

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

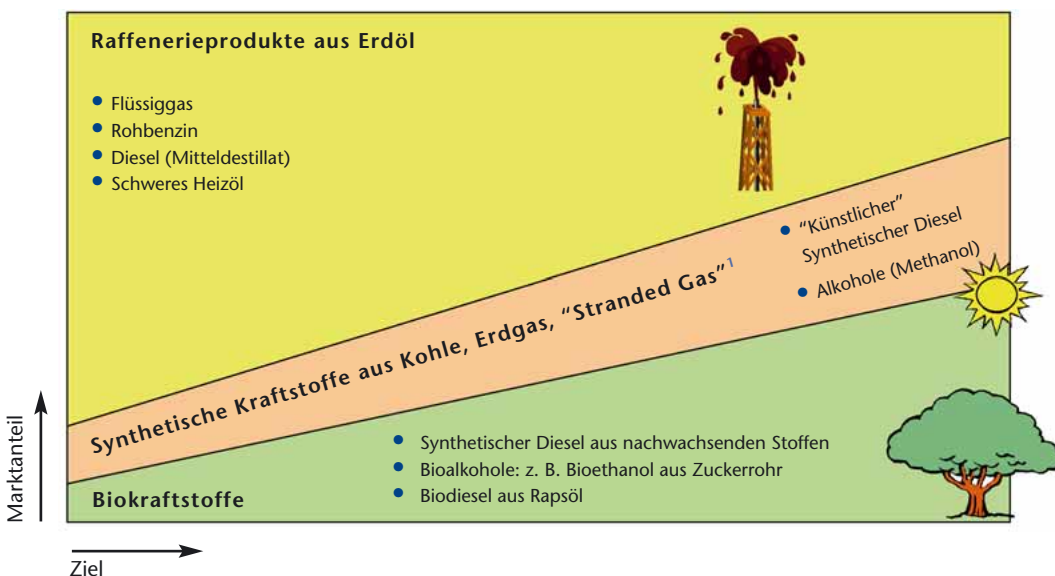


Abbildung 1 Herkunftsbereiche, aus denen flüssige Kraftstoffe für die Reformierung gewonnen werden. Die Marktanteile sind nicht maßstäblich zu sehen. Sie sollen nur andeuten, dass es auch flüssige Kraftstoffe aus Biomasse und Syntheseverfahren gibt.

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

● Nicht-Katalytische Verfahren

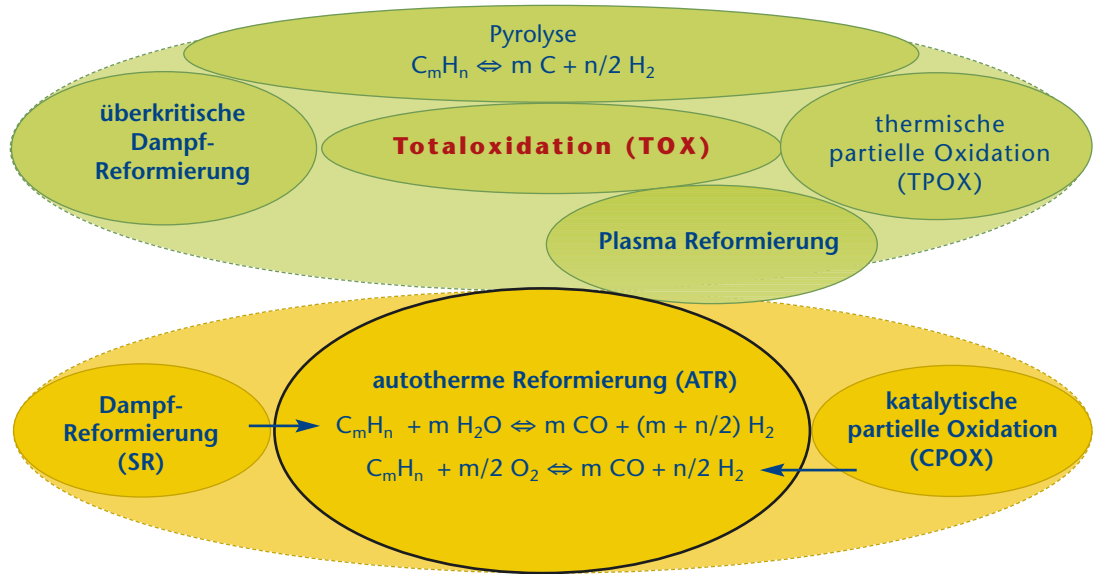


Abbildung 2
Verfahren zur
Reformierung von
flüssigen Kraftstoffen

● 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 Schifffahrzeuge), 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

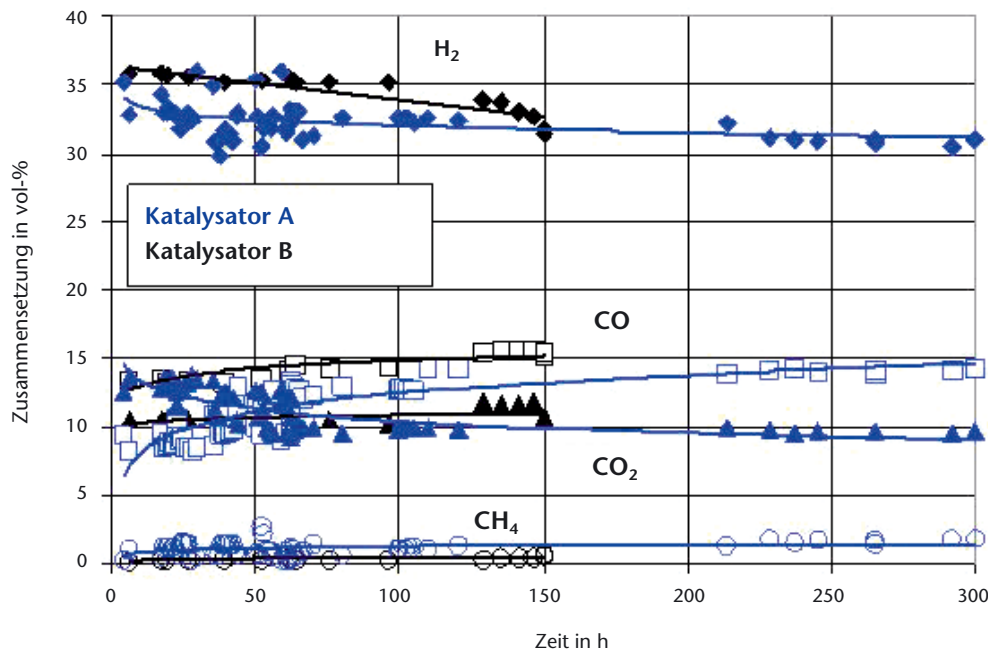


Abbildung 3
Gemessene Gaszusammensetzung (trocken) für zwei unterschiedliche Katalysatoren im Dauerversuch. Gezeigt sind Messwerte für Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan.

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

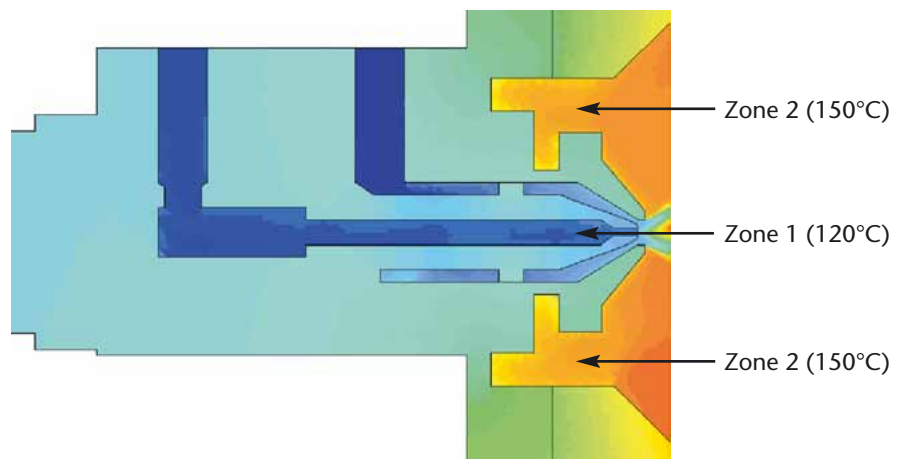
Pyrolyse und eine Verdampfung des Kraftstoffes zu vermeiden. Denn eine Pyrolyse würde zur Verstopfung der Düse führen. Setzt die Verdampfung des Diesels bereits in der Düse ein, ist eine kontinuierliche Dosierung nicht mehr möglich. Andererseits darf die Temperatur auf der äußeren Oberfläche der Düse 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



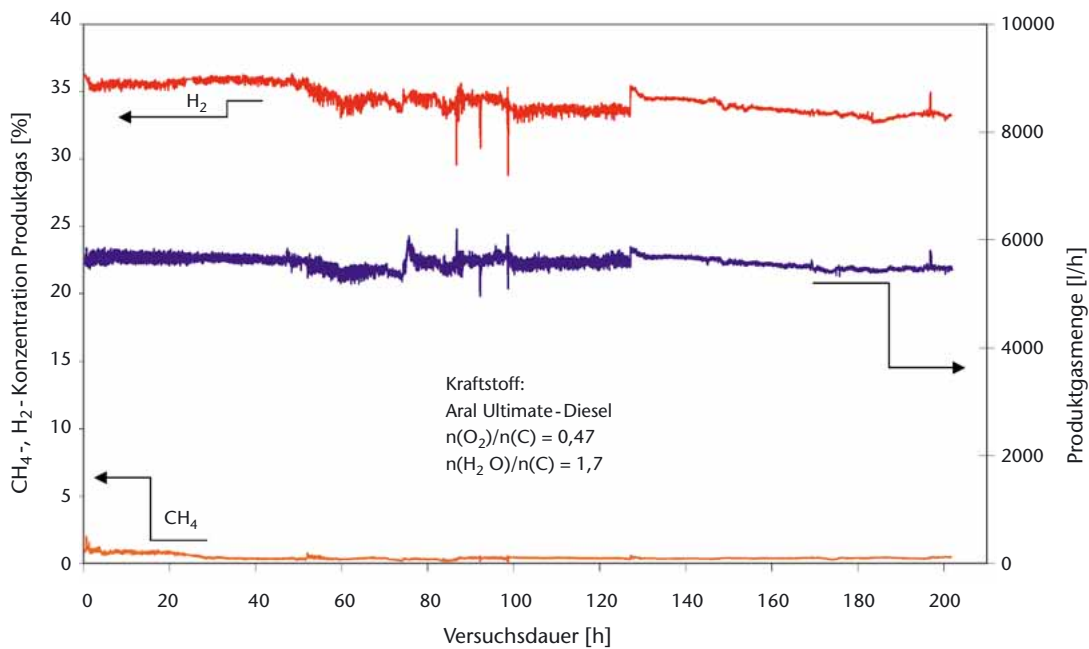


Abbildung 7
Methan-, Wasserstoffkonzentration und Produktgasmenge bei der Autothermen Reformierung

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