

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 (Nm^3) Wasserstoff durch Reformierung und ca. 15 Mrd. Nm^3 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 (CO_2) 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:

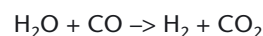
- **Dampfreformierung:** Wird reiner Wasserdampf verwendet, spricht man von Dampfreformierung. Diese Reformierung ist endotherm, d. h. es muß von außen Wärme zugeführt werden, damit die Reaktion abläuft.
- **Partielle Oxidation (POX):** Verwendet man Sauerstoff (oder Luft) zur Reformierung, spricht man 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 O_2 oder auch H_2O . 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 CO_2 oxidiert wird (so genannte Shift-Reaktion). Angenehmer Nebeneffekt dieser Reaktion ist die Bildung von Wasserstoff, gemäß der Gleichung:



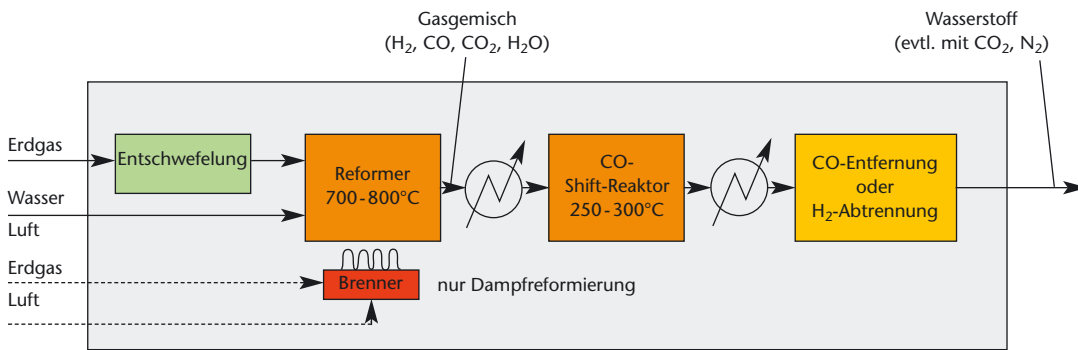


Abbildung 1
Reformeranlage bestehend aus dem eigentlichen Reformer, dem Shift-Reaktor und der H₂-Abtrennung/CO-Entfernung

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.

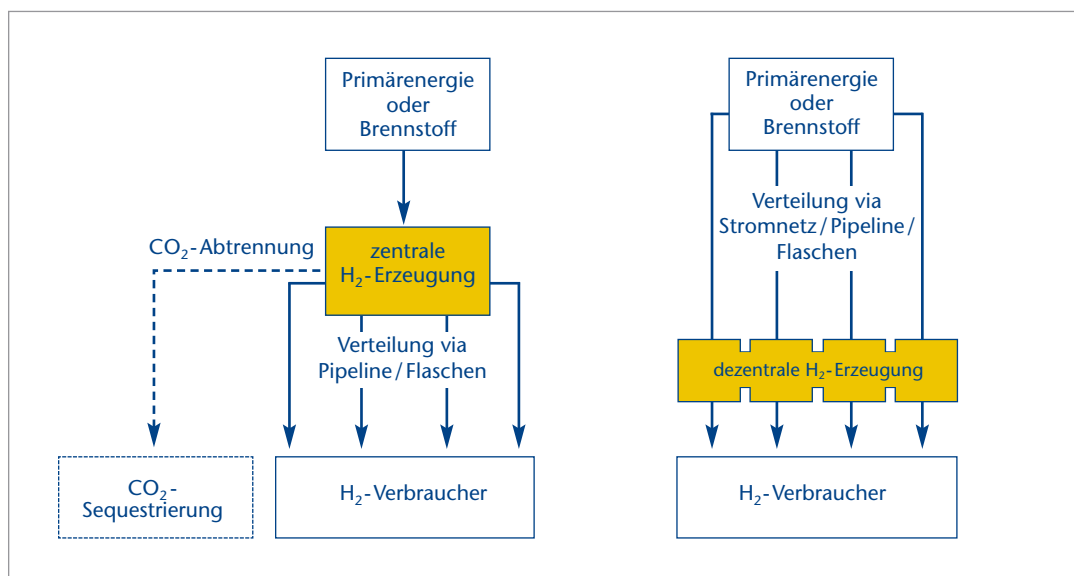
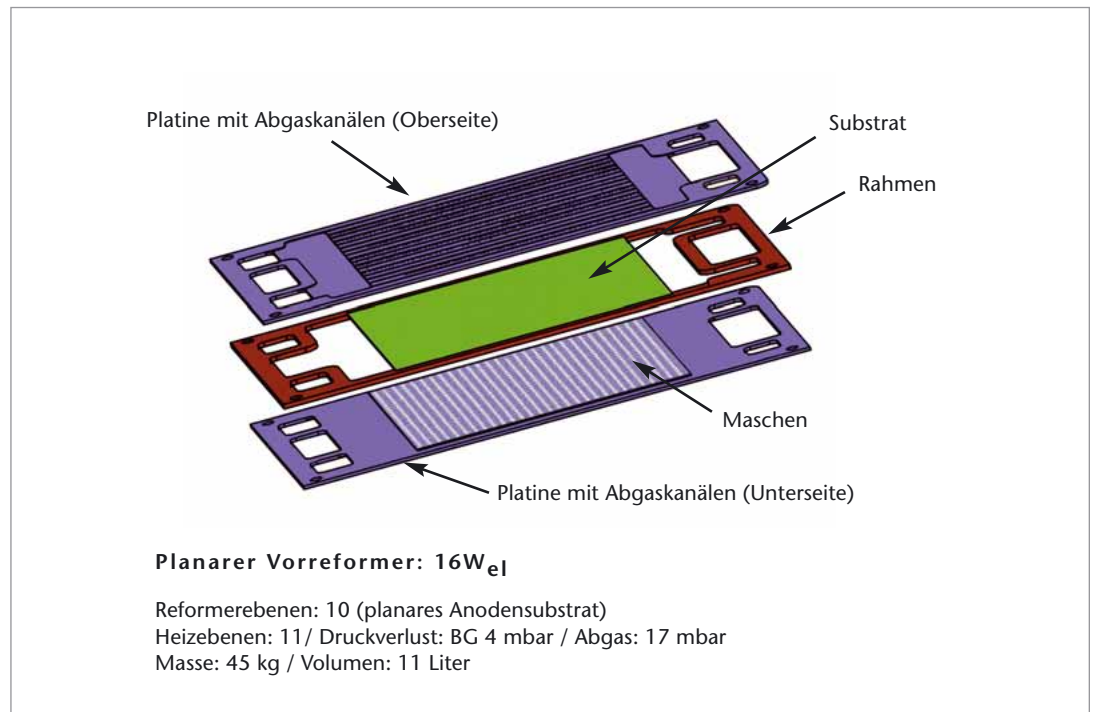


Abbildung 2
Möglichkeiten der Versorgung kleiner Wasserstoffverbraucher durch zentrale (linkes Bild) oder dezentrale Wasserstoffherzeuger (rechtes Bild).

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.

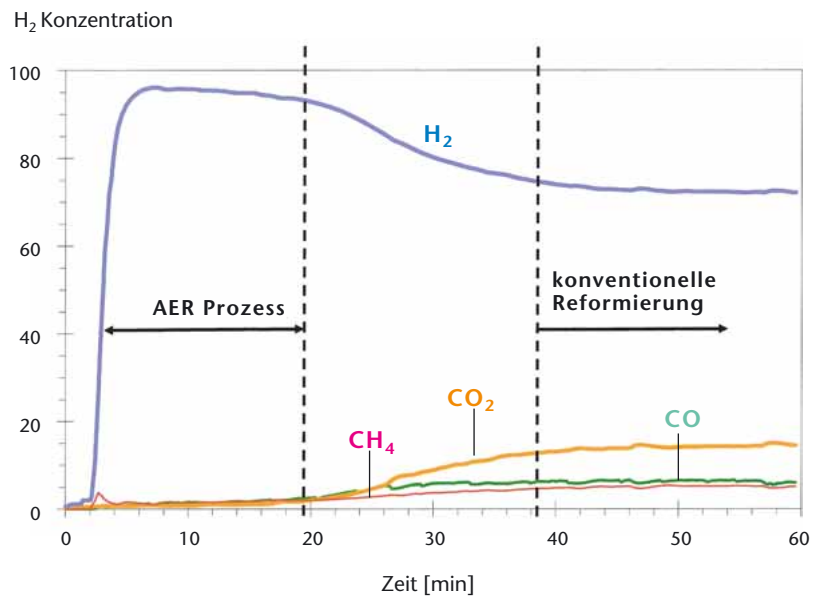
Der größte hatte eine Leistung von 10 kW_{eI}. Der Schwerpunkt der Untersuchungen im Bereich der Erdgasreformierung liegt auf der oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), die die Möglichkeit bietet, das Methan direkt in der Zelle am Anodenkatalysator zu reformieren. Da CO für die SOFC einen 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-Dampf- reformierung. 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-Wasserdampf- reformierung 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



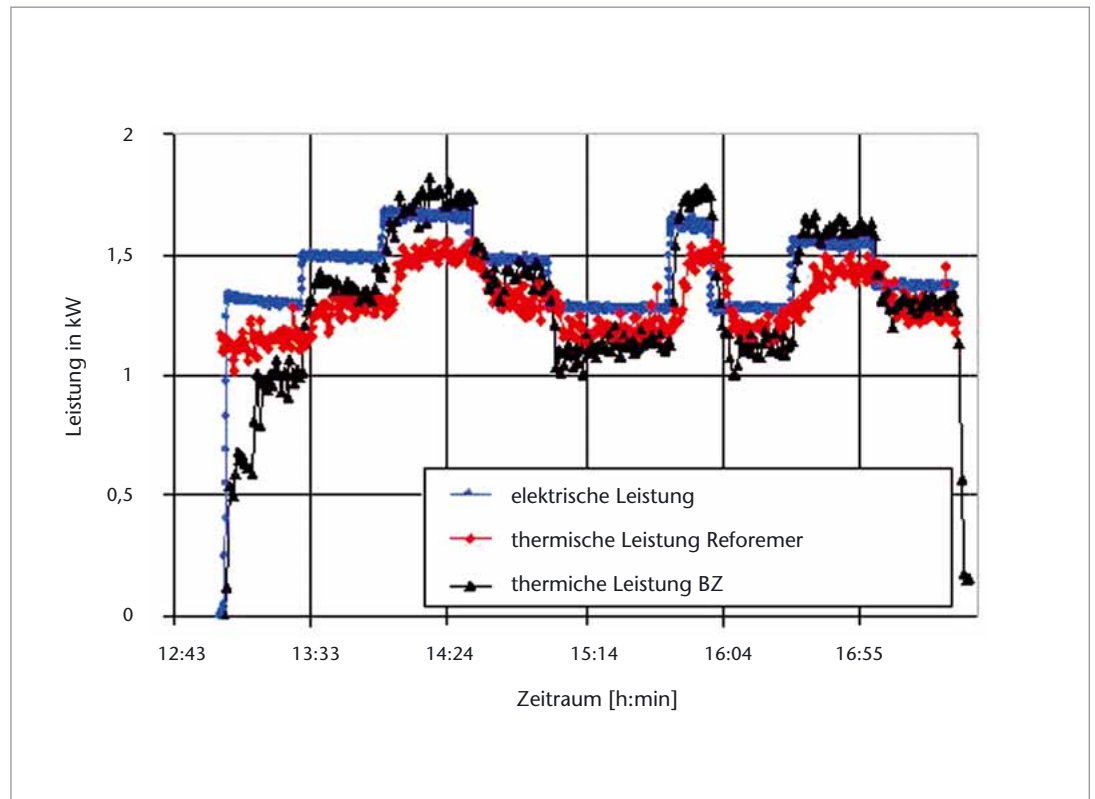
umlaufenden Sorbens so gekoppelt, dass in einem Reaktor ständig absorptionsunterstützt reformiert und im zweiten unter CO₂-Freisetzung bei höheren Temperaturen regeneriert wird. Sollte sich die CO₂-Sequestrierung wie in [Abb. 2](#) angedeutet als ein gangbarer Weg zur Treibhausgasreduzierung erweisen (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%.