



# **Bewertung unterschiedlicher Prozesskonzepte zur On-board-Reformierung von Flüssigbrennstoffen**

**Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Energieverfahrenstechnik und Gasreinigung 17. – 18. März 2010, Dortmund**

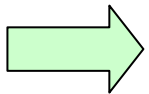
**Stefan Martin, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart**





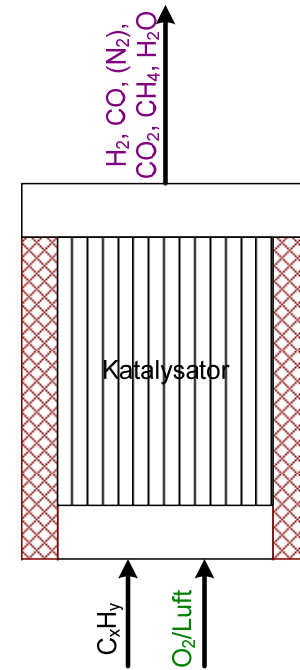
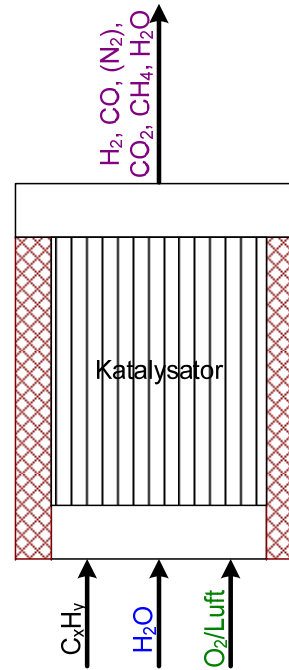
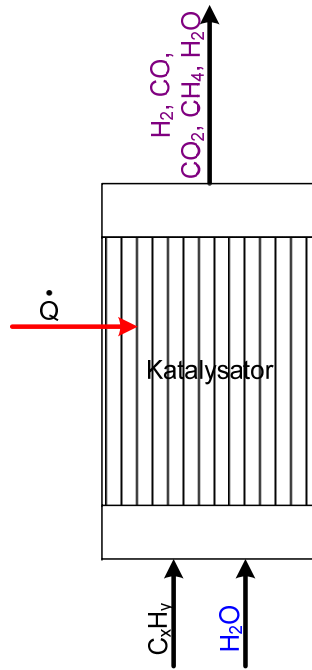
# Motivation und Aufgabenstellung

- Zunehmende Bedeutung der elektrischen Energieversorgung im mobilen Bereich
- Kfz: Verdopplung des elektrischen Energiebedarfs in den nächsten 10 Jahren
- Flugzeug: „more electric aircraft“-Konzept
- Ersatz herkömmlicher Bordstromversorgungssysteme durch gekoppelte Reformier-Brennstoffzellen-Systeme verspricht höhere Wirkungsgrade



**Bewertung unterschiedlicher Prozesskonzepte für die On-board-Reformierung von Flüssigbrennstoffen (für HT-PEM-Anwendungen)**

# Klassische Reformierungsverfahren



**Dampfreformierung**  
(engl.: steam reforming, SR)

**Autotherme Reformierung**  
(engl.: auto-thermal reforming, ATR)

**Partielle Oxidation**  
(engl.: catalytic partial oxidation, CPOX)

Dampfreformierung	$C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (n+1/2m) H_2$	$C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (n+1/2m) H_2$	-
Methanisierung	$3 H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$3 H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$3 H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
Wassergas-Shift	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	-
Partielle Oxidation	-	$C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$	$C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$

# Warum Flüssigbrennstoffe?

+ Nachhaltige H<sub>2</sub>-Erzeugung aus Biokraftstoffen (Biodiesel, Bioethanol, Pflanzenöl) möglich

## ➤ Hohe Energiedichte

	Erdgas (1 bar)	CNG* (200 bar)	Methanol	Bioethanol	Biodiesel	Pflanzenöl	Diesel
<b>volumetrische Energiedichte Hu (kWh/l)</b>	~ 0,01	~ 2	4,8	5,87	8,9	9,2	9,8
<b>Faktor</b>	0,005	1	2,4	2,9	4,5	4,6	4,9

\*CNG: Compressed Natural Gas

## ➤ Möglichkeit der Nutzung des mitgeführten Kraftstoffs für **APU\*-Anwendungen**: Ersatz konventioneller Hilfsturbinen durch gekoppelte Reformier-Brennstoffzellensysteme

APU-Anwendung	Art der Stromerzeugung	Stromverbraucher	$\eta_{el}$
Flugzeug	mit Kerosin befeuerte Gasturbine	Energieversorgung am Boden, Starten der Triebwerke	ca. 15-18 %

**\*APU: Auxiliary Power Unit (Hilfsturbine)**

# Auswahl und Bewertung der Prozesskonzepte

**Konzept 1:** Dampfreformierung + Wassergas-Shift

**Konzept 2:** Autotherme Reformierung + Wassergas-Shift

**Konzept 3:** Partielle Oxidation + Wassergas-Shift

Bewertungskriterien: Produktgaszusammensetzung, **H<sub>2</sub>-Effizienz**, **Energetischer Gesamtwirkungsgrad (mit Wärmeintegration)**, dynamisches Verhalten, apparativer Aufwand, Anforderungen an Schwefelgehalt

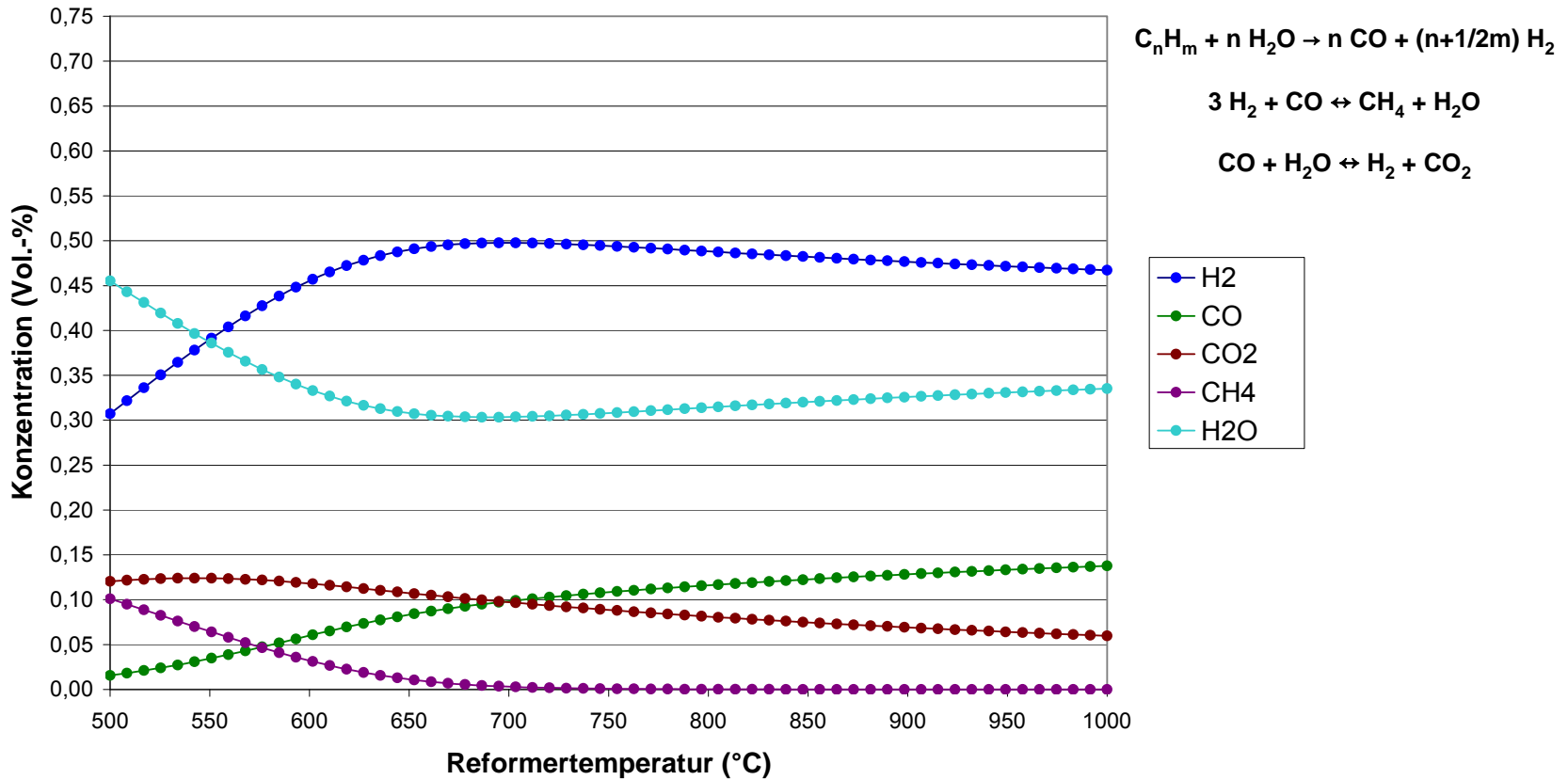
$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}(H_2) \cdot H_u(H_2)}{\dot{m}(\text{Brennstoff}) \cdot H_u(\text{Brennstoff})}$$

$$\eta_{Ges} = \frac{\dot{m}(H_2) \cdot H_u(H_2)}{\dot{m}(\text{Brennstoff}) \cdot H_u(\text{Brennstoff}) + \dot{Q}_{Kühl/Heiz} + P_{el.}}$$

Simulationstool: **Aspen Plus** → Abbildung der Flüssigbrennstoffe als Modellgemisch auf Basis gaschromatographischer Analysen

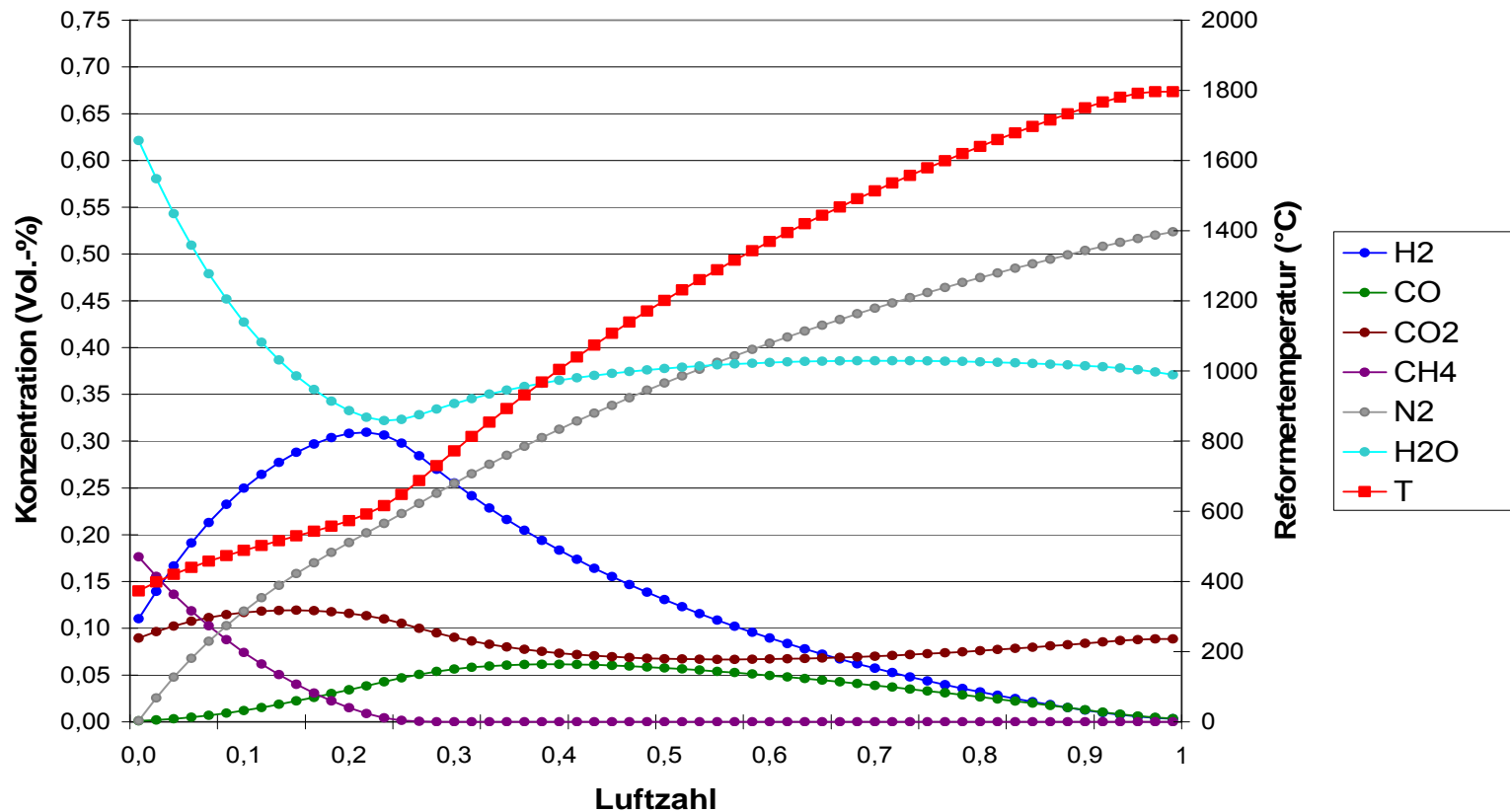
# SR-Produktgaszusammensetzung

(Einsatzstoff: Diesel, Vergasungsmittel: Luft, S/C: 3)



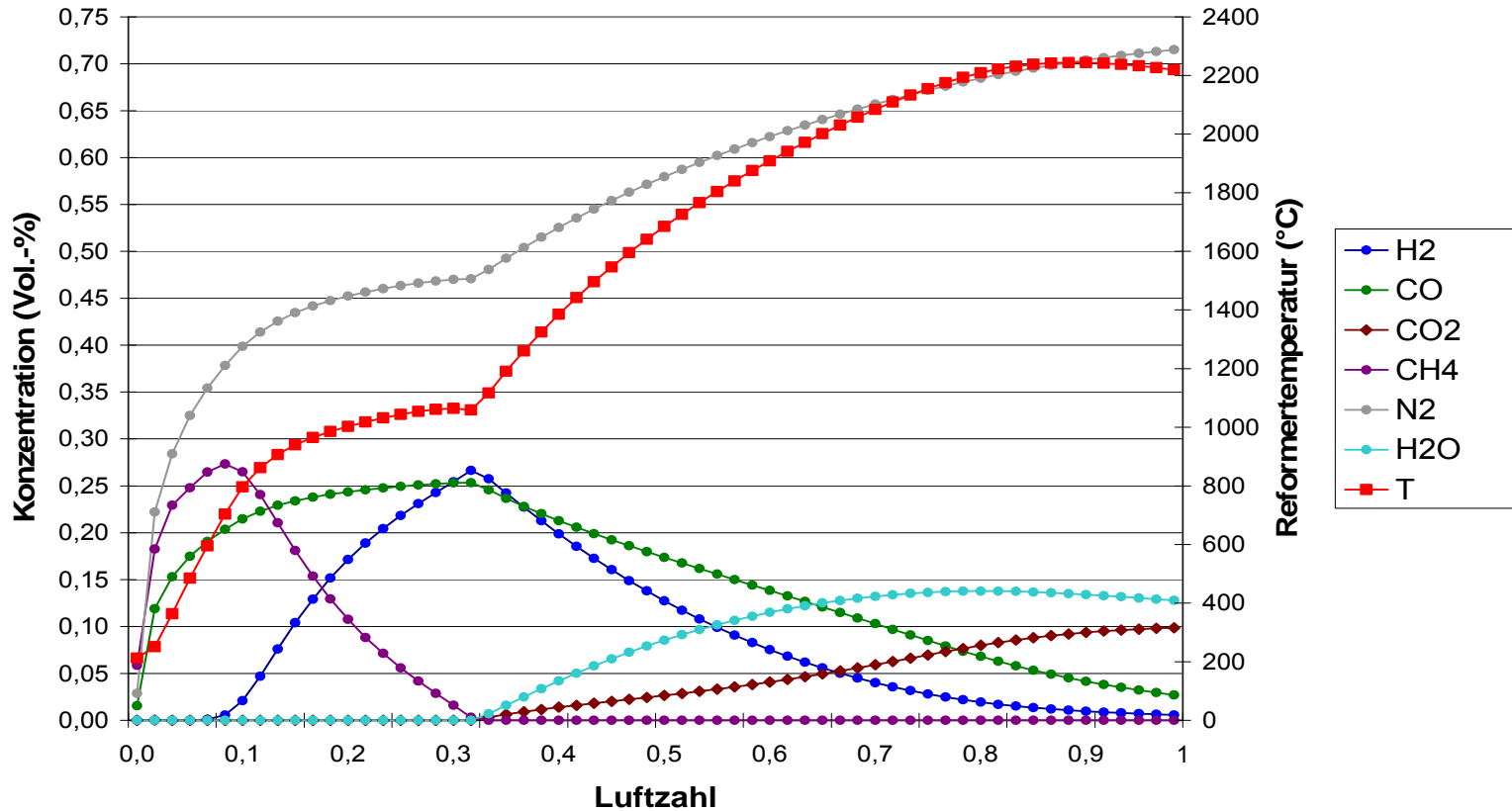
# ATR-Produktgaszusammensetzung

(Einsatzstoff: Diesel, Vergasungsmittel: Luft, S/C: 3)



# POX-Produktgaszusammensetzung

(Einsatzstoff: Diesel, Vergasungsmittel: Luft)



# Zusammenfassung “Produktgaszusammensetzung“

(Einsatzstoff: Diesel, Vergasungsmittel: Luft, S/C: 3)

	max. H <sub>2</sub> -Konz. (Vol.-%, trocken)	Temperatur (°C)	Luftzahl $\lambda$
Steam Reforming (SR)	72	715	-
Autotherme Reformierung (ATR)	46	565	0,20
Partielle Oxidation (POX)	27	1070	0,33

- H<sub>2</sub>-Konz. im Produktgas: SR > ATR > POX
- Nachteil ATR/POX: Verdünnung durch Luftstickstoff, POX: Hohe CO-Konz. im Produktgas

**Fazit:** Produktgaszusammensetzung für Bewertung nur bedingt geeignet, da Verdünnungseffekte durch N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Besser: H<sub>2</sub>-Effizienz bzw. Energetischer Gesamtwirkungsgrad

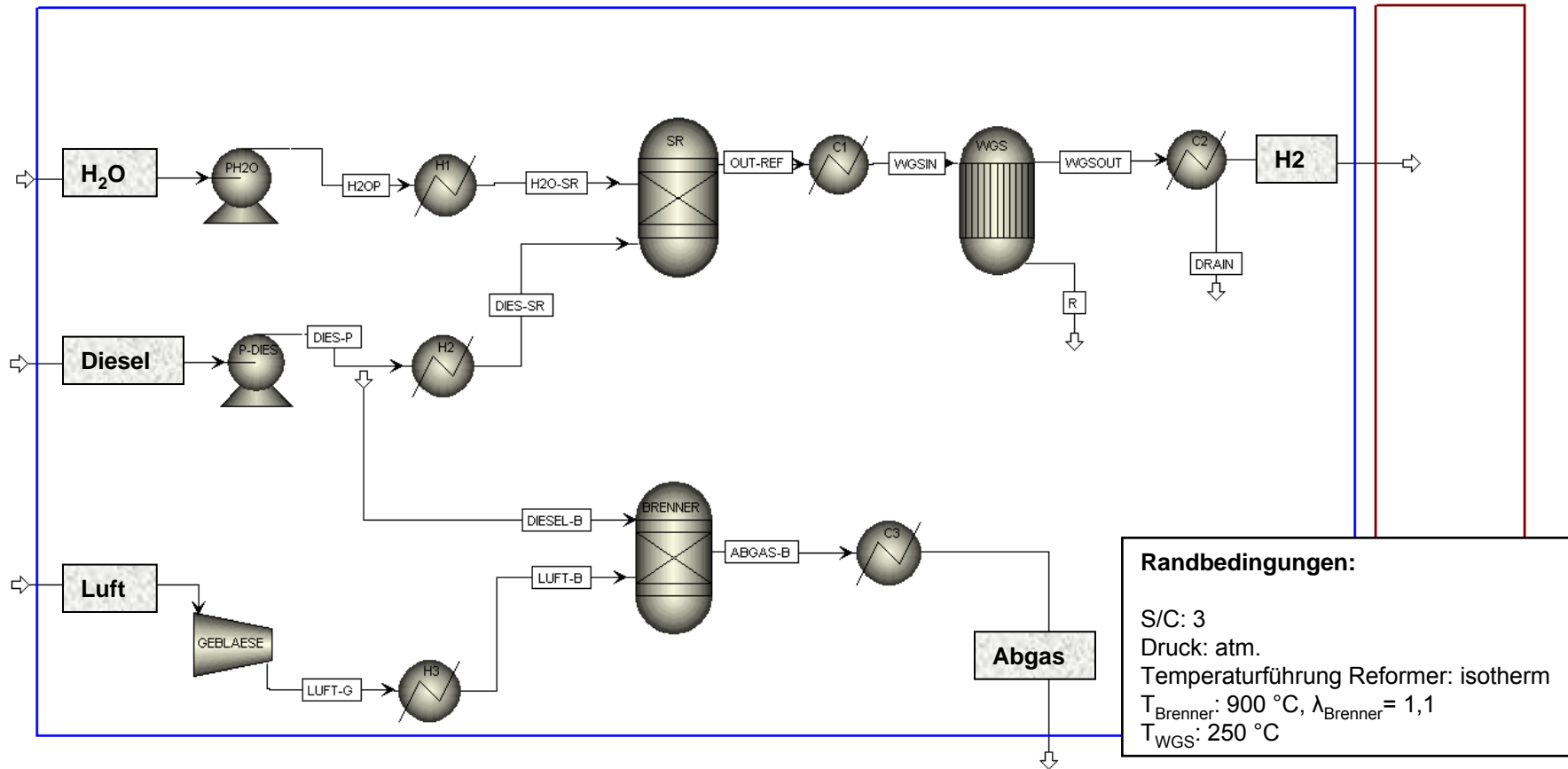
# Prozesskonzept 1, ohne Wärmeintegration

Dampfreformierung + WGS

Schnittstelle **Reformer-PEM**: feuchtes Gasmisch,  $T=160\text{ °C}$

Wasserstoffherzeugung: Dampfreformierung + WGS

HT-PEM





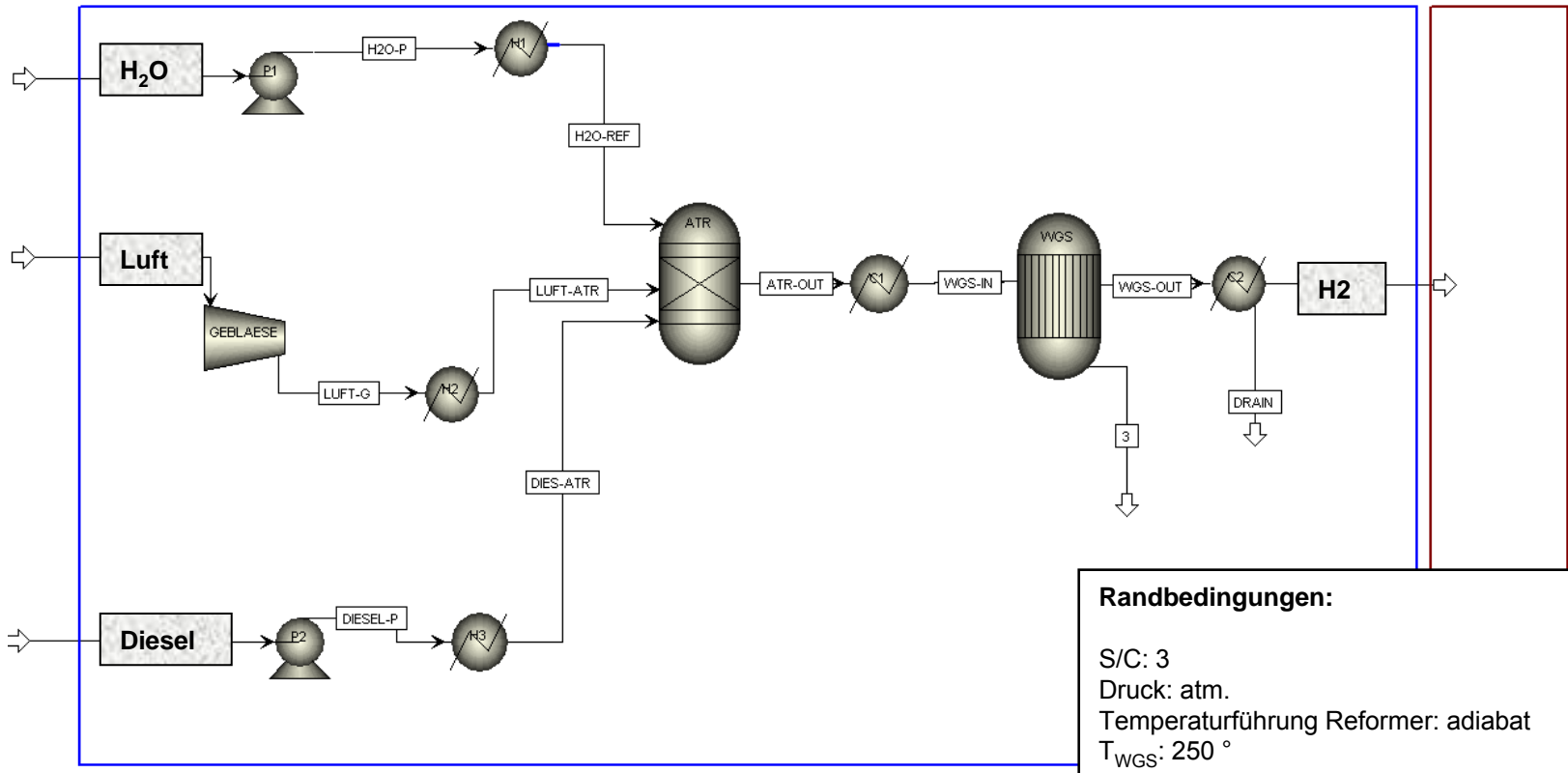
# Prozesskonzept 2, ohne Wärmeintegration

## Autotherme Reformierung + WGS

Schnittstelle **Reformer-PEM**: feuchtes Gasgemisch,  $T=160\text{ °C}$

### Wasserstoffherzeugung: Autotherme Reformierung + WGS

### HT-PEM





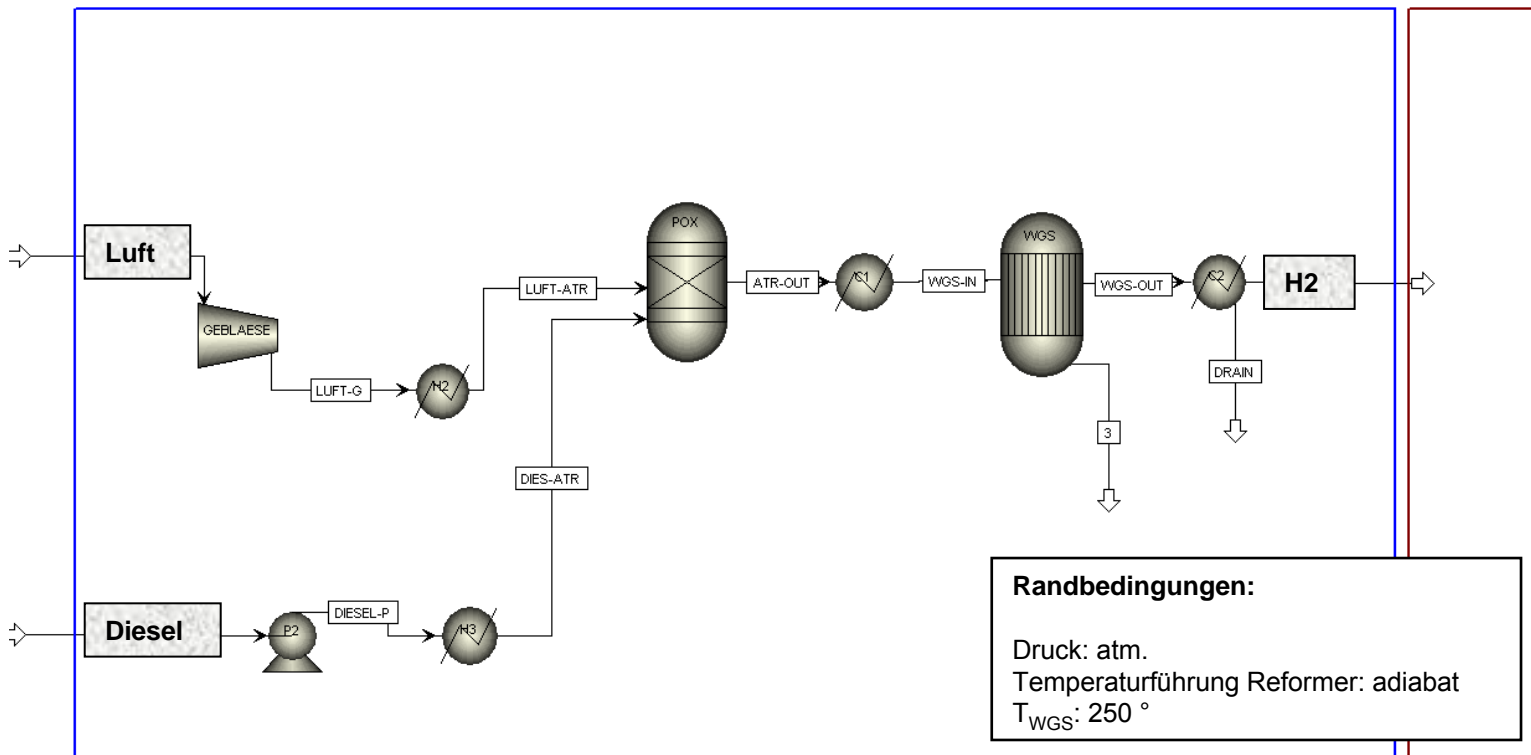
# Prozesskonzept 3, ohne Wärmeintegration

Partielle Oxidation + WGS

Schnittstelle **Reformer-PEM**: feuchtes Gasmisch,  $T=160\text{ °C}$

Wasserstoffherzeugung: Partielle Oxidation + WGS

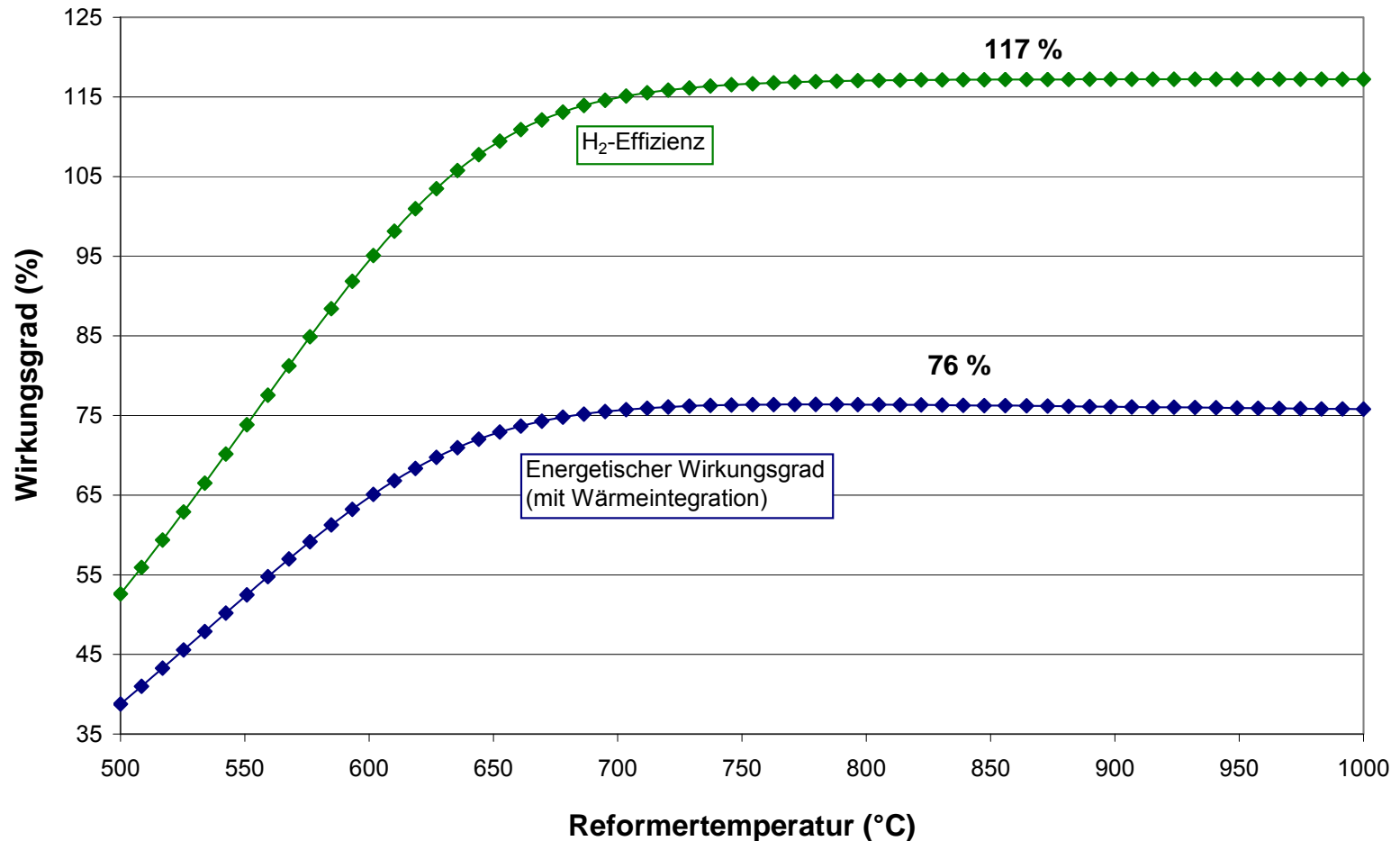
HT-PEM





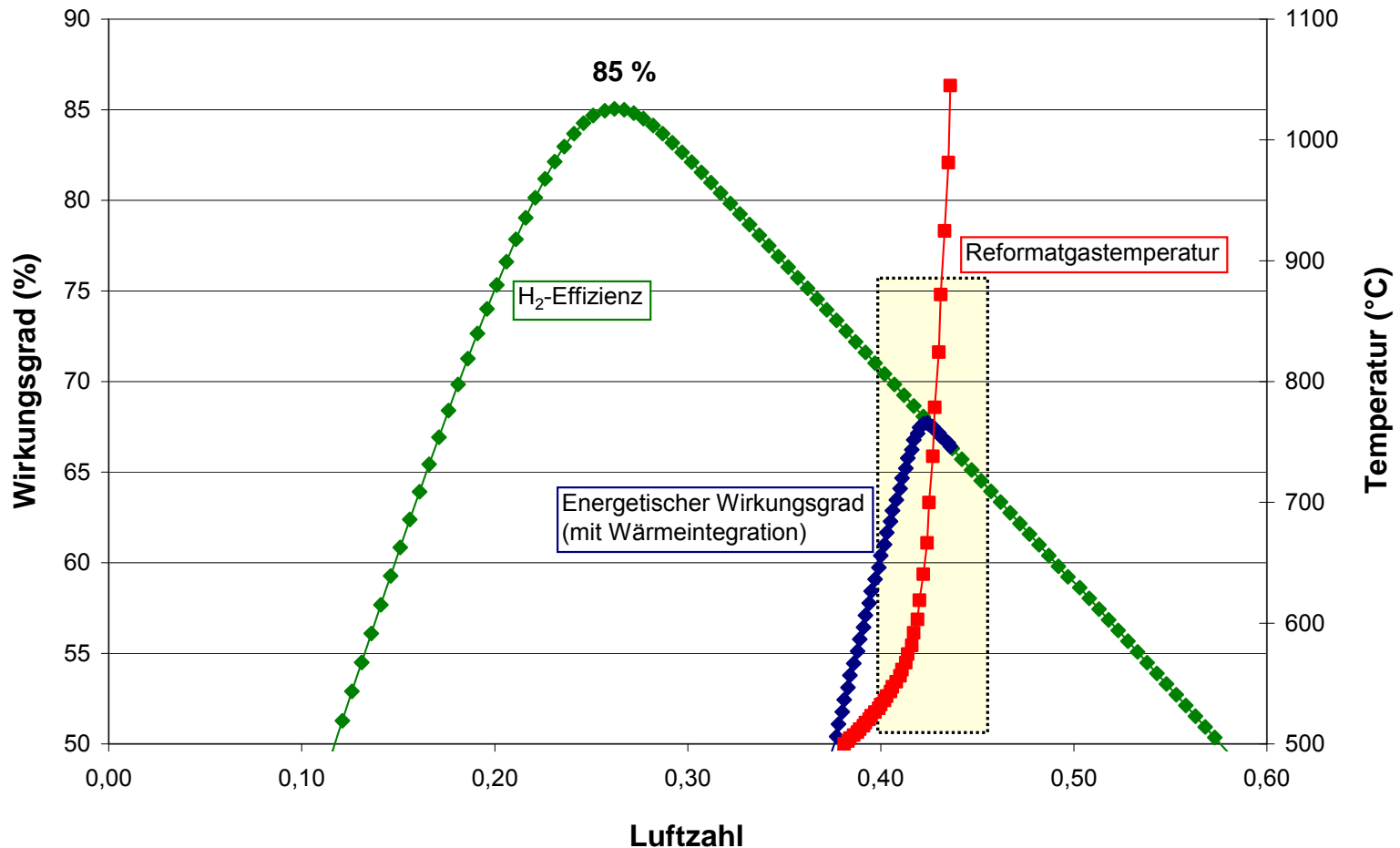
# H<sub>2</sub>-Effizienz und Energetischer Wirkungsgrad (Beispiel: Diesel)

Konzept 1: Dampfreformierung + WGS



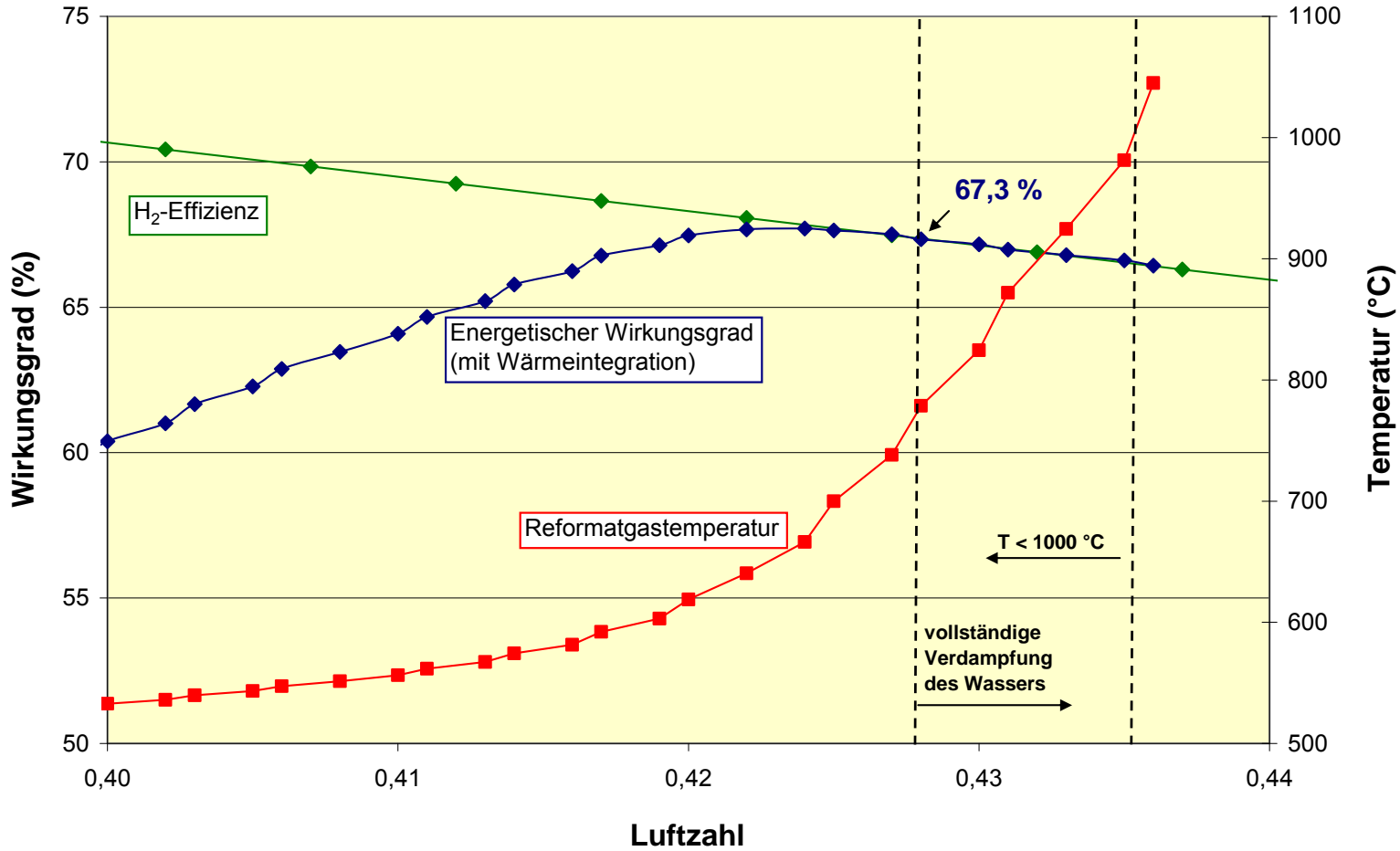
# H<sub>2</sub>-Effizienz und Energetischer Wirkungsgrad (Beispiel: Diesel)

Konzept 2: Autotherme Reformierung + WGS

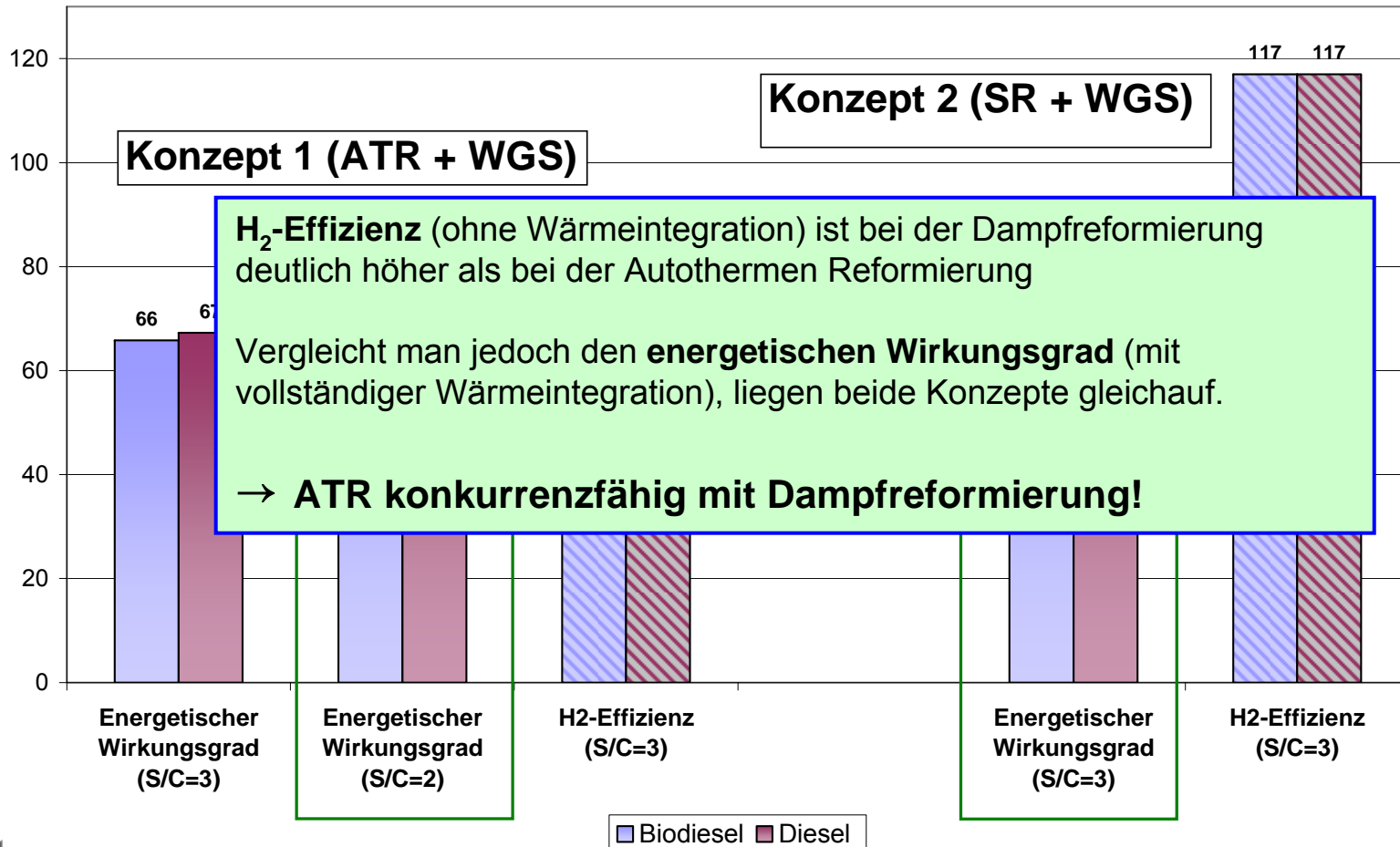


# H<sub>2</sub>-Effizienz und Energetischer Wirkungsgrad (Beispiel: Diesel)

Konzept 2: Autotherme Reformierung + WGS



# Vergleich der Prozesskonzepte (am Beispiel von Diesel/Biodiesel)



# Maximal erreichbare **energetische Wirkungsgrade** für verschiedene Flüssigbrennstoffe

Einsatzstoff	Steam Reforming SR (S/C=3)	Autotherme Reformierung ATR (S/C=3)	Autotherme Reformierung ATR (S/C=2)	Partielle Oxidation POX
Biodiesel	75 % ( $T_{SR}$ : 700 - 950 °C)	66 % ( $T_{ATR}$ : 828 °C $\lambda$ : 0,44)	74 % ( $T_{ATR}$ : 744 °C $\lambda$ : 0,36)	-
Bioethanol	76 % ( $T_{SR}$ : 700 - 950 °C)	-	-	-
Diesel	76 % ( $T_{SR}$ : 700 - 950 °C)	67 % ( $T_{ATR}$ : 799 °C $\lambda$ : 0,43)	75 % ( $T_{ATR}$ : 711 °C $\lambda$ : 0,36)	40 % ( $T_{POX}$ : 1280 °C $\lambda$ : 0,33)
DME	-	71 % ( $T_{ATR}$ : 793 °C $\lambda$ : 0,36)	78 % ( $T_{ATR}$ : 700 °C $\lambda$ : 0,29)	-
Methanol	-	67 % ( $T_{ATR}$ : 772 °C $\lambda$ : 0,40)	75 % ( $T_{ATR}$ : 656 °C $\lambda$ : 0,33)	-
Kerosin	-	55 % ( $T_{ATR}$ : 865 °C $\lambda$ : 0,54)	67 % ( $T_{ATR}$ : 820 °C $\lambda$ : 0,43)	-

Autotherme Reformierung prinzipiell konkurrenzfähig mit Steam Reforming, aber:

- Luftzahl nur innerhalb enger Grenzen variierbar (→ instabiler Betriebspunkt)

# Maximal erreichbare elektrische Wirkungsgrade (gekoppeltes Reformer-HT-PEM-System)

Einsatzstoff	Steam Reforming SR (S/C=3)	Autotherme Reformierung ATR (S/C=3)	Autotherme Reformierung ATR (S/C=2)	Partielle Oxidation POX
Biodiesel	34 % ( $T_{SR}$ : 700 - 950 °C)	30 % ( $T_{ATR}$ : 828 °C $\lambda$ : 0,44)	33 % ( $T_{ATR}$ : 744 °C $\lambda$ : 0,36)	-
Bioethanol	34 % ( $T_{SR}$ : 700 - 950 °C)	-	-	-
Diesel	34 % ( $T_{SR}$ : 700 - 950 °C)	30 % ( $T_{ATR}$ : 799 °C $\lambda$ : 0,43)	34 % ( $T_{ATR}$ : 711 °C $\lambda$ : 0,36)	18 % ( $T_{POX}$ : 1280 °C $\lambda$ : 0,33)
DME	-	32 % ( $T_{ATR}$ : 793 °C $\lambda$ : 0,36 )	35 % ( $T_{ATR}$ : 700 °C $\lambda$ : 0,29 )	-
Methanol	-	30 % ( $T_{ATR}$ : 772 °C $\lambda$ : 0,40)	34 % ( $T_{ATR}$ : 656 °C $\lambda$ : 0,33)	-
Kerosin	-	25 % ( $T_{ATR}$ : 865 °C $\lambda$ : 0,54)	30 % ( $T_{ATR}$ : 820 °C $\lambda$ : 0,43)	-

Anmerkung: Für die Berechnung der elektrischen Wirkungsgrade wurde ein Brennstoffzellenwirkungsgrad von 45 % zu Grunde gelegt.

# Abschließende Bewertung der Prozesskonzepte zur On-board-Reformierung von Flüssigbrennstoffen (Rangfolge)

	Konzept 1: Dampfreformierung + WGS	Konzept 2: Autotherme Reformierung + WGS	Konzept 3: Partielle Oxidation + WGS
H <sub>2</sub> -Ausbeute	1	2	3
Produktgaszusammensetzung	1	2	3
Energet. Wirkungsgrad (mit Wärmevershaltung)	1/2	1/2	3
Dynamisches Verhalten	3	2	1
Apparativer Aufwand	3	2	1
Schwefelresistenz	3	1/2	1/2



Leitkonzept für die H<sub>2</sub>-Erzeugung aus Flüssigbrennstoffen für HT-PEM-Anwendung: Autotherme Reformierung + WGS