



## **Reformer für KWK-Anlagen – Anforderungen und Lösungen**

**Dr. Christian Spitta**

Innovationsforum HySmart

Riesa, 07.03.2013



# KWK-Brennstoffzellensysteme zur Hausenergieversorgung im dt. Markt



## VAILLANT

- SOFC-System
- Erdgas
- 1,0 kW<sub>el</sub> / 2,0 kW<sub>th</sub>
- 30 % (el) / 80-85 % (gesamt)



## BAXI INNOTECH GmbH

### GAMMA 1.0

- NT-PEM-System
- Erdgas
- 1,0 kW<sub>el</sub> / 1,7 kW<sub>th</sub>
- 32 % (el) / > 83 % (gesamt)



## Rieser

### Brennstoffzellentechnik

#### inhouse5000

- NT-PEM-System
- Erdgas
- 5,0 kW<sub>el</sub> / 7,5 kW<sub>th</sub>
- Ca. 34 % (el) / ca. 92 % (gesamt)



## HEXIS

### Galileo 1000 N

- SOFC-System
- Erdgas
- 1,0 kW<sub>el</sub> / 2,0 kW<sub>th</sub>
- 30-35 % (el) / > 92 % (gesamt)



## ELCORE

### Elcore 2400

- HT-PEM-System
- Natural gas
- 0,3 kW<sub>el</sub> / 0,6 kW<sub>th</sub>
- NN % el. / 98% (gesamt)



## Ceramic Fuel Cells GmbH

### BLUE GEN

- SOFC-system
- Erdgas
- 2,0 kW<sub>el</sub> / 0,6 kW<sub>th</sub>
- <60 % (el) / 85 % (gesamt)



## Panasonic

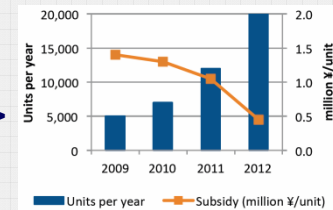
### Neues Modell (ab April '13)

- NT-PEM-System
- Erdgas
- 0,7 kW<sub>el</sub> / ca. 1,0 kW<sub>th</sub>
- 39 % (el) / 95 % (total)



## JX Eneos

- SOFC-System
- Erdgas / LPG / Kerosin
- 0,7 kW<sub>el</sub> / ca. 0,65 kW<sub>th</sub>
- 45 % (el) / 87 % (total)



## In Vorbereitung für dt. Markt

Quellen: Vaillant, Hexis, Baxi Innotech, inhouse engineering, CFC, Elcore, JX Eneos, Panasonic, FuelCellToday



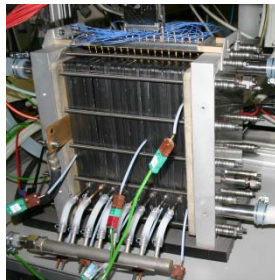
## Gasanalytik

- Gasmische & Spuren
- Schwefelanalyse im ppb-Bereich
- Brennstoff- & Produktgasanalytik
- Qualifizierung von Entschwefelungsmaterialien



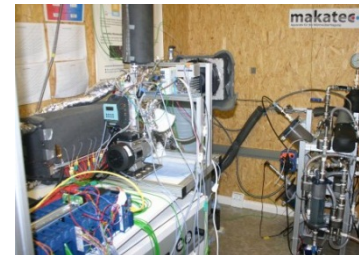
## Gasprozesstechnik

- Katalysatorqualifizierung
- Simulationen
- Reaktoren, Brenner & Wärmeübertrager
- Reformer für PEM- und SOFC-Systeme



## PEM-Brennstoffzelle

- NT- & HT-PEM-BZ
- Compound-basierte Bipolarplatten
- Stacks
- Systeme



## Wärme- und Kälteauskopplung

- Kühlungskonzepte für NT- & HT-PEM
- Kopplung mit Adsorptionkälteanlage



## Motor-BHKW

- Systemtests unter Anwendungsbedingungen
- Erdgas Anreicherung
- Wasserstoffbetrieb
- Thermochemische Rekuperation (TCR)

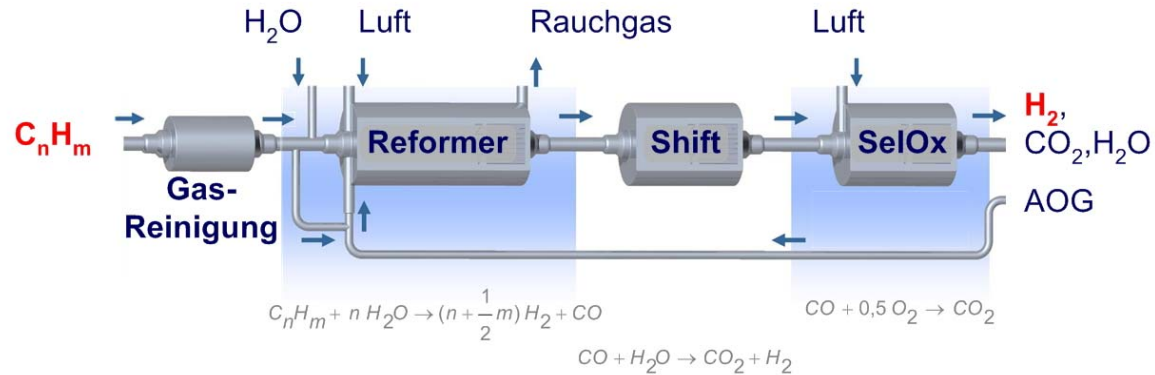


## Systemtests und -Anpassungen

- Systemtests unter Anwendungsbedingungen
- (Unterstützung der) Zertifizierung



# Reformer: Systemlayout



- Katalytischer, mehrstufiger Prozess
  - Gasreinigung
  - Brennstoffumsetzung
  - CO-Reinigung
- Temperaturen bis zu 1000 °C
- Mehrere Wärmeübertrager
- Mehrfach gekoppelter Prozess
- Komplexität abhängig vom BZ-Typ

BZ-Typen	CO-Limit	BZ-Brennstoff	Reformerlayout
NT-PEM	< 50 ppm	H <sub>2</sub>	
HT-PEM	< 1 %	H <sub>2</sub>	
SOFC	-	H <sub>2</sub> , CO (, CH <sub>4</sub> )	

**Hohe Effizienz**  
(Prozess, therm. Integration...)

**Geringe Kosten**  
(Fertigung, Materialien...)

**Lebensdauer**  
( $\approx 10$  Jahre  $\Rightarrow$  40.000-100.000 h)

**Verschiedene Brennstoffe**  
(Biogas, Biomethan, Erdgas, LPG...)

**Reformatgasqualität**  
(S, CO, NH<sub>3</sub>...)



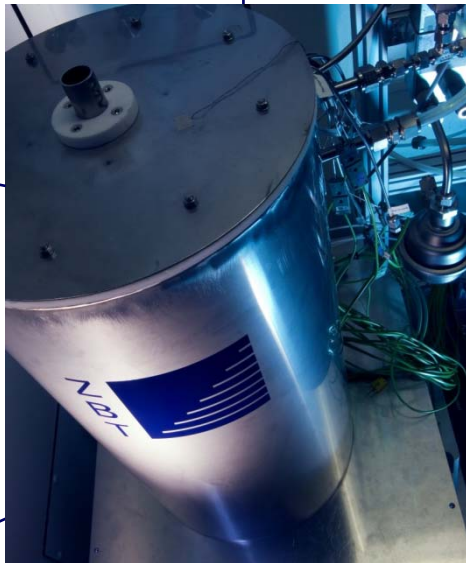
**Hohe Effizienz**  
(Prozess, therm. Integration...)

**Geringe Kosten**  
(Fertigung, Materialien...)

**Lebensdauer**  
( $\approx 10$  Jahre  $\Rightarrow$  40.000-100.000 h)

**Verschiedene Brennstoffe**  
(Biogas, Biomethan, Erdgas, LPG...)

**Reformatgasqualität**  
(S, CO, NH<sub>3</sub>...)



## Kenndaten

- Reformerwirkungsgrad  $\leq 85\%$
- BZ-Systemleistung: 1 - 5 kW<sub>el</sub>
- Startup: 30 - 60 min
- Brennstoffe: Erdgas, LPG & Biogas

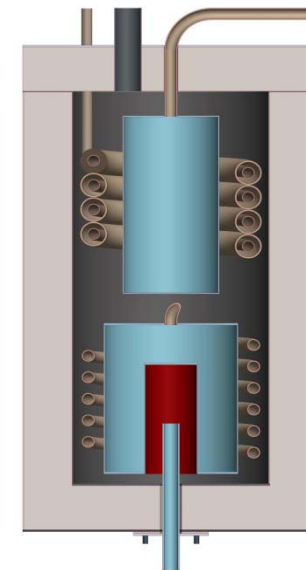


## Features

- **Produktlevel**
- Keine elektrischen Heizer
- Gutmütiges Regelverhalten
- **Low-Cost Fertigung & Katalysatoren**
- Patente: EU, US, CA, JP, Korea

## Wirkungsgradoptimierung (Basis: Pinch-Analyse)

- Abgasrekuperation
- Nutzung der Prozessgaswärme
- Speziell angepasste Hochtemperaturisolation
- Optionen:
  - Brennwertbetrieb des Brenners
  - Einbindung von HT-PEM-BZ-Abwärme
- Ziele:
  - Max. Wärmeintegration
  - Brennerbetrieb nur mit AAG (ohne zusätzlichen Brennstoff)



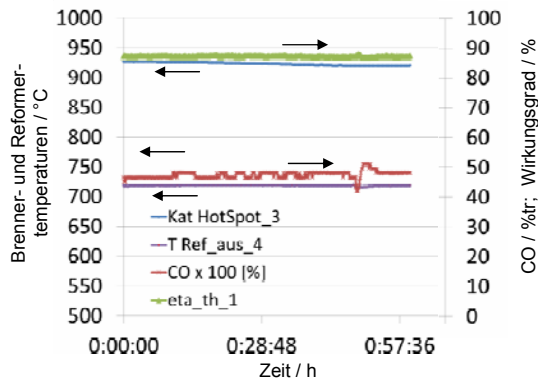
Reformersystem schematisch



Brennerkörper mit Abgasrekuperation



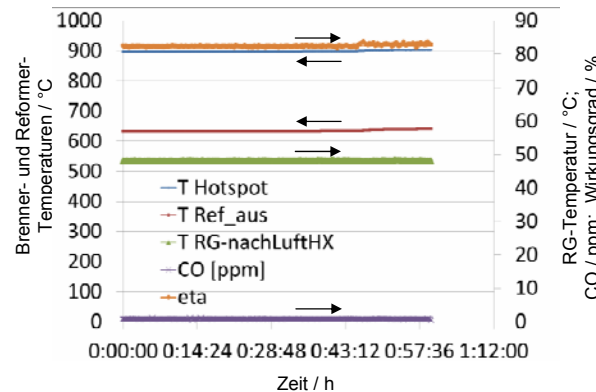
**1,5 kW<sub>el</sub>  
Erdgas-  
HT-PEM-  
Reformer**



## Reformertest

- CO-Anteil < 0,5 %
- Wirkungsgrad ≈ 87 % (mit Th-Öl-Einbindung)

**1,0 kW<sub>el</sub> LPG-NT-  
PEM-Reformer-  
Modul**



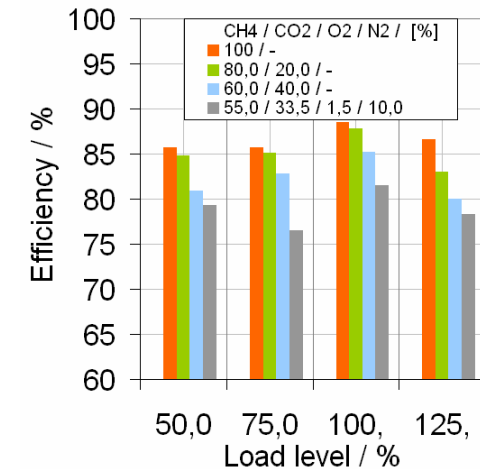
## Reformertest

- CO-Anteil < 5 ppm
- Wirkungsgrad ≈ 82 %

**2,5 kW<sub>el</sub>  
Biogas-  
Reformer-  
System**



TÜV-geprüfte,  
automatisierte  
Anlage



## Biogas & Last Variation

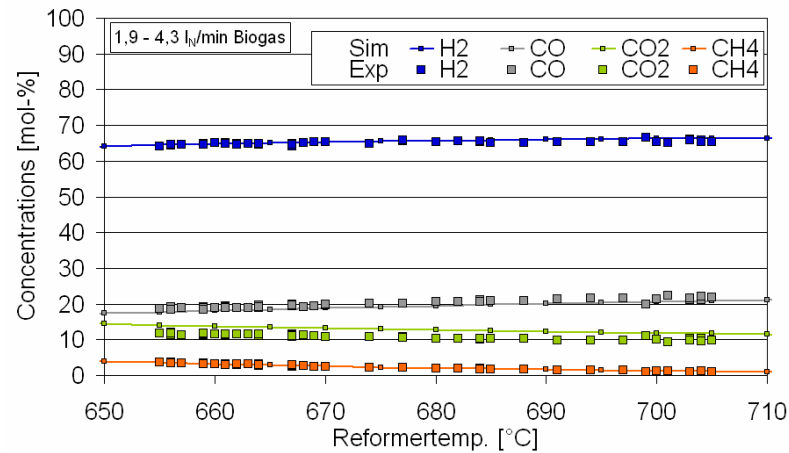
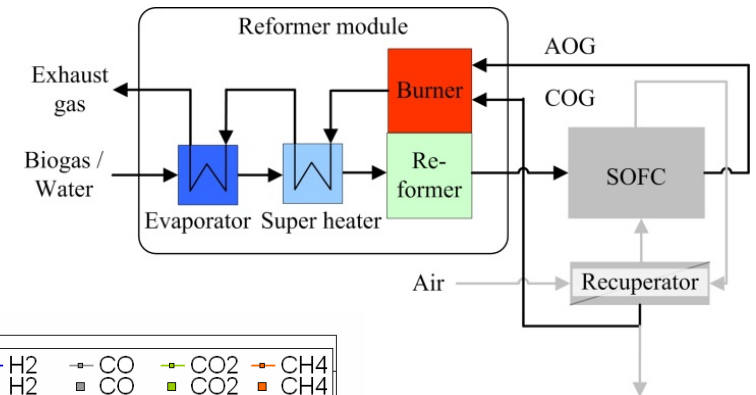
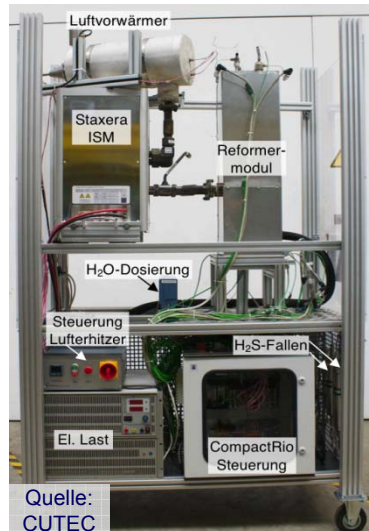
- Geeignet für div. BG-Qualitäten
- Wirkungsgrad ≤ 88 % (mit Th-Öl-Einbindung)





## 1,0 kW<sub>el</sub> Biogas-Reformer

- Kombinierte Trocken- und Dampfpreformierung
- Reformer/Brenner-Reaktor
- Integrierter Verdampfer und Überhitzer
- Externer Wasseranschluss notwendig



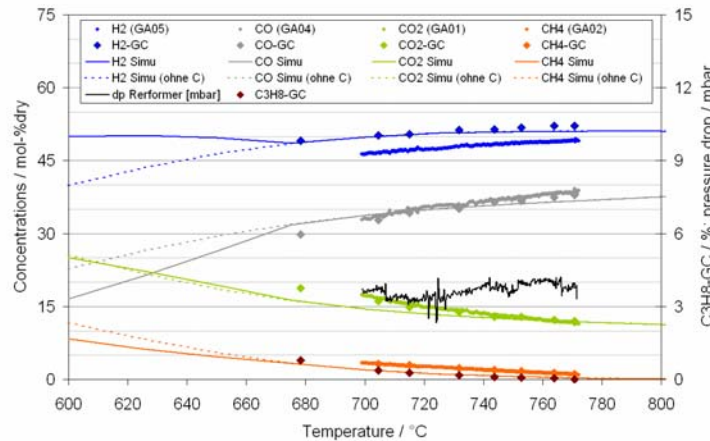
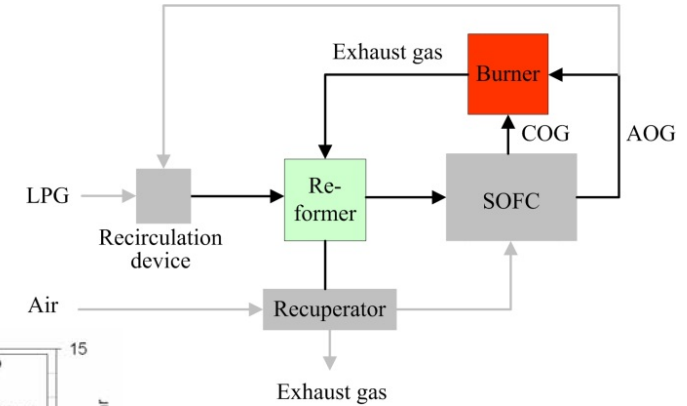
## Test an Biogasanlage

- Keine Kohlenstoffbildung
- Reformatgaskonzentrationen entsprechen thermodyn. Gleichgewicht

SOFC-Systemtests (Labor) =>  $\eta_{el,brutto} = 53 \%$

## 1,0 kW<sub>el</sub> LPG/NG-Reformer

- Rohrbündelwärmeübertrager-Reformer
- Konvektiv beheizt durch Rauchgas
- Adiabater Brenner
- Rezirkulation des AAG
- kein Wasseranschluss notwendig



## Systemtests

- Reformatgaskonzentrationen entsprechen thermodyn. Gleichgewicht
- Synthesegasanteil (H<sub>2</sub>+CO) ≤ 90 mol-%<sub>dry</sub>
- Sehr guter Wärmetransfer im Reformer
- Geringe Druckverluste
- **Systemwirkungsgrad: 56 % (brutto)**

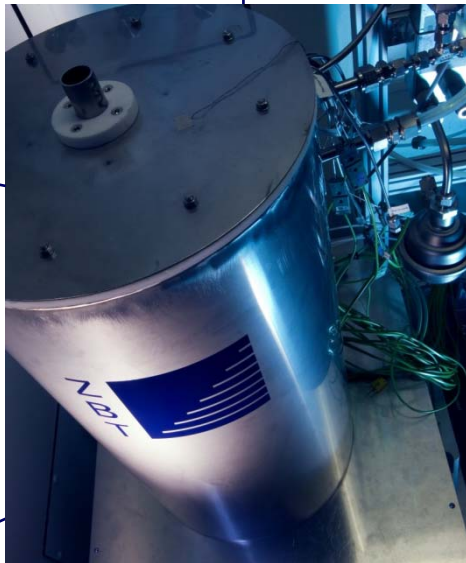
**Hohe Effizienz**  
(Prozess, therm. Integration...)

**Geringe Kosten**  
(Fertigung, Materialien...)

**Lebensdauer**  
( $\approx 10$  Jahre  $\Rightarrow$  40.000-100.000 h)

**Verschiedene Brennstoffe**  
(Biogas, Biomethan, Erdgas, LPG...)

**Reformatgasqualität**  
(S, CO, NH<sub>3</sub>...)



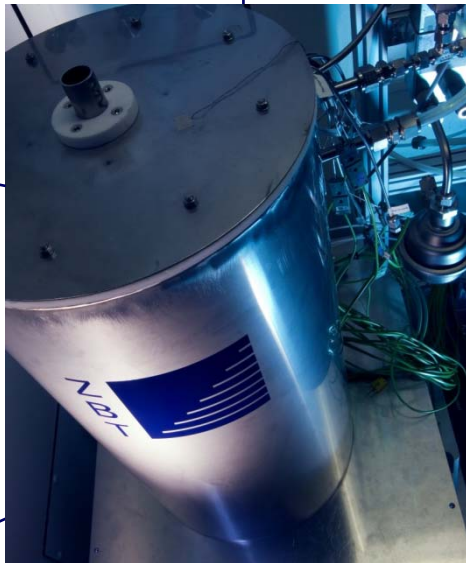
**Hohe Effizienz**  
(Prozess, therm. Integration...)

**Geringe Kosten**  
(Fertigung, Materialien...)

**Lebensdauer**  
( $\approx 10$  Jahre  $\Rightarrow$  40.000-100.000 h)

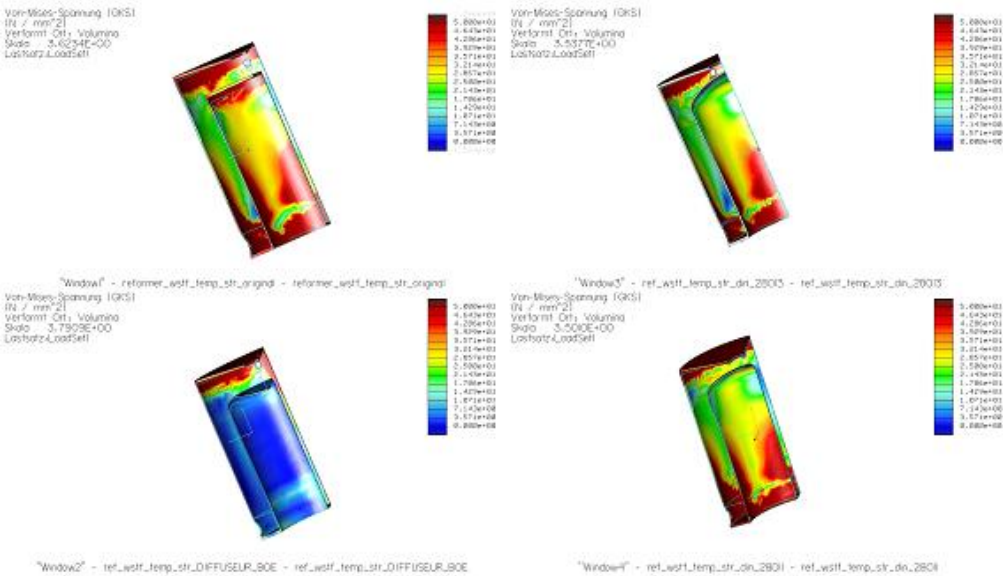
**Verschiedene Brennstoffe**  
(Biogas, Biomethan, Erdgas, LPG...)

**Reformatgasqualität**  
(S, CO, NH<sub>3</sub>...)

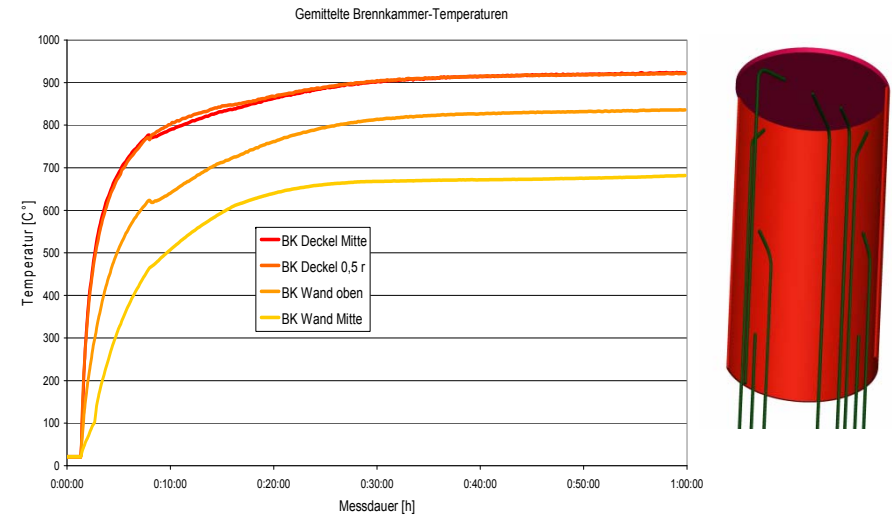


## Belastungsgerechte Konstruktion der Brennkammer

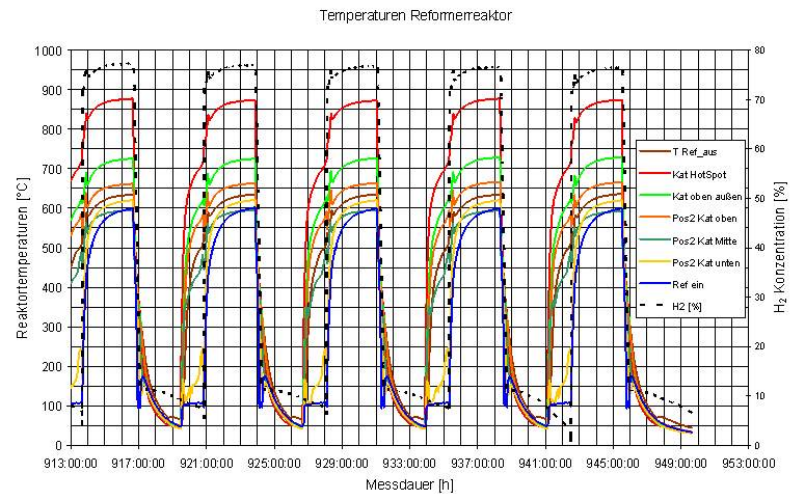
- Genaue Erfassung der Brennkammertemperaturen im Reformierreaktor
- Computersimulation der Wärmespannungen
- Optimierung der Brennkammergeometrie
- Thermozyklische Langzeittests des realen Gesamtsystems



Wärmespannungsverteilung bei verschiedenen Brennkammergeometrien



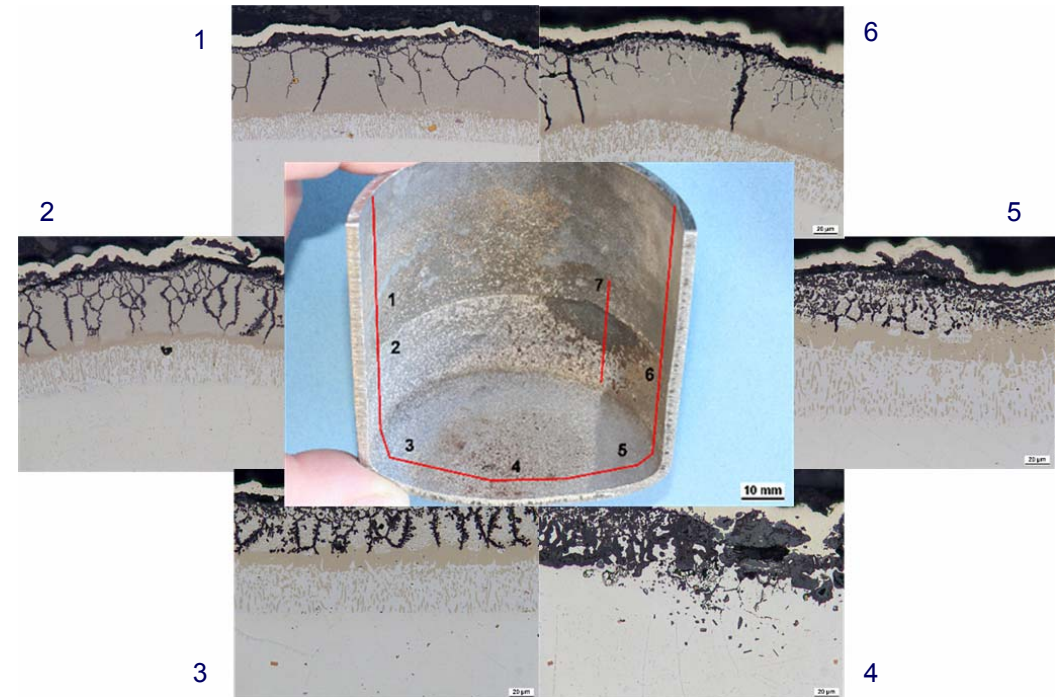
Erfassung Brennkammertemperaturen durch aufgeschweißte Thermoelemente



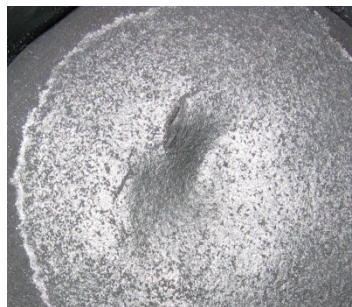
Thermozyklischer Langzeittest 1000h

## Belastungsgerechte Materialauswahl für die Brennkammer

- Untersuchung und Prüfung verschiedener Werkstoffe und Fügeverfahren unter Einfluss der parallel wirkenden Schadensmechanismen
  - Korrosion (chemisch)
  - Ermüdung (thermozyklisch)
  - Kriechen (Hochtemperatur)
- Entwicklung von Diffusionsschichten gegen den Korrosionseinfluss
- Ermittlung der optimalen Material-Beschichtungs-Fügeverfahren Kombination



Schnitt durch die lasergeschweißte, beschichtete Brennkammer nach 1000h Zyklentest und Schliffbilder von Diffusionsschicht und Grundmaterial (1.4958) in den entsprechenden Bereichen 1 - 6



Korrosion/ Kriechen



Korrosion



Ermüdungsrisse

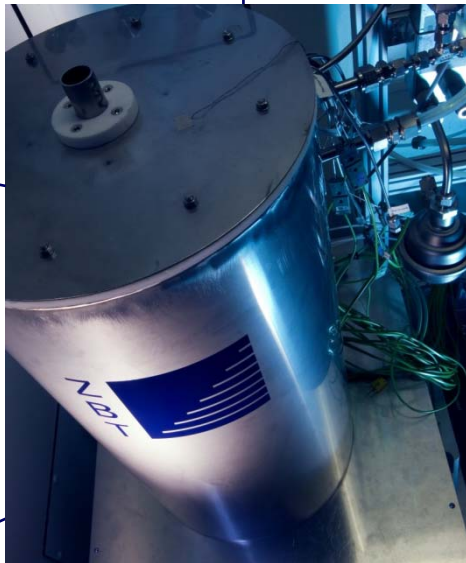
**Hohe Effizienz**  
(Prozess, therm. Integration...)

**Geringe Kosten**  
(Fertigung, Materialien...)

**Lebensdauer**  
( $\approx 10$  Jahre  $\Rightarrow$  40.000-100.000 h)

**Verschiedene Brennstoffe**  
(Biogas, Biomethan, Erdgas, LPG...)

**Reformatgasqualität**  
(S, CO, NH<sub>3</sub>...)



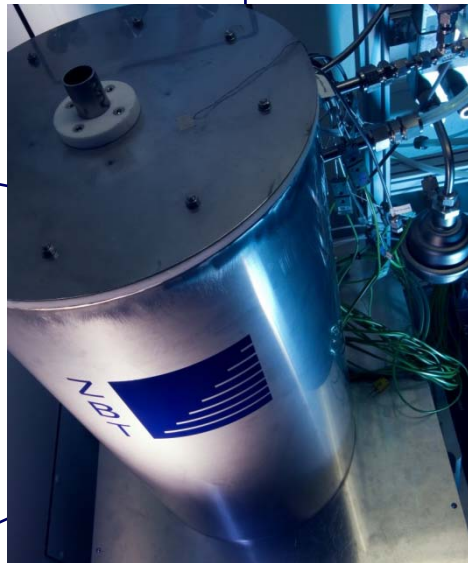
**Hohe Effizienz**  
(Prozess, therm. Integration...)

**Geringe Kosten**  
(Fertigung, Materialien...)

**Lebensdauer**  
( $\approx 10$  Jahre  $\Rightarrow$  40.000-100.000 h)

**Verschiedene Brennstoffe**  
(Biogas, Biomethan, Erdgas, LPG...)

**Reformatgasqualität**  
(S, CO, NH<sub>3</sub>...)





## Anforderung

Max. Schwefelkonzentration

- 0,1 ppm (Festlegung der Projektpartner)

## Hintergrund

- Erdgas enthält natürliche Schwefelspezies (H<sub>2</sub>S, COS)
- Deutschland-weit unterschiedliche Odorierungsgewohnheiten (THT, TBM etc.)
- Schwefel ist ein Gift für Reformier- und BZ-Katalysatoren

## Projektziele

- Definition und Identifikation lokaler Schwefelspezies und Konzentrationen in Erdgas
- Optimierung von Entschwefelungsmaterialien und Filtersystemen
- Entwicklung eines adsorptiven zweistufigen Entschwefelungskonzepts
- Zertifizierung
- Recycling, Logistik & Wirtschaftlichkeit

## Eckdaten

- Projekt Assoziation: CALLUX
- Laufzeit: Sept 2009 - Aug 2012
- Projekt Koordinator: ZBT GmbH

## Partner

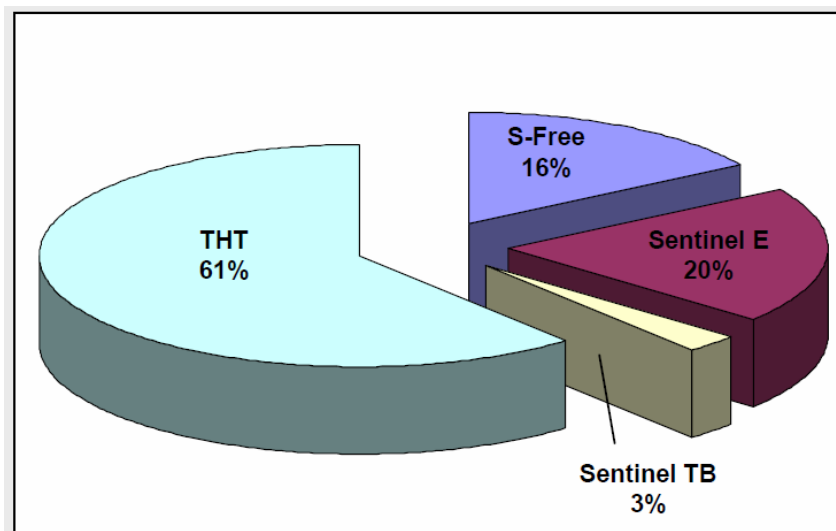
- Hersteller von mKWK BZ-Systemen
  - Energieversorger
  - Komponenten- und Filter-Hersteller
- BZ-System-Entwickler
- Chemische Industrie
  - F&E-Institute



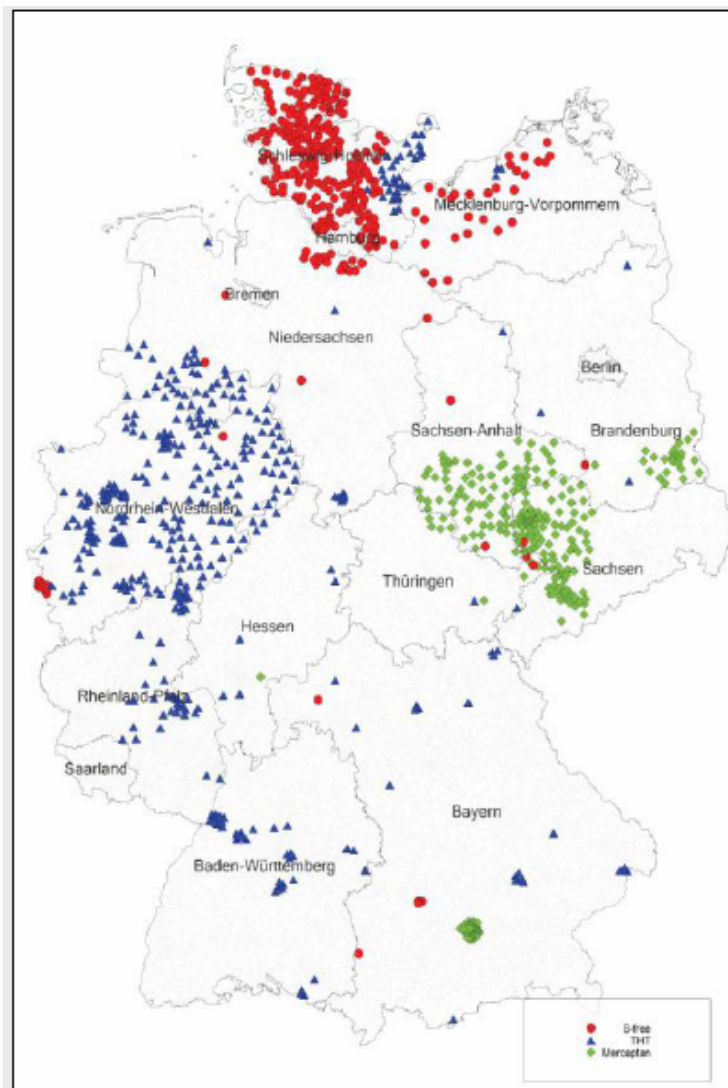
## Förderung



## Odorierungsgewohnheiten in Deutschland



## Odoriermittellandkarte für Deutschland



## Anforderung

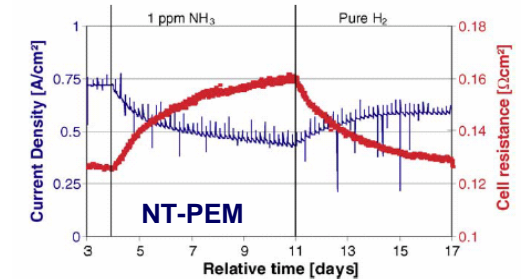
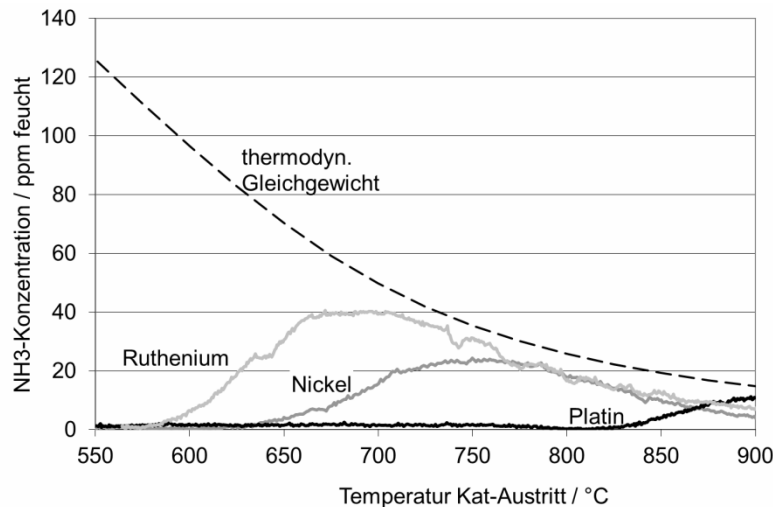
Max. NH<sub>3</sub> Konzentration 0,1 ppm  
(ISO/WD 14687-3 => PEM-BZ-Systeme für stat. Anwendungen)

## Hintergrund

- N<sub>2</sub>-Anteil in Erdgas 2 % (H-Gas) – 18 % (L-Gas)
- NH<sub>3</sub> ist ein Gift für BZ-Katalysatoren (PEM-BZ)

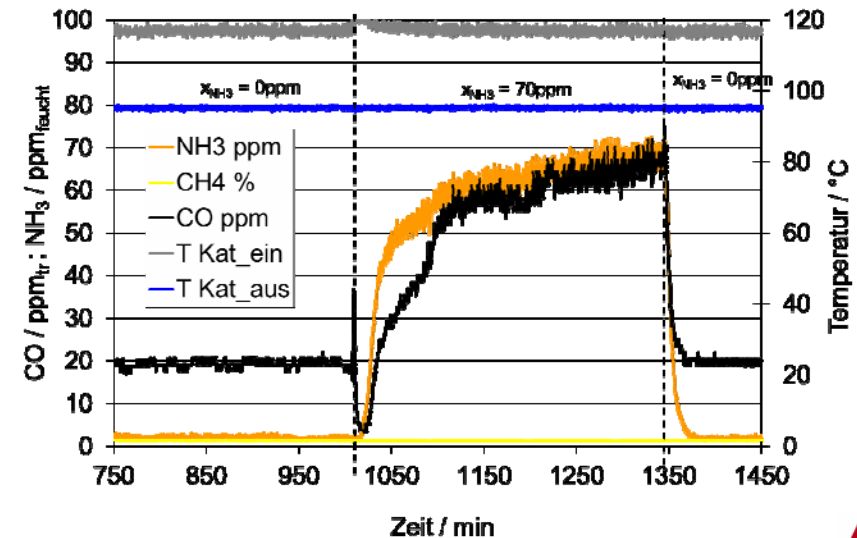
## Test der NH<sub>3</sub>-Bildung

- Reformier-Katalysator ist einzige Quelle
- Abhängigkeit vom Katalysator, Erdgas-Qualität & Betriebsparameter



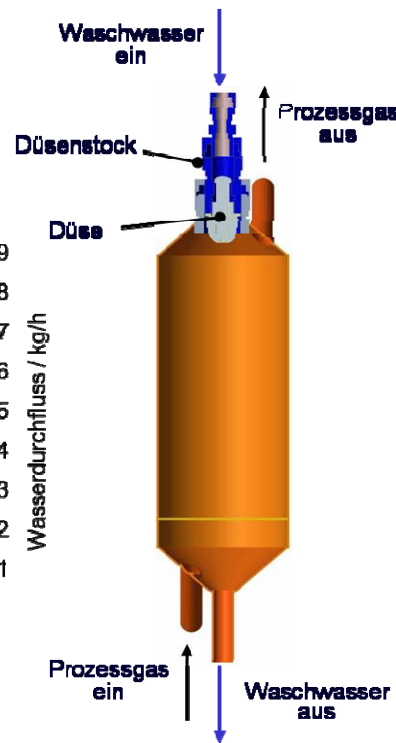
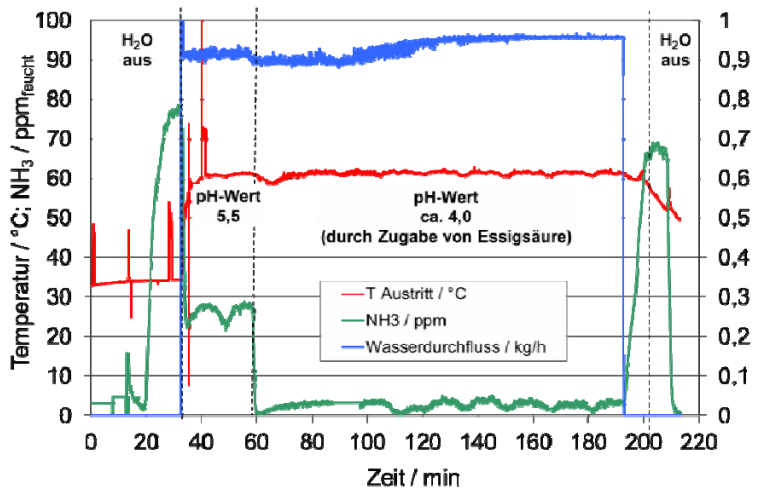
## Degradationstests

- Kein Einfluss auf Shift- und SelMeth-Katalysatoren
- Reversible Degradation eines SelOx-Katalysators
- Abhängigkeit vom Katalysator und Trägermaterial

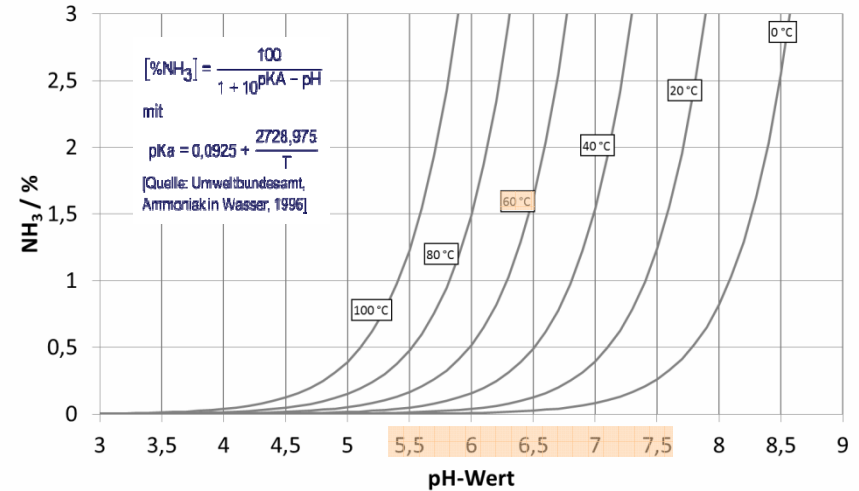


## Reinigungsstufe

- Abscheidung durch Lösen in flüssigem Prozesswasser
- Ansäuerung des Wassers und/oder Absenkung der Betriebstemperatur notwendig
- Essigsäure für erste Tests eingesetzt



Gleichgewichtsbeziehung NH<sub>3</sub> – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: NH<sub>3</sub> / % einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert



## Ergebnisse und Ausblick

- Reale NH<sub>3</sub>-Konzentrationen geringer aufgrund gehemmter Bildungsreaktion am Reformers-Katalysator
- Tests an realen Systemen
- Untersuchung des Einflusses der Ansäuerung und der Säure auf das System
- Entwicklung und Einsatz optimierter Katalysatoren mit unterdrückter NH<sub>3</sub>-Bildung

- Hohe Reformer- bzw. System-Effizienzen Voraussetzung für Markteinführung
  - Ziel PEM-System:  $\eta_{el} \approx 40\%$   $\Rightarrow \eta_{Reformer} > 80\%$  verfügbar (Low-Cost)
  - Ziel SOFC-System:  $\eta_{el} > 50\%$   $\Rightarrow$  „50%+“ Reformer-Konzepte entwickelt
- Lebensdauerstabilität adressiert, Lösungen werden erarbeitet
  - Spannungsarme Konstruktion
  - Werkstoffe, Fügetechniken & ggf. Beschichtungen
- Branchenweite Entschwefelung in Bearbeitung
- Untersuchungen/Entwicklungen von alternativen, kostengünstigeren Entschwefelungsverfahren und S-Sensoren auf der Agenda
- Nebenproduktbildungen, deren Unterdrückung und ggf. Reinigungsverfahren werden untersucht, weitere Aktivitäten folgen



**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**

Kontakt:

Dr. Christian Spitta

[c.spitta@zbt-duisburg.de](mailto:c.spitta@zbt-duisburg.de)

+49 (0)203/7598-4277

[www.zbt-duisburg.de](http://www.zbt-duisburg.de)

