

## Die Dampfreformierung ist das effizienteste Verfahren

Steam reforming has highest efficiency. Power and heat demand of households might be produced by fuel cells in future. As a hydrogen supply for this is not available, the energy carrier has to be generated onsite. For this process three different gas processes are discussed: Steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming. Based on simulations of each process combined with a fuel cell, steam reforming achieves the highest possible efficiency. This result is approved by experimental investigations at a small scale steam reformer.



Dr.-Ing. Jens Matbiak

Anschrift des Autors:  
ZBT GmbH,  
Carl-Benz-Str. 201,  
47058 Duisburg,  
Tel. 0203/75983419,  
Fax 0203/75983946,  
E-Mail: j.matbiak@zbt-duisburg.de,  
www.zbt-duisburg.de

Die privaten Haushalte stellen für die Energiewirtschaft einen bedeutenden Sektor dar. Aufgrund des heute schon erreichten hohen Entwicklungsstandes der Brennwertechnik sind weitere Verminderungen der Emissionen und des Verbrauchs fossiler Energieträger bei der Wärmebereitstellung nur durch hohen Aufwand möglich. Daher wird die Forderung nach einer grundlegend neuen Technologie im Sinne nachhaltiger Entwicklung stärker. In den letzten Jahren wurde daher die Erforschung neuer Konzepte der dezentralen Energieversorgung mit kombinierter Kraft-Wärme-Kopplung forciert.

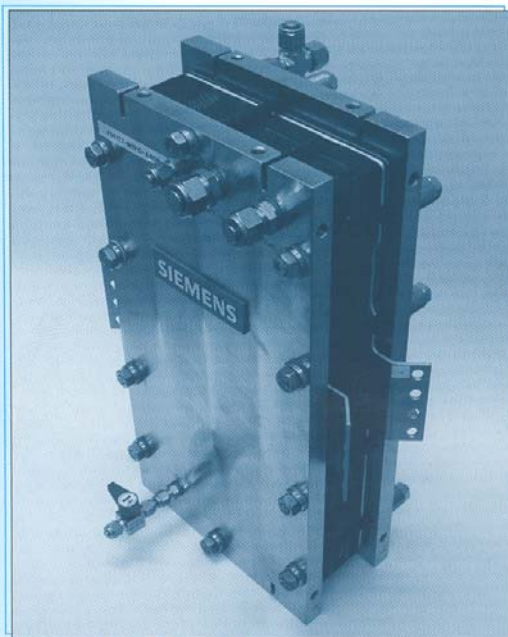


Abbildung 2: Foto der Brennstoffzelle  
Figure 2: Photo of the fuel cell

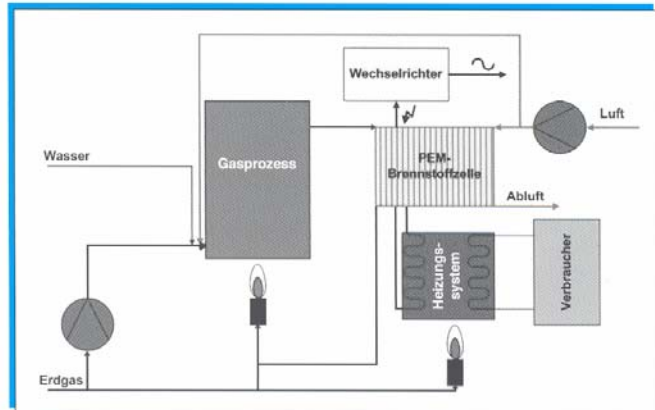


Abbildung 1: Hausenergiesystem mit Wasserstoffherzeuger und Brennstoffzelle  
Figure 1: Energy system of households including hydrogen processor and fuel cell

Die konventionelle Versorgung von Ein- und Mehrfamilienhäusern mit Strom und Wärme erfolgt heute in Westeuropa zumeist durch Strombezug aus dem Netz und Bereitstellung von Heizwärme sowie Trinkwarmwasser mit Hilfe eines zum Beispiel erdgasbetriebenen Heizkessels. Eine zukunftsreiche Alternative ist die kombinierte elektrische und thermische Versorgung mittels eines Brennstoffzellensystems. Die Fachwelt hält besonders die Niedertemperatur-Brennstoffzelle PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) für vielversprechend. Der Anode wird Wasserstoff und der Kathode Luft zugegeben. In der internen elektrochemischen Reaktion wird Strom und Wärme freigesetzt. Damit kann man in Haushalten die elektrische und thermische Versorgung mit geringen Verlusten sicherstellen. Weitere Aktualität erhält dieses Thema durch die Öffnung des Strommarktes und die Reglementierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen als Konsequenz des Kyoto-Protokolls.

Der für die PEMFC benötigte Wasserstoff muss aufgrund fehlender Infrastruktur in den Haushalten erzeugt werden. Langfristig ist eine regenerative Gewinnung anzustreben. In einer Übergangsphase kann man ihn mit Hilfe verschiedener Verfahren aus fossilen oder biogenen Energiequellen herstellen. Der Aufbau und die Verschaltung eines solchen Gesamtsystems sind in Abbildung 1 dargestellt. Aus dem Energieträger wird in einem Gasprozess ein wasserstoffreiches

Synthesegas erzeugt. Ein Großteil des Wasserstoffes wird in der Brennstoffzelle zu Strom und Wärme umgesetzt. Unverbrauchte Brenngase kann man entweder einem externen Brenner oder einem Brenner im Gasprozess zuführen. Eine simulative Bewertung eines solchen Gesamtsystems ist möglich, fundiertere Ergebnisse erhält man jedoch durch reale experimentelle Untersuchungen.

### Brennstoffzelle

Von diesem Hintergrund motiviert wurde eine Brennstoffzelle charakterisiert, die den aktuellen Stand der Technik repräsentiert (Abb. 2). Die Charakterisierung von Brennstoffzellen kann auf unterschiedlichste Weise erfolgen. Im Rahmen dieser Untersuchungen herrschte eine energetische Sichtweise vor, wozu eine Methodik zur experimentellen Analyse entwickelt und angewendet wurde. Kernpunkt der Messmethodik ist, dass aus dem eingesetzten Wasserstoff möglichst viel elektrische Energie gewonnen werden soll und somit der elektrische Brennstoffzellenwirkungsgrad maximiert wird. Ausgehend von einem Wasserstoffstrom (zur Beschreibung der Teillast) einer bestimmten Gasqualität (zur Beschreibung der Einflüsse verschiedener Wasserstoffherzeugungungsverfahren) soll die daraus erzielbare elektrische Leistung ermittelt werden. Neben diesen für die Betrachtungsweise bedeutendsten Eingabegrößen ( $\dot{V}_{H_2}$ ,  $X_{H_2}$ ), gibt es noch weitere Einflüsse von unterge-

ordneter Bedeutung. So werden im Rahmen der experimentellen Untersuchungen auch die Effekte bei Variation der Brennstoffzelltemperatur, des luftseitigen Überschusses und der Kohlendioxidkonzentration im Anodeninertgas ermittelt. Bei Veränderung dieser fünf Parameter werden Versuchsreihen durchgeführt um zu ermitteln, bei welchem Umsatzgrad die maximale elektrische Leistung produziert wird. Exemplarisch sind die Messergebnisse einer Versuchsreihe bei reinem Wasserstoffbetrieb in Abbildung 3 dargestellt. Es wurden stationäre Betriebspunkte aufgenommen, bei sukzessiver Erhöhung der Stromstärke und folglich des Umsatzgrades im Stack. Der Betriebspunkt mit maximaler elektrischer Leistung bei vorgegebenem Wasserstoffvolumenstrom ist eindeutig erkennbar. Somit ist der wirkungsgradoptimale Umsatzgrad bestimmt. Dies ist der wesentliche Unterschied zur klassischen Methode einer Brennstoffzellencharakterisierung, bei der der Umsatzgrad eine beliebige fest vorgegebene Größe darstellt.

Durch die neue Methodik wurden Ergebnisgrößen in Abhängigkeit von fünf Parametern in Form von mathematischen Näherungsgleichungen basierend auf experimentellen Daten formuliert. Für die Wasserstoffkonzentration kann man Werte zwischen 40 und 90, für den Wasserstoffvolumenstrom zwischen 5 und 50 l/min einsetzen. Im Rahmen der Stützstellenanalyse können für die Brennstoffzelltemperatur (Eintrittstemperatur des Brennstoffzellenkühlwassers) Werte zwischen 40 und 70 °C, für den Luftüberschuss zwischen 1,5 und 4 und für die Kohlendioxidkonzentration (Kohlenmonoxidmo-

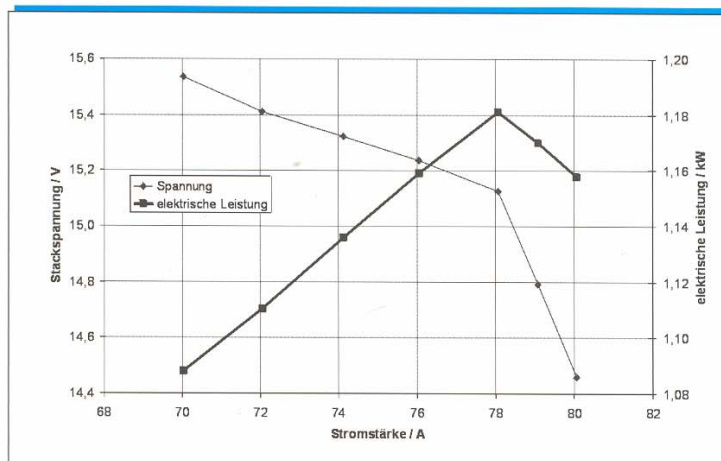


Abbildung 3: Exemplarische Versuchsreihe zur Bestimmung des Betriebsoptimums  
Figure 3: Example of a test procedure for identification of the optimal operation point

lenstrom bezogen auf den Inertgas-molenstrom) zwischen 0 und 100 % eingesetzt werden (siehe Formeln). Diese Funktionen wiederum wurden im Anschluss an Konsistenztests in eine Modellbeschreibung einer PEM-Brennstoffzelle numerisch implementiert, so dass eine Simulation mit Hilfe des verfahrenstechnischen Programms Aspen Plus® erstellt werden konnte. Das so gewonnene Simulations-Tool kann man universell zur Beschreibung von Brennstoffzellen einsetzen.

### Wasserstoffherzeugung

Zur Wasserstoffproduktion werden seit langem verschiedene Verfahren diskutiert: Dampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung. Diese werden im Folgenden charakterisiert und verglichen. Zum Betrieb eines endothermen Dampfreformers ist ein Brenner erforderlich. Betrachtet man Dampf-

reformer und Brenner zusammen, handelt es sich um einen autothermen Prozess, bei dem die Teilschritte Wärmequelle und Wärmesenke durch eine Wand getrennt sind (links in Abb. 4). Diese Trennung hat mehrere Auswirkungen: Die Wärmeübertragung hat einen höheren thermischen Widerstand. Weil dies die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert, können die Auswirkungen entscheidend für eine Beurteilung sein. Des weiteren sind zwei verschiedene Gaswege bei der Dampfreformierung vorhanden. Das erhöht den konstruktiven Aufwand zur gasdichten Trennung der Medien. Dagegen gibt es bei autothermer Reformierung nur einen Medienraum, so dass eine gasdichte Konstruktion einfacher ist (Mitte in Abb. 4). Die Aufteilung der Prozesse kann man jedoch auch als Reinigungsstufe interpretieren, da Stickstoff und Verbrennungsprodukte separat vom Prozessgas geführt werden.

Bei der partiellen Oxidation ist eine effektive Verwendung der Reaktionswärme fraglich. Verwendet man diese um Wasser für eine nachgeschaltete Shift-Reaktion zu verdampfen, ist der Gesamtprozess wiederum eine autotherme Reformierung mit dem Unterschied der Wasserzufuhr (rechts in Abb. 4).

Bei der Betrachtung eines Gesamtsystems aus Gasprozess und Brennstoffzelle (siehe Abb. 1) fällt auf, dass aus der Brennstoffzelle anodenseitig ein Brenngas aus nicht umgesetztem Wasserstoff und Methan strömt. Dieses kann nur bei Verwendung eines Dampfreformers effektiv systemintern genutzt werden. Bei anderen Verfahren zur Wasserstoffherzeugung könnte H<sub>2</sub> nur extern zur Warmwasserbereitstellung verwendet werden.

$$p_{Anode} = EXP \left( 1,5358 - 194,66 \cdot 10^{-6} \cdot x_{H_2}^2 + 65,893/x_{H_2} + 0,5946 \cdot \sqrt{V_{H_2}} \right) \cdot (3,435 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,794) \cdot (-60,32 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda + 1,181) \cdot (2,858 \cdot 10^{-3} \cdot x_{CO_2} + 1)$$

$$p_{Kathode} = (5,464 + 9,971 \cdot \dot{V}_{H_2} + 0,001 \cdot \dot{V}_{H_2}^2) \cdot (-471,5 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,05215 \cdot T - 0,4319) \cdot (12,93 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda^2 + 0,314 \cdot \lambda - 57,86 \cdot 10^{-3})$$

$$\eta_{inn} = (0,4313 + 1,986/x_{H_2} + 0,02 \cdot \dot{V}_{H_2} - 361 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{V}_{H_2}^2) \cdot (-54,3 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 8,413 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,4267 \cdot T + 8,043) \cdot (-41,5 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda^2 + 0,283 \cdot \lambda + 0,526) \cdot (-28,11 \cdot 10^{-6} \cdot x_{CO_2} + 5,454 \cdot 10^{-3} \cdot x_{CO_2} + 1)$$

$$\eta_{Kz,el} = \left( \frac{1}{1,937 + 4,981 \cdot 10^{-3} \cdot x_{H_2}^{2,5} - 5,08 \cdot 10^{-6} \cdot x_{H_2}^3 + 6,62 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{V}_{H_2}^2} \right) \cdot (-43,96 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 6,668 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,3297 \cdot T + 6,272) \cdot (56,66 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda + 0,83)$$

$$\eta_{Kz,ab} = (0,9264 - 7,11 \cdot 10^{-3} \cdot \dot{V}_{H_2} - 1,457/\dot{V}_{H_2}^3) \cdot (-562,7 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,03657 \cdot T + 0,831) \cdot (-46,032 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda + 0,8619) \cdot (-34,22 \cdot 10^{-6} \cdot x_{CO_2}^2 + 5,879 \cdot 10^{-3} \cdot x_{CO_2} + 1)$$



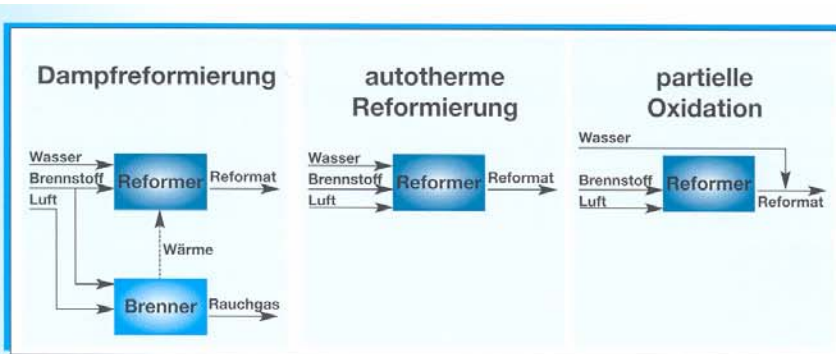


Abbildung 4: Gegenüberstellung der Gasprozesse  
Figure 4: Comparison of gas processes

In der Regel werden bei allen beschriebenen Verfahren zur Umsetzung des Energieträgers eine CO-Konvertierungsstufe (Shift-Reaktion) und eine Gasreinigungseinheit nachgeschaltet, damit das Brennstoffzellengift Kohlenmonoxid entfernt wird.

### Gesamtsystem

Aufbauend auf Simulationen der konkurrierenden Gasprozesse wurden diese in Aspen Plus® einzeln effektiv verschaltet und mit der Brennstoffzellensimulation kombiniert. Diese drei alternativen Gesamtsysteme kann man bezüglich ihres elektrischen Wirkungsgrades bei verschiedenen Teillasten vergleichen (siehe Abb. 5). Im Ergebnis hat ein Hausenergieversorgungssystem mit Dampfreformer die höchste Effizienz. Eine Kombination aus Brennstoffzelle und autothermer Reformierung ist nur geringfügig schlechter, und eine partielle Oxidation fällt demgegenüber merklich ab. Die erzielbare Nettoleistung liegt nach Abzug des elektrischen systemeigenen Verbrauchs bei etwa 70 % der nominellen Brennstoffzellenleistung bei einem Wirkungsgrad von über 35 %. Dieser Wirkungsgrad steigt zur

weiteren Teillast auf knapp 40 % an. Berücksichtigt man auch die thermische Nutzung, ist eine sinnvolle dezentrale kombinierte Strom- und Wärmeproduktion möglich.

Neben dem Wirkungsgrad hängt die Auswahl eines Verfahrens auch von Kompaktheit, Lebensdauer, Herstellungskosten, Wartungskosten, Startzeit, Dynamik, Sicherheit, etc. ab. Ein Brennstoffzellensystem zur Hausenergieversorgung muss aber zunächst technisch gegenüber effizienter Kraftwerkstechnik konkurrenzfähig sein, und diese Entscheidung wird am besten durch den Wirkungsgrad beschrieben. Die weiteren Eigenschaften müssen in einem praktischen Feldtest überprüft werden.

### Experimentelle Untersuchungen

Einschränkend muss erwähnt werden, dass zwar die Brennstoffzellensimulation auf realen Messungen beruht, der Gasprozess jedoch keine experimentelle Grundlage besitzt. Daher wurde die Dampfreformierung als das effizienteste Wasserstoffproduktionsverfahren konstruktiv realisiert und stationär wie dynamisch vermessen. Zunächst konnte dadurch gezeigt werden, dass sich Reformier-

technologie auch in kleinen Leistungsbereichen von 2,5 kW<sub>el</sub> zur Versorgung einer 1 kW<sub>el</sub> Brennstoffzelle realisieren lässt. Bei stationären Messungen wurden Wirkungsgrade von knapp 80 % bei Nennlast erreicht (siehe Abb. 6). Dieser Wert liegt nur geringfügig unter dem in der Simulation bestimmten. Zudem ist in dem Diagramm die Gaszusammensetzung hinter der CO-Konvertierung angegeben. Somit konnten die in der Simulation getroffenen Annahmen mit experimentellen Daten abgeglichen werden und das Modell verifiziert werden.

### Fazit

Es wurde ausgeführt, dass eine separate Bewertung von Wasserstoffproduktionsverfahren nicht sinnvoll erfolgen kann. Stattdessen können Komponenten von Gesamtsystemen nur im Zusammenwirken von Gasprozess und Brennstoffzelle beurteilt werden. Dabei konnte die Dampfreformierung als das effizienteste Verfahren identifiziert werden. Zudem können weiterführende Simulationen mit der vorgestellten Brennstoffzellensimulation durchgeführt werden. Basierend auf den dargestellten Aktivitäten ist in jüngster Vergangenheit die reale Kopplung des Gasprozesses mit einer PEM-Brennstoffzelle erfolgt. Dadurch konnte auch experimentell das hier in einer Simulation präsentierte Ergebnis dargestellt werden. In einem nächsten Schritt wird dieses Prototypensystem durch den Ersatz von Laborkomponenten zu einem feldtesttauglichen Apparat erüchtigt. Wenn es sich dort bewährt, können diese dezentralen Energiesysteme in einem breiten Markt eingesetzt werden.

Dr.-Ing. Jens Mathiak ■

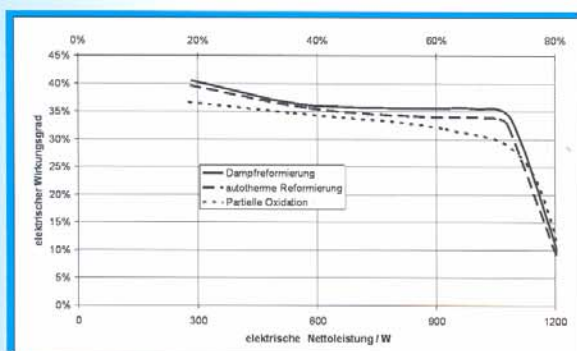


Abbildung 5: Wirkungsgrade der Gesamtsysteme  
Figure 5: Efficiencies of systems

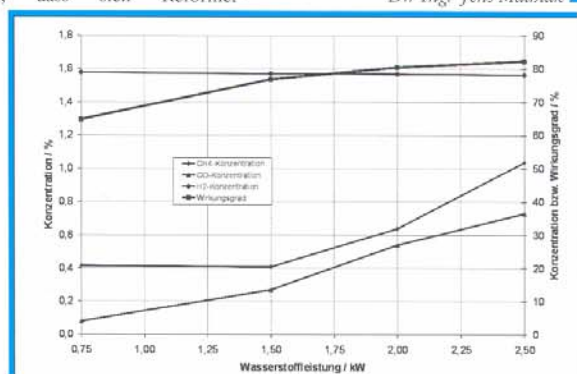


Abbildung 6: Betriebsverhalten des Dampfreformers  
Figure 6: Characterisation of steam reformer operation