Entwicklung eines autothermen Biogasreformers zur Herstellung von Wasserstoff

Florian Rau¹, Andreas Herrmann², Corina Dorn², Hartmut Krause², Y.Sorani Montenegro C.³, Debora Fino³, Dimosthenis Trimis⁴

¹ TU Bergakademie Freiberg, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik, Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen, 09599 Freiberg, Tel. +49 (0)3731/39-3013, florian.rau@iwtt.tu-freiberg.de

² TU Bergakademie Freiberg, Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik, 09599 Freiberg

³ Politecnico di Torino, Department of Applied Science and Technology, 10129 Torino, Italy

⁴ Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut, Verbrennungstechnik, 76131 Karlsruhe

Kurzfassung: Im europäischen Forschungs- und Entwicklungsvorhaben "BioRobur" wird ein dezentrales Systems zur Erzeugung von "grünem" Wasserstoff basierend auf der autothermen Reformierung von Biogas entwickelt. Hierfür wurden Anlagensimulationen durchgeführt, um die optimalen Anlagenparameter zu finden. Außerdem wurden mögliche Katalysatorstrukturen in einer Voruntersuchung ausgewählt.

Keywords: Wasserstoffproduktion, Autotherme Reformierung, Ni-Katalysator

1 Einführung

Im europäischen Forschungs- und Entwicklungsvorhaben "BioRobur" (Biogas robust processing with combined catalytic reformer and trap) arbeiten acht Partner aus sechs europäischen Ländern an der Entwicklung eines effizienten dezentralen Systems zur Erzeugung von "grünem" Wasserstoff basierend auf der autothermen Reformierung von Biogas. Durch den so bereitgestellten Wasserstoff kann zukünftig u.a. die Betankung von Brennstoffzellen-Fahrzeugen realisiert werden, wodurch ein Beitrag zur Entkarbonisierung des Verkehrssektors geleistet wird [1].

2 Anlagenbeschreibung

Die Pilotanlage, welche an der TU Bergakademie Freiberg errichtet wird, soll einen neuartigen Weg zur Herstellung von bis zu 50 Nm³/h Wasserstoff aus Biogas aufzeigen. Die Neuerungen sind die Hauptkomponenten ATR-Reaktor, Dampfstrahlpumpe und Rußfalle.

Ein vereinfachtes Fließbild des Gesamtsystems ist in Abbildung 1 dargestellt. In einem ersten Prozessschritt (Eduktaufbereitung) erfolgen die Vorwärmung und die Mischung der Edukte. Das Biogas wird durch überhitzten Dampf mit einer Dampfstrahlpumpe angesaugt, komprimiert und mit dem Dampf gemischt, wodurch die aufwendige Kompression des Biogases eingespart werden kann. Im zweiten Prozessschritt (ATR-Einheit) erfolgt die Umsetzung des Biogas-Dampf-Luft-Gemisches an einem Katalysator, wobei die Trägerstruktur des Katalysators auf Siliziumcarbid (SiC) in geometrischer Form einer am Computer entworfenen regelmäßigen porösen Struktur basiert. Dies stellt ein Novum dar, das im Rahmen des Projektes neu entwickelt und getestet wird.



Abbildung 1: Vereinfachtes Fließbild des "BioRobur"- Gesamtsystems zur Erzeugung von Wasserstoff aus Biogas

Der Prozess der Gasreinigung beginnt mit der Rußfalle, in der anfallende Rußpartikel mit einem katalytisch beschichteten keramischen "Wall-Flow" Filter zurückgehalten werden und mit dem Wasserdampfanteil vergast werden. Somit wird der anfallende Ruß bereits direkt nach dem Reaktor wieder in die Gasphase überführt und gleichzeitig durch die Fahrweise der autothermen Reformierung (ATR) bereits in der Entstehung minimiert. Die weitergehende Wasserstoffanreicherung und Gasreinigung wird mit Hilfe eines Hoch- sowie Niedertemperatur-Wassergas-Shift Reaktors und abschließend durch eine Druckwechseladsorptionsanlage (DWA) realisiert.

3 Prozessmodellierung

3.1 Simulationsmodell

Zur Wahl des geeigneten Reformierungsprozesses (partielle Oxidation, Dampfreformierung oder autotherme Reformierung), der optimalen Anlagenkonfiguration und Betriebsbedingungen werden stationäre Prozessmodelle in ASPEN PLUS[®] simuliert. Dabei wird ein ideales System ohne Druck- und Wärmeverluste bei einer Biogaszusammensetzung von 60 Mol.-% Methan und 40 Mol.-% Kohlendioxid angenommen. Die Wärmeintegration erfolgt durch die Eduktvorwärmung mit Hilfe der Wärme des Synthesegases, welches den Reaktor verlässt, und der exothermen Wassergas-Shift-Reaktion.

Im Rahmen des Optimierungsprozess wird der Anlagenwirkungsgrad als Gütekriterium festgelegt. Dieser ist gemäß der nachstehenden Gleichung (1) definiert:

$$\eta_{\text{plant}} = \frac{\dot{n}_{\text{H2}} \cdot H_{u,\text{H2}}}{\dot{n}_{\text{biogas}} \cdot H_{u,\text{biogas}} + \dot{Q}_{i} + P_{i}}$$
(1)

Die Bilanzgrenze wird gemäß der Abbildung 1 um die Eduktaufbereitung, die ATR-Einheit und die Gasreinigung gelegt. Dem entsprechend zählen zu den eingehenden Strömen die chemisch gebundene Energie des Biogases $\dot{n}_{biogas} \cdot H_{u,biogas}$, die für die Verdichtung aufgewandte elektrische Leistung P_i und die durch Eduktvorwärmung eingetragene Wärme \dot{Q}_i . Als ausgehender Energiestrom ist die chemisch gebundene Energie des Wasserstoffs $\dot{n}_{H2} \cdot H_{u,H2}$ definiert.

Im Rahmen der Parameterstudie werden als maßgebende Einflussgrößen das Dampf-zu-Kohlenstoffverhältnis S/C (*steam-to-carbon*) und das Sauerstoff-zu-Kohlenstoffverhältnis O/C (*oxygen-to-carbon*) untersucht. In Bezug auf Biogas beschreibt das S/C-Verhältnis die Quantität des Wasserdampfs \dot{n}_{H_2O} und das O/C-Verhältnis die Quantität des atomarem Sauerstoffs \dot{n}_O zur Quantität von Methan \dot{n}_{CH_4} .

$$\frac{S}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4}} \tag{2}$$

$$\frac{O}{C} = \frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{CH_4}} = \frac{2 \cdot \dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CH_4}}$$
(3)

Während des Optimierungsprozesses wird weiterhin die Vorwärmtemperatur der Edukte beim Eintritt in die Katalysatorschicht zwischen 500°C und 600°C variiert. Die Steigerung der Wärmeintegration ist durch die Verwendung des Restgases der DWA als Zusatzbrennstoff bei der Vorwärmung der Edukte möglich und wird in der Simulation gesondert betrachtet.

3.2 Ergebnisse für die Anlagenprozessführung

Der Einfluss der Prozessführung für die Biogasreformierung wurde für die verschiedenen Anlagenkonfigurationen unter gleichen Randbedingungen¹ hinsichtlich der maximalen Wärmeintegration untersucht. In der nachstehenden Abbildung 2 sind die Anlagenwirkungsgrade für die Dampfreformierung (SR), die katalytische partielle Oxidation (CPOX) und die autotherme Reformierung (ATR) gegenüberstellt.



Abbildung 2: Maximaler Anlagenwirkungsgrad für verschiedene Anlagenkonfigurationen zur Biogasreformierung bei einer maximalen Wärmeintegration

Aufgrund des benötigten externen Wärmebedarfs der endothermen Reaktion der Dampfreformierung ergibt sich der geringste Anlagenwirkungsgrad mit 60,4%. Im Gegensatz dazu wird bei der katalytischen partiellen Oxidation im Zuge der exothermen Reaktionen Wärme frei, die für die Eduktvorwärmung eingesetzt werden kann. Allerdings übersteigt die freigesetzte Wärme den Wärmebedarf der Anlage. Der Anlagenwirkungsgrad bei der CPOX

¹ Erzeugung von 50 Nm³ Wasserstoff pro Stunde; Wassergas-Shift-Reaktion zur Reduzierung des CO-Gehalts nach der Hauptreaktion; Wasserstoffabtrennung durch Druckwechseladsorption

ist somit auf einen Wert von 63,3% limitiert, da die Vorwärmtemperatur nicht 600°C übersteigen darf, um Vorreaktionen im Eduktstrom zu vermeiden, die zu einer Verschiebung der Oxidationszone in Richtung Eduktversorgung führen können. Mit einem Wert von 65% erreicht die autotherme Reformierung den höchsten Anlagenwirkungsgrad. Darüber hinaus sprechen weitere Vorteile für den Einsatz einer autothermen Reformierung. Zu diesen zählen [2],3,[4]:

- Geringere Neigung zur Rußbildung,
- Geringere Neigung zur Kohlenstoffablagerung bei Langzeitbetrieb,
- Einfachere Anpassbarkeit an verschiedene Biogaszusammensetzungen,
- Kompaktes Design,
- Geringere Material- und Betriebskosten,
- Schneller An- und Abfahrzeiten,
- Einfachere Prozesskontrolle.

3.3 Ergebnisse für die Anlagenparameter

Nachdem die Analyse der Prozessführung der ATR den höchsten Anlagenwirkungsgrad bescheinigt, müssen die optimalen Anlagenparameter mit der stationären Prozesssimulation in ASPEN PLUS® bestimmt werden. Als wesentliche Parameter wurden bereits das S/Cund das O/C-Verhältnis herausgearbeitet. Der Einfluss dieser Parameter ist in Abbildung 3 für eine Eduktvorwärmung auf 600°C dargestellt. Wobei die linke Seite die Nutzung des Restgases der DWA nicht vorsieht. Hier führt das Anheben des S/C-Verhältnisses zwar zur Erhöhung der Wasserstoffausbeute durch den erhöhten SR-Anteil, allerdings auch zur Senkung des Anlagenwirkungsgrades, da die Wärme, die zur Eduktvorwärmung und Dampferzeugung benötigt wird, nicht selbstständig durch Wärmeintegration bereitgestellt werden kann und eine externe Wärmequelle erfordert. Der optimale Anlagenwirkungsgrad, in dieser Konfiguration, liegt bei 65% und wird bei einem S/C-Verhältnis von 1,5 und einem O/C-Verhältnis von 1,02 erreicht.



Abbildung 3: Effizienzanalyse (600°C ATR-Eintrittstemperatur)

Die Einbindung des niederkalorischen DWA-Restgases in den Prozess (rechte Seite der Abbildung 3) verbessert den Anlagenwirkungsgrad auf einen Wert von 69%. Die durch die Verbrennung freiwerdende Wärme des wasserstoffhaltigen DWA-Restgases kann für die Dampferzeugung und -überhitzung eingesetzt werden. Dadurch ist eine zusätzliche externe Wärmequelle nicht notwendig. Die optimalen Prozessparameter für diese Konfiguration sind ein S/C-Verhältnis von 5 und einem O/C-Verhältnis von 0,9.

4 Voruntersuchung der Katalysatoren

Für den finalen Aufbau der Gesamtanlage muss die Struktur des Katalysators (Kapitel 4.2) für die ATR von Biogas zu Synthesegas festgelegt werden. In den Vorversuchen soll die beste Struktur aus vier möglichen anhand der Parameter Methanumsatz und Wasserstoffausbeute sowie die dazugehörige Raumgeschwindigkeit ausgewählt werden und ein Langzeittest die Haltbarkeit der Katalysatorstruktur und -beschichtung unter Beweis stellen. Bei den Voruntersuchungen liegt der Schwerpunkt auf den Strukturen, sodass die verwendete Katalysatormischung, welche durch Projektpartner aus Lyon entwickelt wurde, bei allen Katalysatoren identisch ist. Der Katalysator basiert auf Nickel mit einem kleinen Anteil Rhodium, deren Eignung für ATR nur geringfügig untersucht wurde [5]-[8]. Durch die Minimierung des Edelmetallanteils soll der ATR-Katalysator günstige Herstellungskosten aufweisen. Die Nickel-Basis des Katalysators macht eine Aktivierung des Katalysators vor Anlagenstart notwendig, um die durch den Luftsauerstoff besetzten aktiven Zentren freizulegen.

4.1 Versuchsdurchführung

Der verwendete Katalysatorteststand ist in Abbildung 4 dargestellt. Als Reaktor (D) dient ein hochtemperaturfestes Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 54 mm (DN 50). Der Versuchsstand erlaubt die Temperierung des Katalysators bis zu 900°C. Die Beaufschlagung des Reaktors mit Medien (CH₄, CO₂, Luft, H₂O) erfolgt über Massendurchflussregler (A).

Zu Beginn eines jeden Versuches wird das Reaktorrohr über die Beheizeinrichtung auf die Reaktionstemperatur temperiert. Anschließend wird das Wasser mit Hilfe eines Direktverdampfers verdampft und über einen Coriolis-Druchflussregler dosiert, wofür das Wasser in Druckbehältern (C) auf 5 bar(g) vorgespannt werden muss. Danach wird das synthetische Biogas, bestehend aus Methan und Kohlendioxid, mit Luft sowie überhitzem Dampf in einer Gasmischstrecke (B) vermischt. Anschließend wird das Eduktgas über ein Gasvorwärmer auf eine Temperatur von 350°C vorgewärmt und in das Reaktorrohr geleitet. Danach durchströmt das Eduktgas den Katalysator im Reaktorrohr und reagiert mit den aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche. Es entsteht das Reformatgas bestehend aus den Hauptprodukten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Über ein Gasanalysegerät wird die Gaszusammensetzung bestimmt.



Abbildung 4: Aufbau des Katalysatorteststands

- A Massendurchflussregler
- D Reaktorrohr
- G Thermoelement
- B GasmischstreckeE KatalysatorH Dämmmaterial
- C Druckwasserbehälter F – Beheizungseinrichtung

Für die einfache Bestückung des Teststandes verfügt das Reaktorrohr am oberen Ende über eine Flanschverbindung. Mit Hilfe eines maßgefertigten Käfigs lassen sich die Trägerstrukturen nahezu passgenau in das Reaktorrohr platzieren. Die möglichen Bypass-Strömungen werden durch eine mehrlagige Quarzfaserpapierumwicklung minimiert.

Um einheitliche Versuchsbedingungen für die Voruntersuchungen gewährleisten zu können, besitzen die zu untersuchenden Katalysatorstrukturen eine identische Form mit einem Durchmesser von d = 48 mm und einer Höhe von h = 100 mm. Das Verhältnis von Hohlraumvolumen zum Gesamtvolumen (Porosität) beträgt bei allen getesteten Strukturen 85%. Weiterhin wird eine einheitliche Gaseintrittstemperatur von 600°C bei einem S/C-Verhältnis von 2,0 für die Vorversuche festgelegt.

Als Bewertungskriterien werden der Methanumsatz, die Wasserstoffausbeute und die Raumgeschwindigkeit (GHSV, Gas Hourly Space Volume) herangezogen. Der Methanumsatz errechnet sich aus zugeführtem Methanstrom $\dot{n}_{CH_{4,0}}$ und dem Methanstrom, der den Reaktor ohne Umwandlungsreaktion verlässt $\dot{n}_{CH_{4,1}}$. Für die Wasserstoffausbeute wir zusätzlich der Wasserstoffstrom am Reaktoraustritt \dot{n}_{H_2} benötigt. Die GHSV ist das Verhältnis aus dem Volumenstrom der Reaktanten vor dem Katalysator \dot{V}_0 zum Volumen des Katalysators V_{Kat} .

$$X_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_{4,0}} - \dot{n}_{CH_{4,1}}}{\dot{n}_{CH_{4,0}}}$$
(4)

$$Y_{H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CH_{4,0}}}$$
(5)

$$GHSV = \frac{\dot{V}_0}{V_{Kat}}$$
(6)

4.2 Katalysatorstrukturen

In den Vorversuchen werden vier Katalysatoren auf verschiedenen Geometrien von Trägerstrukturen (vgl. Tabelle 1) hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität untersucht und gegenübergestellt. Als Referenz dient die Struktur eines konventionellen SiC Schaumes. Als regelmäßige neue Strukturen wurden die Oktettzelle, die Kelvinzelle und die gedrehte Würfelzelle ausgewählt. Die Testexemplare der Katalysatoren für die Voruntersuchungen werden auf die Größe des Katalysatorteststands skaliert, damit die Ergebnisse auf die finale Anlage übertragbar sind.

Die Herstellung der vier Strukturen erfolgt jeweils auf die gleiche Art und Weise. Dazu haben die Projektpartner aus der Schweiz und aus Litauen die klassische Herstellungsmethode für keramische Schäume auf die Produktion der regelmäßigen Strukturen hin optimiert. Für alle vier Grundkörper wird eine Grundstruktur, ein Template, benötigt. Im Falle des Schaums ist dies ein gängiger Kunstoffschaum. Alle anderen Strukturen wurden in einem CAD Programm entworfen und mit Hilfe eines 3D Druckers erzeugt. Anschließend werden die Templates imprägniert. Nun werden aus den Templates Grünlinge, die geschleudert und bei 150°C getrocknet werden. Bei einer Temperaturerhöhung auf 800°C werden alle überflüssigen Substanzen (z.B. Additive, Template) unter inerter Atmosphäre pyrolisiert. Die Zusammensetzung des Grundkörpers besteht im aktuellen Prozessschritt aus α -SiC und Kohlenstoff. Die abschließende Behandlung erfolgt bei 1500°C und der Zugabe von flüssigem Silizium, die zur Umwandlung zu β -SiC und metallischem Silizium führt und zum bekannten siliziuminfiltrierten Siliziumcarbid (SiSiC).

Oktettzelle	Kelvinzelle	Konventioneller Schaum	Gedrehte Würfelzelle

 Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Katalysatorstrukturen

4.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der experimentellen Voruntersuchungen der regelmäßigen Strukturen bzgl. des Methanumsatzes und der Wasserstoffausbeute sind in Abbildung 5 vorgestellt. Es zeigt sich ein hoher Methanumsatz von 95% bis 98% für Raumgeschwindigkeiten im Bereich 5000 h⁻¹ bis 10000 h⁻¹. Negativ fällt hier die Struktur der Octettzelle auf, deren optimaler Arbeitsbereich sehr schmal und auch am niedrigsten ist. Die Schaumstruktur (konv. St.) erreicht zwar nicht die hohen Umsätze, dafür aber eine große Bandbreite der möglichen Raumgeschwindigkeiten. Gleiches Bild zeigt sich bei der Wasserstoffausbeute. Die Struktur der gedrehten Würfelzelle (rotated cube cell) zeigt hier die beste Performance. Numerische Simulation lassen die Erklärung zu, dass die Verdrehung der Würfelzelle einen erhöhten Anteil der transversalen Dispersion provoziert.

Für den finalen Test der regelmäßigen Strukturen in der Anlage werden daher die Struktur der gedrehten Würfelzelle und des Schaumes gewählt.



Abbildung 5: Ergebnisse der Vorversuche in Abhängigkeit der Katalysatorstruktur

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die autotherme Reformierung von Biogas repräsentiert einen effizienten und stabilen Prozess zur Erzeugung von erneuerbarem Wasserstoff. Verglichen mit der Dampfreformierung und der katalytischen partiellen Oxidation wird bei der autothermen Reformierung der höchste Anlagenwirkungsgrad erreicht, wie die Simulationsergebnisse basierend auf der Modellierung von Stoff- und Energieströme in ASPEN PLUS ® zeigen. Für die optimalen Parameter von S/C= 2.0 und O/C=1.02 wurde ein Anlagenwirkungsgrad von 65% ermittelt.

Die Voruntersuchungen haben einen Vorteil der Struktur der gedrehten Würfelzelle beim Kriterium Wasserstoffausbeute gezeigt, während der Schaum durch einen breiten Bereich der Raumgeschwindigkeit auffällt. Diese beiden Strukturen werden daher für die finalen Untersuchungen in der Anlage ausgewählt. Der Katalysator mit Schaumstruktur wurde bereits durch die Projektpartner fertiggestellt, siehe Abbildung 6.

Derzeit wird die Anlage an der TU Bergakademie Freiberg finalisiert. Die ersten Tests sind im März 2016 geplant.



Abbildung 6: Einer von sechs Layern des Katalysators mit Schaumstruktur

6 Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der europäischen Kommission für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten im Projekt BioRobur finanziert durch das 7th European research framework Programm.

7 Referenzen

- [1] Yousef S.H. Najjar, Hydrogen safety: The road toward green technology, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38, Issue 25, 21 August 2013, Pages 10716-10728.
- [2] S. Ahmed, M. Krumpelt, Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 26, Issue 4, April 2001, Pages 291-301.
- [3] A. Heinzel, B. Vogel, P. Hübner, Reforming of natural gas—hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, Journal of Power Sources, Volume 105, Issue 2, 20 March 2002, Pages 202-207.
- [4] Mariana M.V.M. Souza, Martin Schmal, Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO2/Al2O3 catalysts, Applied Catalysis A: General, Volume 281, Issues 1–2, 18 March 2005, Pages 19-24.
- [5] Sadao Araki, Naoe Hino, Takuma Mori, Susumu Hikazudani, Start-up procedures in autothermal reforming of biogas over a Ni based catalytic monolith, Catalysis Communications, Volume 10, Issue 9, 25 April 2009, Pages 1300-1304.
- [6] Sadao Araki, Naoe Hino, Takuma Mori, Susumu Hikazudani, Durability of a Ni based monolithic catalyst in the autothermal reforming of biogas, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 11, June 2009, Pages 4727-4734.
- [7] Sadao Araki, Naoe Hino, Takuma Mori, Susumu Hikazudani, Autothermal reforming of biogas over a monolithic catalyst, Journal of Natural Gas Chemistry, Volume 19, Issue 5, September 2010, Pages 477-481.
- [8] Vikram Rathod, Purnanand V. Bhale, Experimental Investigation on Biogas Reforming for Syngas Production over an Alumina based Nickel Catalyst, Energy Procedia, Volume 54, 2014, Pages 236-245.