden. Dies geschieht mit Hilfe der sogenannten Reformierung. Aus der Raffinerie von Erdöl werden verschiedene Fraktionen gewonnen: Flüssiggas, Rohbenzin, Diesel und Kerosin sowie schweres Heizöl (Abb. 1). Ein zweiter Herkunftsbereich sind synthetische Kraftstoffe wie synthetischer Diesel oder synthetische Alkohole, die nach dem katalytischen Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt werden (Abb. 1). Kraftstoffe aus Biomasse stellen den dritten Bereich dar: Synthetischer Diesel, der ebenfalls nach dem Fischer-Tropsch Verfahren hergestellt wird, Bioalkohole aus Zuckerrohr oder Biodiesel aus Rapsöl. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt haben die Raffinerieprodukte aus Erdöl den weitaus größten Marktanteil an der Bereitstellung von flüssigen Kraftstoffen. Der Marktanteil von Biokraftstoffen wird in Zukunft steigen müssen, da die Ressourcen an Erdöl endlich sind.

Reformierungsverfahren

Die Verfahren zur Reformierung von flüssigen Kraftstoffen können in katalytische und nicht-katalytische Methoden eingeteilt werden. Zum katalytischen Bereich gehört die autotherme Reformierung. Dieser Prozess vereint eine stark exotherme katalytische partielle Oxidation mit einer endothermen katalytischen Dampfreformierung in einem Reaktionsapparat ohne räumliche Trennung. Beide, die partielle Oxidation und auch die Dampfreformierung können bei höheren Temperaturen auch ohne Katalysator durchgeführt werden und gehören dann zu den nichtkatalytischen Methoden. Dabei werden überkritische Reaktionsbedingungen eingestellt, das heißt Temperaturen von 400 °C - 600 °C und Drücke zwischen 250 bar und 300 bar. Weitere nicht-katalytische Verfahren zur Reformierung von flüssigen Kraftstoffen sind die Pyrolyse und die Plasmareformierung im Lichtbogen. Bei diesen Verfahren werden der Kraftstoffe in seine elementaren Bestandteile Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt (Abb. 2).

Dr. Joachim Pasel
FZ Jülich
j.pasel@fz-juelich.de

Dr. Ralf Peters
FZ Jülich
ra.peters@fz-juelich.de

Dr. Thomas Aicher
Fraunhofer ISE
thomas.aicher@ise.fraunhofer.de

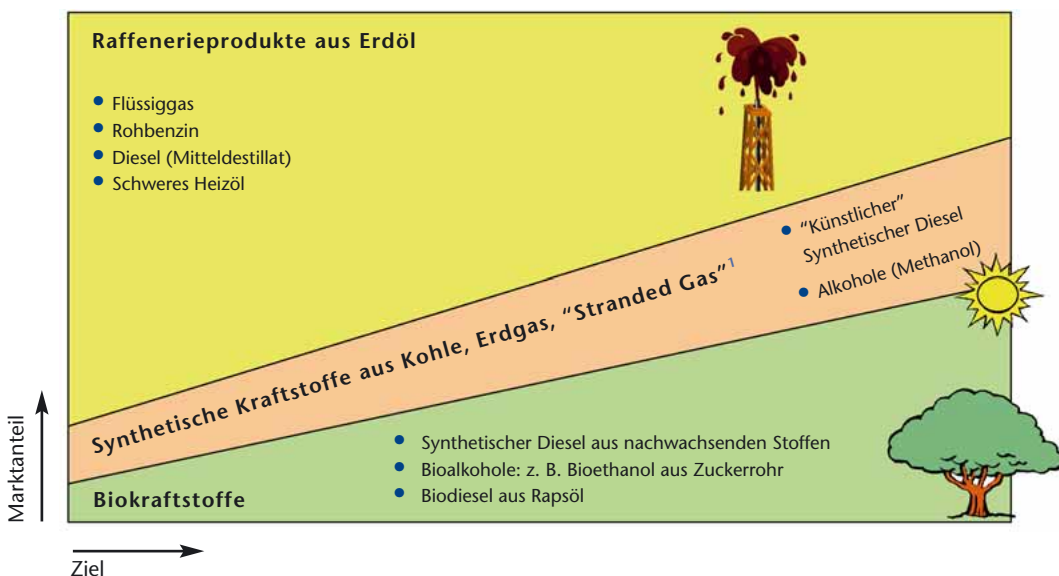


Abbildung 1 Herkunftsbereiche, aus denen flüssige Kraftstoffe für die Reformierung gewonnen werden. Die Marktanteile sind nicht maßstäblich zu sehen. Sie sollen nur andeuten, dass es auch flüssige Kraftstoffe aus Biomasse und Syntheseverfahren gibt.

¹"Stranded Gas" bezeichnet ökonomisch nicht oder nur sehr schwer erschließbare Erdgasvorkommen.

● Nicht-Katalytische Verfahren

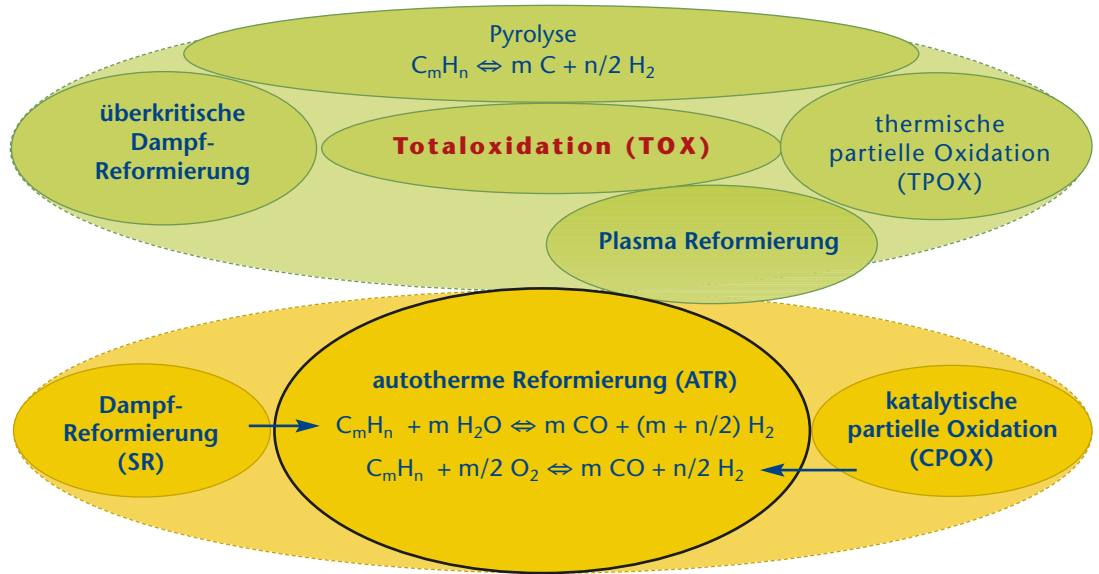


Abbildung 2
Verfahren zur
Reformierung von
flüssigen Kraftstoffen

● Katalytische Verfahren

Die Reformierung von Benzin, Diesel, Kerosin oder leichtem Heizöl findet Anwendungen im Pkw- und Lkw-Bereich, bei Flugzeugen, Schiffen und Hausheizungen.

Zentren. Außerdem schaden schwefelhaltige Substanzen im Kraftstoff den Katalysatoren der Brennstoffzelle. Tab. 1 fasst dazu geeignete Verfahren zusammen.

Entschwefelung

Wenn bei der Reformierung flüssige Kraftstoffe mit hohen Schwefelgehalten (2000 ppm - 3000 ppm) zum Einsatz kommen (zum Beispiel für Schifffahrten), ist eine vorherige Entschwefelung notwendig, um den Katalysator vor den schwefelhaltigen Komponenten zu schützen. Denn Schwefelverbindungen blockieren die für die Reformierungsreaktion notwendigen aktiven

Am häufigsten wird die Hydrierung eingesetzt: Zunächst wird der Kraftstoff verdampft; danach werden die Schwefelverbindungen bei erhöhtem Druck hydriert und in Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Nachteilig für dieses Verfahren ist, dass von außen Wasserstoff zur Verfügung zugeführt werden muss. Bei diesem Verfahren stehen adsorptive, extraktive und oxidative Prozesse zur Auswahl; die beiden letzteren befinden sich noch in der Forschungs- und Entwicklungsphase.

Tabelle 1
Übersicht über
verschiedene
Entschwefelungs-
verfahren

Verfahren	Beschreibung	Erfahrung	Anmerkungen
Hydrierung	H ₂ bricht S-Verbindungen auf (Katalysator)	Weltweit eingesetztes, kommerzielles Verfahren	Hohe Drücke und H ₂ erforderlich
Adsorption	Katalysator adsorbiert S-Verbindungen die im Regenerations-schritt wieder freigesetzt werden	Kommerzielles Verfahren, wenige Anlagen	
Extraktion	Extraktionsmittel, das S-Verbindungen bindet und in Diesel nicht löslich ist	im Stadium der F&E	Kein H ₂ erforderlich, Umgebungsdruck
Oxidation	Chemikalien, die S-Verbindungen oxidieren	im Stadium der F&E	Kein H ₂ erforderlich, Umgebungsdruck

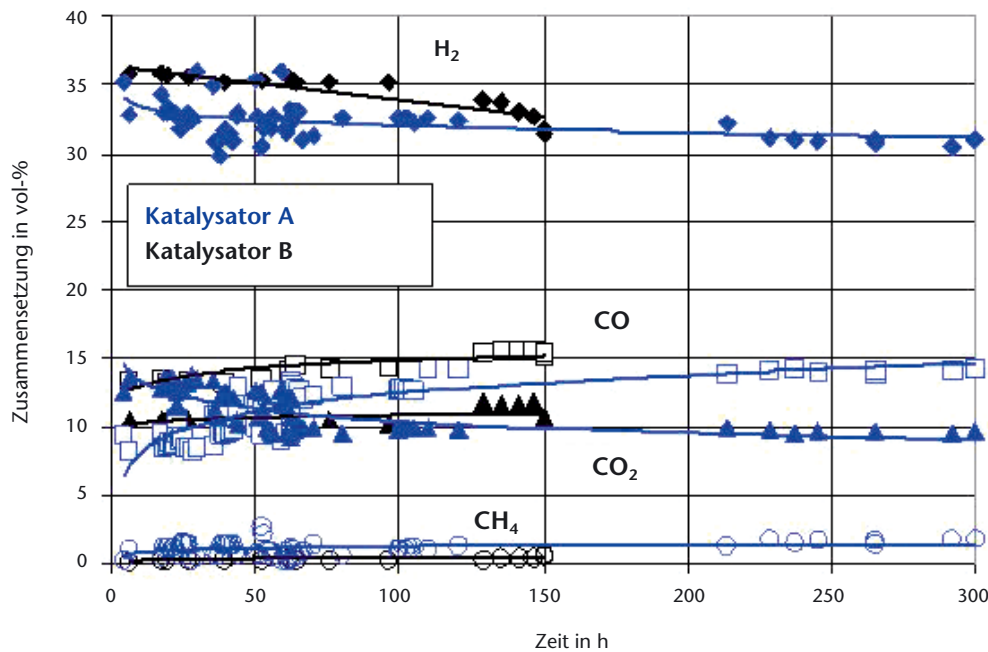


Abbildung 3
Gemessene Gaszusammensetzung (trocken) für zwei unterschiedliche Katalysatoren im Dauerversuch. Gezeigt sind Messwerte für Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan.

Arbeiten zum Thema Reformierung von Dieselkraftstoffen am Fraunhofer ISE

Die Abteilung Energietechnik des Fraunhofer ISE entwickelt seit vielen Jahren Reformer für flüssige Kohlenwasserstoffe. Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der italienischen Firma Ansaldo Fuel Cell SpA (AFCo) in Genua entwickelten die Ingenieure des Fraunhofer ISE eine Reformer-Anlage, die Diesel durch autotherme Reformierung in Synthesegas umwandelt. Diese Pilot-anlage besitzt eine Leistung von 100 kW_{th} bezogen auf den Heizwert von Diesel. Das produzierte Synthesegas, ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, kann dann in einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) verstromt werden.

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme der Reformer-Pilotanlage wurde das Zeitstandverhalten zweier unterschiedlicher kommerzieller Katalysatoren in Dauerversuchen getestet. Im Dauerbetrieb wurden Temperaturverläufe an verschiedenen Stellen innerhalb der Katalysatorwabe und die Veränderung der Produktgaszusammensetzung beobachtet. Die Ergebnisse sind in [Abb. 3](#) dargestellt. Es wurde festgestellt, dass sich im Zeitraum vom 300 Stunden (Katalysator A) und 150 Stunden (Katalysator B) keine wesentlichen

Verschlechterungen der Katalysatoraktivitäten beobachten lassen. Bei den gewählten Betriebsparametern hat sich kein Ruß im Reaktor gebildet und der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen (C₆+) im Produktgas lag unter 10 ppm. Letzterer ist ein Wert, der für eine MC-Brennstoffzellen akzeptabel ist.

Bei einer Vergrößerung des Anlagemaßstabs, die derzeit erfolgt, wird ein Technologiedemonstrator aufgebaut, der mit einer MC-Brennstoffzelle der Firma AFCo (350 kW_{el}) kombiniert wird.

Arbeiten zur Reformierung von Dieselkraftstoffen am FZ Jülich

Im Institut für Energieverfahrenstechnik (IWW-3) im FZ Jülich wurde ein Reformer für Dieselkraftstoff entwickelt, der in [Abb. 4](#) zu sehen ist. Dieser Reformer ist in der Lage, eine Wasserstoffmenge zu produzieren, die für eine Leistung von 3 - 5 kW_{el} in einer Brennstoffzelle ausreicht. Er verfügt über eine Kaltstartvorrichtung, eine interne Dampferzeugung und eine Vorrichtung zur Auskoppelung der bei der Reformierung anfallenden Prozesswärme.

Abbildung 4
Diesel-Reformer
des FZ Jülich



Ist der Katalysator bereits auf 350°C vorgewärmt, beträgt die Startzeit 1 min, ansonsten ca. 7 min. Im oberen Bereich des Reformers befindet sich eine Zweistoffdüse, mit deren Hilfe der flüssige Dieselkraftstoff mit einem Luftstrom zusammen als Aerosol versprüht wird. Dabei ist es wichtig, dass die Temperatur im Inneren der Düse 120°C nicht überschreitet (Abb. 6, Zone 1), um eine

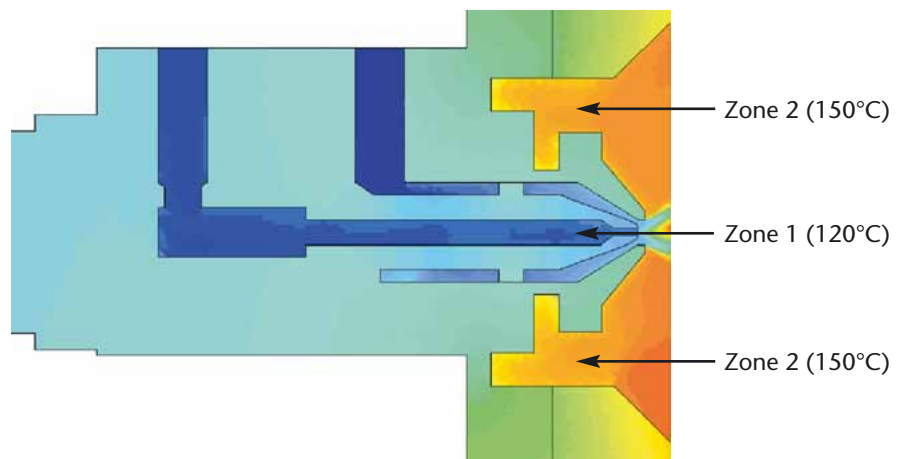
Pyrolyse und eine Verdampfung des Kraftstoffes zu vermeiden. Denn eine Pyrolyse würde zur Verstopfung der Düse führen. Setzt die Verdampfung des Diesels bereits in der Düse ein, ist eine kontinuierliche Dosierung nicht mehr möglich. Andererseits darf die Temperatur auf der äußeren Oberfläche der Düse ca. 150°C nicht unterschreiten, da sonst der Kraftstoff dort kondensiert und sich anreichert (Abb. 6, Zone 2). Dies würde zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Düse führen, wodurch ihre Funktion langfristig beeinträchtigt wird. Abb. 5 verdeutlicht einen solchen Prozess der kontinuierlich anwachsenden Ablagerungen auf der Düse unter ungünstigen Reaktionsbedingungen.

Um die beschriebenen Anforderungen an die Temperaturverhältnisse im Inneren der Zweistoffdüse besser verstehen und vorhersagen zu können, werden im FZ Jülich CFD-Modellierungen (Computational Fluid Dynamics) durchgeführt. Sie haben zum Ziel, in Abhängigkeit von gegebenen Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit der Medien Luft und Dieselkraftstoff und der Geometrie der Zweistoffdüse möglichst genaue Angaben zu liefern, welche Temperaturen sich in der Düse einstellen werden. Abb. 6 zeigt das Ergebnis einer solchen Modellierung.

Abbildung 5
Kohlenstoffhaltige
Ablagerungen bei der
Diesel-Reformierung
bei falscher Tempera-
tureinstellung



Abbildung 6
CFD-Modellierung der
Zweistoffdüse



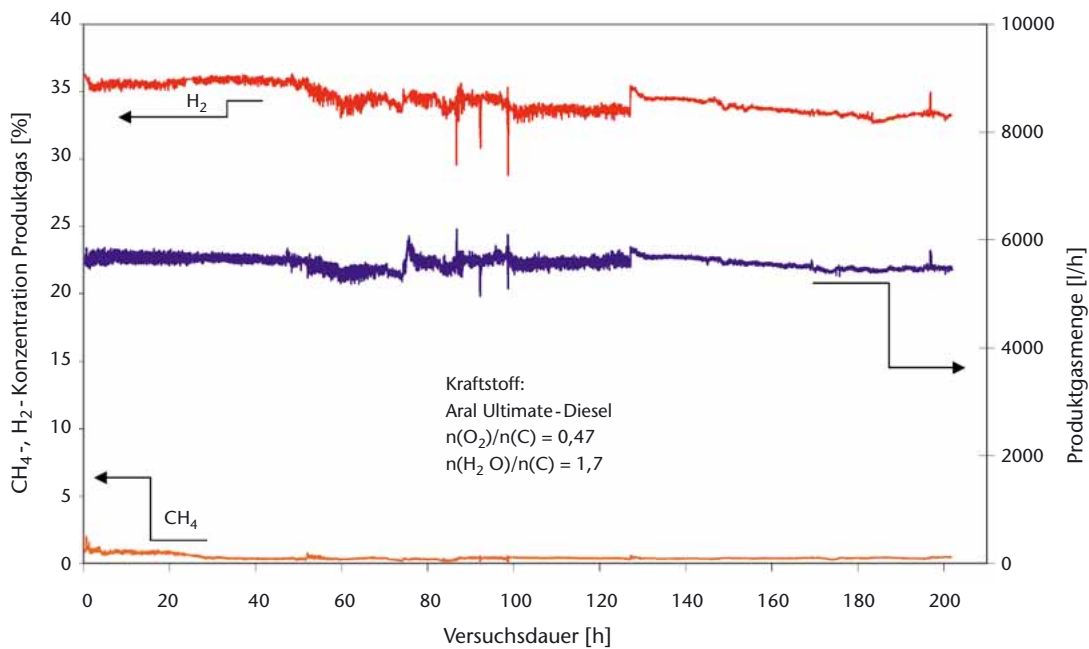


Abbildung 7
Methan-, Wasserstoffkonzentration und Produktgasmenge bei der Autothermen Reformierung

Mit dem Diesel-Reformer des FZ Jülich (Abb. 4) ist es möglich, kommerziell erhältlichen Dieselkraftstoff, den Ultimate-Diesel von Aral, über einen Zeitraum von 200 h mittels der autothermen Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umzuwandeln. In Abb. 7 ist dieses Experiment dargestellt.

Abb. 7 zeigt, dass sich die Konzentration von Wasserstoff während des Experiments von ca. 35% zu Beginn auf ca. 33% nach 200 h verringerte. Einen vergleichbaren Trend zeigte die Produktgasmenge. Die Konzentration an Methan war während des gesamten Versuches sehr gering. Trotz der leichten Verschlechterung der Wasserstoff-Ausbeute konnte die Reformierung mit hohen Wirkungsgraden durchgeführt werden. Zu Beginn des Experimentes betrug er mehr als 80%, nach 190 h immerhin noch mehr als 75%. Der Diesel-Umsatz war nach 190 h größer als 99%.

Ausblick

Soll das bei der Reformierung erzeugte Gas in eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle geleitet werden, muss es von Kohlenmonoxid gereinigt werden. Diese entsteht aus thermodynamischen Gründen ebenfalls bei der Reformierung. Kohlenmonoxid stellt ebenso wie Schwefelverbindungen ein Gift für die Katalysatoren der Brenn-

stoffzelle dar. Die Reinigung wird im sogenannten Wasser-Gas-Shift-Reaktor sowie im Reaktor für die präferenzielle Oxidation durchgeführt. Ziel der zukünftigen Arbeiten am FZ Jülich wird es sein, diese beiden entwickelten und getesteten Reaktoren mit dem eigentlichen Reaktor für die Reformierung zu verschalten und das dann saubere Produktgas in die Brennstoffzelle zu führen. Auf dem diesjährigen Fuel Cell Seminar in San Antonio, USA hat das FZ Jülich diese Komponenten in unverschaltetem Zustand ausgestellt. Abb. 8 zeigt die Ausstellungsvitrine mit den erwähnten Komponenten.



Abbildung 8
Vitrine des FZ Jülich in San Antonio, USA

Wasserstofferzeugung aus Biomasse – Wasserspaltung mit organischen Verbindungen

Dr. Nikolaos Boukis

Forschungszentrum
Karlsruhe
nikolaos.boukis@
itc-cpv.fzk.de

Dr. Nicolaus Dahmen

Forschungszentrum
Karlsruhe
Nicolaus.Dahmen@
itc-cpv.fzk.de

**Prof. Dr. Eckhard
Dinjus**

Forschungszentrum
Karlsruhe
eckhard.dinjus@
itc-cpv.fzk.de

**Prof. Dr. Konrad
Scheffer**

Universität Kassel
Institut für
Nutzpflanzenkunde
scheffer@
wiz.uni-kassel.de

Einführung

Der hier vorgestellte Prozess wird im Druck- und Temperaturbereich des überkritischen Wassers¹ durchgeführt und zielt auf die effektive energetische Nutzung nasser Biomasse ab. Ein großer Teil der Restbiomasse fällt als nasses Ausgangsmaterial an, das bis zu 95 % Wasser enthält und derzeit trotz vorhandenen Potenzials kaum energetisch genutzt wird. Mit den konventionellen Gaserzeugungsverfahren werden bei hohen Wassergehalten nur sehr niedrige Wirkungsgrade erzielt.

Das Ziel der hier dargestellten Arbeit ist es daher, in effektiverer Weise Wasserstoff zu erzeugen und damit einen Beitrag zur Bereitstellung von Wasserstoff als Basis für zukünftige Energieerzeugung aus nicht fossiler Quelle zu leisten. Das wasserstoffreiche Produktgas ist, nach entsprechender Konditionierung, zur Verstromung in Gasmotoren, Turbinen oder Brennstoffzellen, aber auch für chemische Synthesen, z. B. von Kraftstoffen, geeignet.

Die Entwicklung dieses Prozesses (im Englischen als Super Critical Water Gasification, abgekürzt SCWG bezeichnet) wird seit Ende der 90er Jahren intensiv untersucht und entwickelt. Ohne Zusatz von Sauerstoff reagieren dabei organische Substanzen mit überkritischem Wasser. Kohlenstoff wird zu CO₂ oxidiert und Wasserstoff wird sowohl aus den organischen Substanzen als auch aus Wasser freigesetzt.

Die Prozessdurchführung beginnt mit der Vor-konditionierung des Ausgangsmaterials. Die Biomasse wird zerkleinert, die Konzentration eingestellt und mit einer Hochdruck-Dosierpumpe auf den Betriebsdruck gebracht. Da es sich um ein flüssiges wässriges Gemisch handelt, ist der erforderliche Energieaufwand gering. Das komprimierte Gemisch wird einem Wärmetauscher, Vorwärmer und Reaktor zugeführt. Dort entsteht nach kurzen Verweilzeiten ein gasförmiges Produkt, hauptsächlich Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid.

Danach wird das heiße Reaktionsprodukt in den Hauptwärmetauscher zur Aufheizung des Ausgangsmaterials zurückgeführt. Schließlich werden die Gase vom wässrigen Ausfluss separiert und das Kohlendioxid in einem Hochdruckwäscher vom Wasserstoff getrennt. Das Spektrum potenzieller Ausgangsmaterialien für die Wasserstoff-Produktion aus nasser organischer Materie ist breit (s. Tab. 1).

Aus wirtschaftlicher Sicht sind Abfallbiomasse und organisch belastete Abwässer oder Schlämme am interessantesten. Der Anbau von Energiepflanzen kann dazu beitragen, die Menge an regenerativ erzeugter organischer Materie signifikant zu steigern. Auch das Reforming von biogenen Kraftstoffen wie z. B. alkoholische Lösungen oder wasserreiche Fraktionen von Pyrolyseöl (BCO) könnte sich im Hinblick auf die Erzeugung von Wasserstoff und / oder Strom als vorteilhaft erweisen.

Tabelle 1

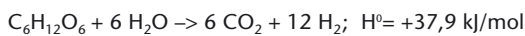
Potenzielle Ausgangsmaterialien für die Wasserstoff-Produktion aus nasser organischer Materie

Abfallbiomasse	Organische Abfälle	Kraftstoffe	Energiepflanzen
Landwirtschaft (Gewächshausabfälle, Gülle, Trester)	Industrie (Pharma, Chemie, Papier)	Bioalkohol BCO	Mais Raps Algen
Getränkeindustrie Lebensmittelindustrie	Klärschlamm		

¹Von überkritischem Wasser spricht man bei Temperaturen von über 374°C und einem Druck von 22,1 MPa.

Literaturübersicht und Laboruntersuchungen

Um die chemischen Reaktionen organischer Materie mit Wasser zur Wasserstoffherstellung zu ermöglichen, werden Temperaturen von 600 °C bei Drucken von 250 bar benötigt. Unter diesen Bedingungen reagiert z. B. Glucose nach der idealisierten Brutto- Gleichung:



Erste Versuche zur Gaserzeugung organischer Materie in überkritischem Wasser ($T > 374 \text{ °C}$, $p > 221 \text{ bar}$) wurden Ende der 70er Jahre in den USA beschrieben. Dabei wurde die prinzipielle Machbarkeit der Reaktion gezeigt.

Am Hawaii Natural Energy Institute (Universität Hawaii) wurden Laborexperimente mit Durchflußapparaturen zur Wasserstoffbildung aus Biomasse und wässrigen Abfällen (Wasserpflanzen, Holz, Klärschlamm) mit Aktivkohle als Katalysator durchgeführt. Diese Versuche ergaben einen hohen Umsatz von meist über 90%. Gleichzeitig wurde Korrosion und Verstopfung des Reaktors bei der Umsetzung von konzentrierten Ausgangsmaterialien ($>15 \text{ Gew. \%}$) beobachtet. Es zeigte sich, dass der Zusatz von Alkaliverbindungen (K^+ und Na^+) den Umsatz zu H_2 und CO_2 erhöht und dass auch die homogene Wassergas-Shift Reaktion ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$) bei hohem Druck durch die Alkalisalze katalysiert wird. Im Forschungszentrum Karlsruhe wurden zahlreiche Laborexperimente mit kontinuierlichen Anlagen mit Methan, Methanol und wasserlöslichen Modellsubstanzen durchgeführt. Überraschend bei den Versuchen mit Methanol war, dass die chemische Reaktion ohne Einsatz eines zusätzlichen Katalysators bei Verweilzeiten von wenigen Sekunden abläuft. Auch bei hohen Methanolkonzentrationen bis zu 64 Gew. % wurden Umsätze von mehr als 97% erzielt, der Wasserstoffanteil im erzeugten Gas betrug mehr als 60 Vol. %.

Die Wasserstoffherzeugung aus Restbiomassen variierender Zusammensetzung und aus biomassestämmigen Kraftstoffen (Ethanol oder Pyrolyseöle) wird in umfangreichen Screening-Tests untersucht. Die Wasserstoffkonzentration aus Ethanol liegt bei 50 - 60 Vol. %. Daneben

entsteht auch Methan (20 Vol%). Methan kann vielfältig eingesetzt werden. Teere wurden wie erwartet nicht gebildet, nach Versuchsende wurde im Reaktor allerdings ein dünner Belag aus Ruß gefunden. Die Versuchsdauer lag bei einigen hundert Stunden (Durchfluss im Bereich 100 ml/h). Pyrolyseöl aus der Flash-Pyrolyse von Biomasse enthält, je nach Einsatzstoff und Verfahren, auch Wasser. Für die wasserreichen Fraktionen von Pyrolyseöl könnte die Wasserstoffherzeugung mit dem hydrothermalen Prozess eine sinnvolle Ergänzung zur der Hochtemperatur-Gaserzeugung bei niedrigeren Drücken darstellen. Somit werden Holzessig und wasserlösliche Pyrolyseöl-Fractionen ebenfalls untersucht. Holzessig ist ein Nebenprodukt bei der Holzkohleherstellung und entspricht in seiner Zusammensetzung weitgehend der wasserlöslichen Fraktion des Pyrolyseöls. Der erste Versuch mit Holzessig ergab einen sehr hohen Kohlenstoffumsatz (der TOC² im Ausgangsmaterial beträgt 31445 ppm; im Produkt nur noch 151 ppm) und knapp 40 Vol% Wasserstoff im Produktgas. Diese Arbeiten wurden im Rahmen des Kompetenznetzwerkes ReFuelNet durchgeführt.

Pflanzliche Biomasse, so auch Energie-Pflanzen, werden 1-2 mal pro Jahr geerntet, die energetische Nutzung der Biomasse soll aber möglichst über das ganze Jahr verteilt sein. Das Institut für Nutzpflanzenkunde der Universität Kassel hat das Konzept der Feuchtkonservierung der geernteten Biomasse in Silos vorgeschlagen. Aus den wertstoffliefernden Pflanzenarten wie Hanf (Fasern), Raps (Öl), Mais (Stärke) werden nach dem Silierprozess sowohl die Wertstoffe als auch Brennstoff gewonnen, sodass die vollständige Verwertung der Pflanzen sichergestellt ist.

Im Rahmen des BMBF Kompetenznetzwerkes ReFuelNet (Koordinator ZSW) wurde Maissilage als Ausgangsmaterial für den Prozess der Konversion in überkritischem Wasser ausgewählt. Es ist gelungen, feststoffhaltige Biomasse kontinuierlich auch im Durchflussbereich von wenigen ml/min ohne Störungen zu fördern. Erste Screening-Tests der Reaktionsparameter (Temperatur, Druck, Verweilzeit, Zusätze, Konzentration) wurden durchgeführt. Auch die Bildung von Neben-

²TOC = Total Organic Carbon = organischer Kohlenstoffgehalt

produkten und die Gaszusammensetzung lassen sich so mit vergleichsweise geringem Aufwand im Vorfeld der Versuche im Pilotmassstab untersuchen. Aufgrund der geringen Massen, die umgesetzt werden, und der begrenzten Möglichkeiten zur Online-Analytik sind jedoch die Massenbilanzierungen noch zu ungenau.

Die ersten Versuchsreihen mit der Laboranlage wurden mit Grünschnitt und mit Maissilage durchgeführt. Das Ausgangsmaterial wird über ein Dispergierwerkzeug zerkleinert, um die Faserlänge zu reduzieren. Die Ausgangsmaterialkonzentration liegt meist bei bis zu 10 Gew% Trockensubstanz. Die Versuche mit Grünschnitt bestätigen die Machbarkeit der Herstellung von Wasserstoff und Methan aus Biomasse. Die Variation der Temperatur zwischen 620°C und 700°C zeigt, dass Wasserstoff mit über 40 Vol% der Hauptbestandteil des Produktgases und Methan mit etwa 25 Vol% ein nutzbares Nebenprodukt des Prozesses sind. In dieser Anlage, wie bei allen Laboranlagen, wird das CO₂ nicht abgetrennt. Dies liegt daran, dass beide Produktphasen, Gas und wässrig, gemeinsam entspannt werden. Die Phasentrennung erfolgt im Niederdruckteil des Prozesses. Das CO₂ entweicht aus der wässrigen Pha-

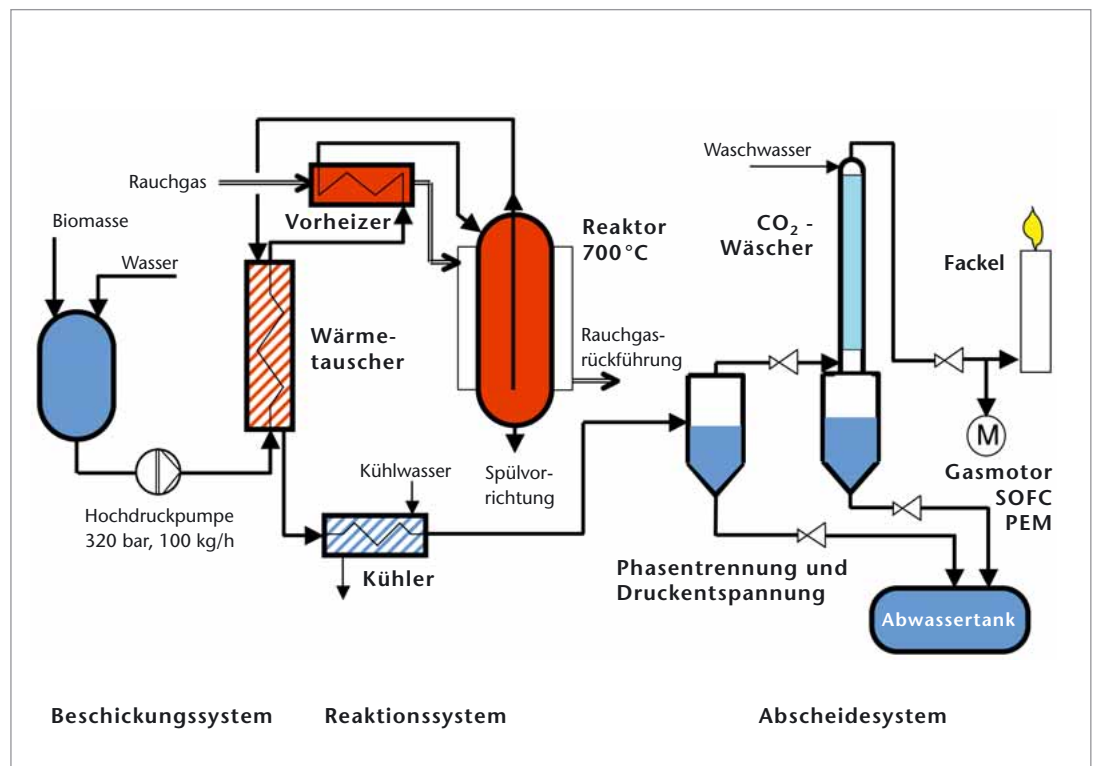
se und vermischt sich mit dem Produktgas. Neuere Untersuchungen zum Einfluss der mittleren Verweilzeit auf den Gaserzeugungsumsatz ergaben im Fall des Ausgangsmaterials Maissilage, dass bereits kurze Verweilzeiten im Hochtemperaturteil der Anlage (600-700°C) ausreichen, um Gaserzeugungsumsätze über 90% zu erreichen.

Die Variation des Druckes hat nur geringen Einfluss auf die Reaktion. Der Gaserzeugungsumsatz sinkt, der TOC- Gehalt der wässrigen Produktphase steigt. Kalium spielt eine wichtige Rolle bei der Erhöhung des Gaserzeugungsumsatzes. Ab einer Konzentration von etwa 500 ppm Kalium sind jedoch keine signifikanten Veränderungen in der Produktzusammensetzung zu beobachten.

Versuche im Pilot-Maßstab

Die Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe, VERENA (s. Abb. 1), ist weltweit die erste komplett ausgestattete kontinuierlich arbeitende Anlage für einen Gaserzeugungsprozess aus Biomasse mit überkritischem Wasser.

Abbildung 1
Prozessschema
der Pilotanlage
VERENA



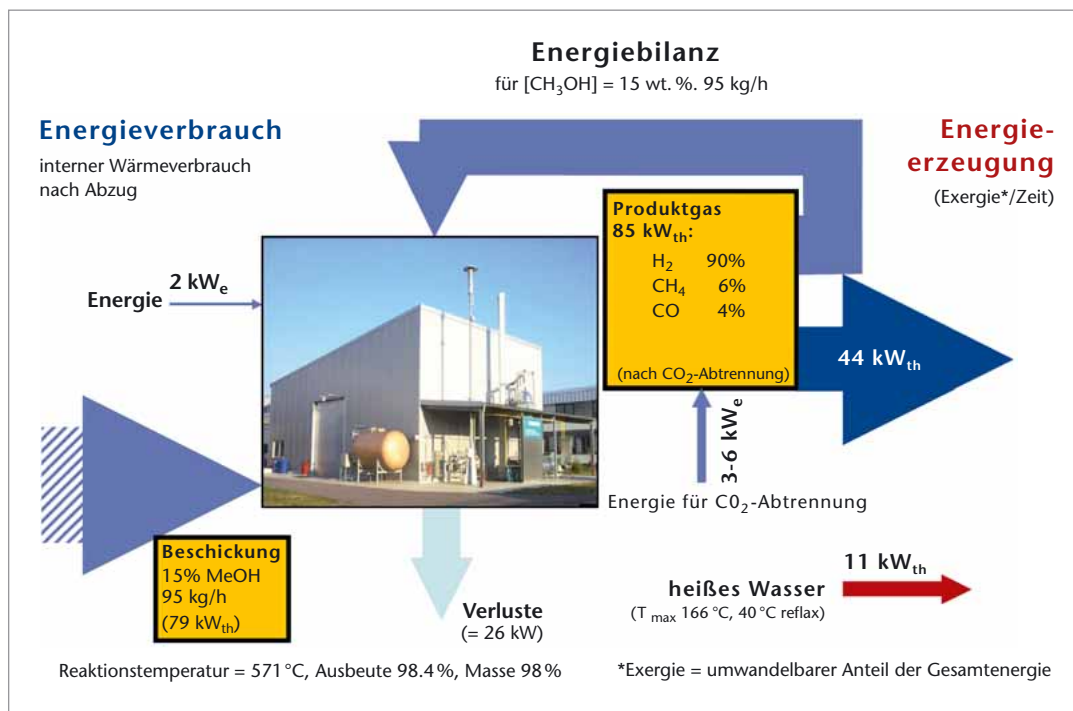


Abbildung 2
Energiebilanz
der Versuchsdaten

Bei einem Durchsatz bis zu 100 kg/h wasserhaltigem Ausgangsmaterial (Reaktorvolumen 35 l), kann die Anlage bis zu einer maximalen Reaktortemperatur von 700 °C und einem Druck bis zu 350 bar betrieben werden. Der erste Test-Betrieb der Anlage VERENA begann Ende 2002; bis Ende 2004 wurden etwa 500 Stunden Betriebszeit verwirklicht.

Der thermische Wirkungsgrad wird in der Anlage VERENA mit verdünnten Methanollösungen bestimmt. Dadurch werden mit Kohlenstoffkonzentrationen im Ausgangsmaterial, die auch mit Biomasse angestrebt werden, möglichst genaue Daten zur Energiebilanz gewonnen. Die Daten zur Energiebilanz bei Einsatz einer 15 Gew % Methanollösung sind in der Abb. 2 zu sehen. Die Abtrennung von CO₂ wurde in dieser Versuchsreihe aus technischen Gründen nicht betrieben. Somit sind die Energieverbrauchs-werte (3-6 kW_e) für diesen Schritt abgeschätzt. Das Produktgas hat primär einen Energieinhalt (Hu^3) von 85 kW_{th} . Davon werden 41 kW_{th} für die Beheizung des Reaktionssystems verbraucht. Das restliche Gas, mit einem Energieinhalt von 44 kW_{th} , kann genutzt werden.

In Abb. 3 sind die Versuchsdaten von vier Versuchen mit Methanollösungen mit einer Konzentration zwischen 5 und 20 Gew% zu sehen. Bereits bei sehr verdünnten Lösungen sind Energieverbrauch und Produktion etwa gleich hoch.

Aufbauend auf den Laborversuchen wurde auch in der Pilot-Anlage VERENA eine leichte Pyrolyseöl-Fraktion (Holzessig, 10 Gew.% organische Materie) zu einem Brenngas aus H₂ und Methan umgesetzt. Es wurden 500 kg Ausgangsmaterial durch die Anlage gefahren. Der Durchsatz wurde auf 50 kg/h und die Reaktionstemperatur auf ca. 620 °C eingestellt. Der Gaserzeugungsumsatz lag bei 97%. Die Gaszusammensetzung ergab wieder ein wasserstoffreiches Produktgas (36 Vol%, s. Abb. 4). Die Methankonzentration lag bei 31 Vol%. Der wässrige Abfluss hatte eine gelb-orange Färbung. Spuren von Naphthalin (63 ppm) wurden in der wässrigen Phase nachgewiesen. Das Abwasser könnte direkt in die biologische Stufe der Kläranlage eingeleitet werden. Die weitere Verfahrensentwicklung konzentriert sich auf die Reduzierung des Methangehalts zugunsten der Wasserstoffkonzentration und auf die Verbesserung der Abwasserqualität.

³Hu = unterer Heizwert

Abbildung 3
Leistungsverbrauch und unterer Heizwert des Produktgases als Funktion der Ausgangsmaterialkonzentration

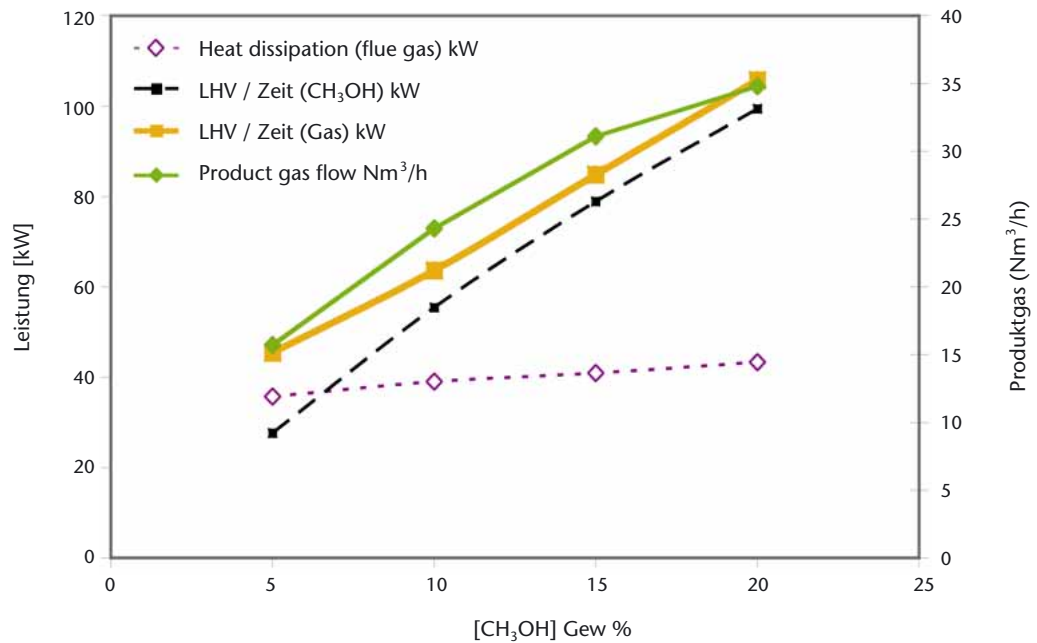
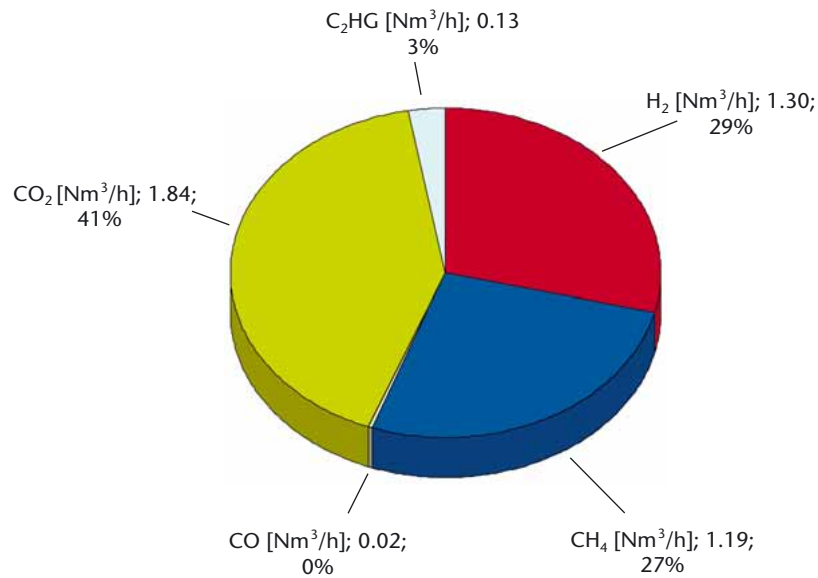


Abbildung 4
Produktgaszusammensetzung aus dem Gaserzeugungsprozess einer 10 Gew% Holzessig-Lösung. Ausgangsmaterialdurchsatz 50 kg/h, Produktgasdurchsatz 4 Nm³/h.



Nm³ = Normkubikmeter

Zusammenfassung

Das Potenzial des Prozesses liegt in der technischen Möglichkeit, aus wasserreicher Restbiomasse mit guter energetischer Effizienz ein wasserstoffreiches Brenngas zu erzeugen. Dies wurde im Pilot-Maßstab am Beispiel verflüssigter Biomasse demonstriert. Die wesentlichen Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage VERENA sind:

- Es wurde ein wasserstoffreiches Produktgas erzeugt.
- Der thermische Wirkungsgrad des Hauptwärmetauschers lag bei etwa 80%.
- Die integrierte CO₂- Abtrennung erwies sich als sehr wirkungsvoll (Abreicherungsfaktor >100).
- Der Umsatz betrug in allen in der Pilotanlage durchgeführten Gaserzeugungsversuchen über 95%.

Danksagung

Die Autoren möchten sich bei
U. Galla, Dr. V. Diem, P. D'Jesus
(Forschungszentrum Karlsruhe) und
Dr. Stülpnagel (Universität Kassel)
für die erfolgreiche Zusammenarbeit
bedanken.

Weiterführende Literatur

Volker Diem, Nikolaos Boukis, Elena Hauer,
and Eckhard Dinjus, Hydrothermal Reforming
of Alcohols and Bio Crude Oil, Chemical
Engineering Transactions, ISBN 88-900775-3-0,
Vol. 4, 2004, 99-104

Nikolaos Boukis, U. Galla, V. Diem, P. D'Jesus,
E. Dinjus, Wasserstoffreiches Brenngas aus
nasser Biomasse. Erste Ergebnisse mit der
Pilot-Anlage VERENA, DGMK-Fachbereichs-
tagung: Velen VI, „Energetische Nutzung von
Biomassen“, April 2004 in Velen/Westfalen,
Deutschland, S. 289-296

Nikolaos Boukis, U. Galla, V. Diem,
P. D'Jesus and E. Dinjus, Hydrogen generation
from wet biomass in supercritical water,
2nd World Conference and Technology
Exhibition on Biomass for Energy, Industry
and Climate Protection, 10-14 May 2004
Rome, ETA-Florenz, ISBN 88-89407-04-2,
page 738-741.