

REFORMIERUNG VON INDUSTRIEABGASEN ALS BASIS FÜR E-FUELS ZUR ERREICHUNG DER CO₂-NEUTRALITÄT

Daniel REINER(*), Marina ORLIĆ, Christoph HOCHENAUER, Vanja SUBOTIĆ

Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz, Inffeldgasse 25/B, A-8010 Graz,
+43 (316) 873 7805, daniel.reiner@tugraz.at, www.iwt.tugraz.at

Kurzfassung: Die Reformierung, insbesondere die Bi-Reformierung, bietet großes Potential bei der zukünftigen Emissionsreduktion durch die Verwendung von unvermeidbaren Industrieabgasen zur Erzeugung von E-Fuels. Durch die Reformierung lassen sich die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe chemisch umwandeln. Das kohlenwasserstofffreie Abgas kann anschließend in einer Co-Elektrolyse in einem Festoxidelektrolyseur (solid oxide electrolyzer – SOE) zu Synthesegas (H₂+CO) zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe genutzt werden. Der vorliegende Beitrag behandelt die Machbarkeit der Bi-Reformierung von Industrieabgasen bei Betriebstemperaturen zwischen 500 und 700°C im Zuge der E-Fuel Herstellung. Experimentelle Untersuchungen wurden am institutseigenen Reformierprüfstand mit Nickel (Ni) und Platin (Pt) Katalysatoren durchgeführt. Hauptaugenmerk dabei waren die Einflüsse der Betriebstemperatur und des Durchflusses. Die Ergebnisse zeigten, dass ein Betrieb bei höheren Temperaturen empfehlenswert ist, um die Kohlenwasserstoffe vollständig umzuwandeln.

Keywords: Bi-Reformierung, E-Fuels, synthetische Kraftstoffe, Emissionsreduktion

1 Einleitung

Die drei größten Sektoren, die CO₂ Emissionen durch die Nutzung fossiler Energieträger verursachen und folglich zum Treibhauseffekt beitragen, sind der Energie-, Industrie- und Verkehrssektor. Um dem Klimawandel entgegenzuwirken, bedarf es dringend an innovativen Maßnahmen zur Begrenzung des globalen Temperaturanstiegs. Dem gegenüber stehen jedoch die jährlich steigenden CO₂ Emissionen bedingt durch einen steigenden Energiebedarf. Dieser Umstand führte dazu, dass 2021 ein erneutes CO₂-Maximum erreicht wurde, wie es in den Jahren vor der Covid-19 Pandemie auftrat. [1]

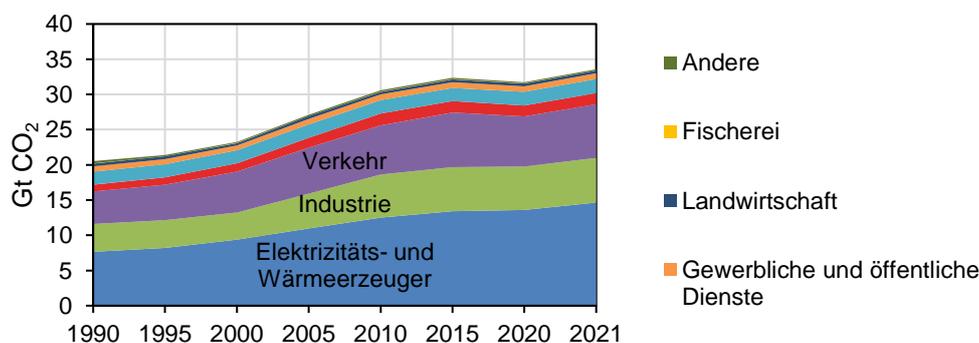


Abbildung 1: Globale CO₂-Emissionen nach Sektor von 1990 bis 2021 (übersetzt aus [2])

Der zweitgrößte Anteil der gesamten globalen CO₂ Emissionen stammt vom Verkehrssektor, welcher 2021 rund 23% betrug, wodurch in absehbar naher Zukunft nicht damit zu rechnen ist, dass eine massive Reduktion der Emissionen in diesem Bereich eintritt. Als Beispiel dafür besitzen in der Europäischen Union (EU) zurzeit 97,5 % der 282 Mio. zugelassenen PKW einen Verbrennungsmotor und der Anteil an mit Verbrennungsmotor betriebenen Neufahrzeugen (59,6% der PKW in 2021) geht dabei von Jahr zu Jahr nicht rapide zurück. Daher ist davon auszugehen, dass die Klimaziele des EU-Plans „Fit für 55“, die eine Reduktion der Treibhausgase bis 2030 um 55% und eine Klimaneutralität bis 2050 in der EU vorsehen, nicht erreicht werden können. Fehlende Infrastruktur oder unzureichende Erzeugung von grünem Strom und Wasserstoff führen dazu, dass die große Anzahl an fossil betriebenen Fahrzeugen in den nächsten Jahren nicht zur Gänze durch batterie- oder wasserstoffbetriebene Fahrzeuge ersetzt werden können. Ein weiteres Problem sind die benötigten Kraftstoffe mit einer hohen Energiedichte im Schwerlastverkehr als auch in der Luft- und Schifffahrt. Diese gilt es durch klimaneutrale Alternativen zu ersetzen. Ein mögliches Konzept zur Reduktion der durch den Verkehr verursachten CO₂ Emissionen ist die teilweise Nutzung der in der Industrie verursachten unvermeidbaren Emissionen, um Kraftstoffe für den Verkehrssektor zu produzieren. Ein besonders vielversprechender Ansatz dafür stellen die so genannten E-Fuels dar, die eine CO₂-neutralen Betrieb des Verkehrs ermöglichen. Darunter versteht man synthetisch hergestellte Kraftstoffe, die mithilfe erneuerbarer Energien aus Wasser und CO₂ (oder kohlenstoffhaltigen Reststoffen) erzeugt werden. Im Idealfall verbraucht die Herstellung die gleiche Menge CO₂, wie bei der Verbrennung des Kraftstoffs wieder ausgestoßen wird (siehe Abbildung 2). [2], [3], [4], [5]

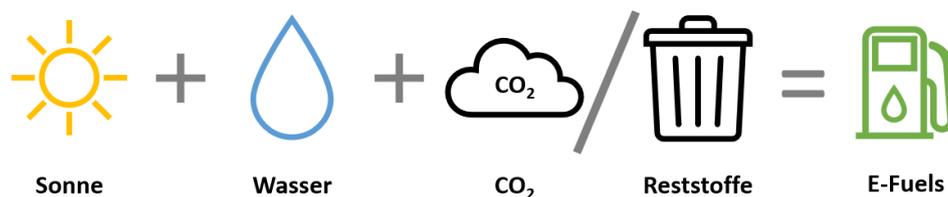


Abbildung 2: E-Fuel Definition. [3]

Eine Herstellung von E-Fuels kann wie auch nach aktuellem Stand der Technik bei der Herstellung von synthetischen Kraftstoffen im industriellen Umfang über die Fischer-Tropsch Synthese (FT) geschehen. Das benötigte Synthesegas reagiert im FT-Reaktor zu langkettigen Kohlenwasserstoffen, die im Anschluss in einer Raffinerie zum gewünschten Kraftstoff aufbereitet werden [6]. Bei den aktuell im Einsatz befindlichen Anlagen zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe (hauptsächlich Diesel) stammt das Synthesegas allerdings von fossilen Energieträgern, wie beispielsweise in der Methan-Dampfreformierung oder Kohlevergasung. Um anstelle von synthetischen Kraftstoffen fossiler Abstammung E-Fuels herzustellen, kann das benötigte Synthesegas mithilfe einer Co-Elektrolyse (Elektrochemische Umwandlung von CO₂ und H₂O mit grünem Strom aus z.B. Windkraftanlagen) in einem Festoxidelektrolyseur (solid oxide electrolyzer – SOE) klimaneutral erzeugt werden. Für den oben erwähnten Einsatz von Industrieabgasen (als Brennstoff in der Elektrolyse) ist es daher nötig darin enthaltene Kohlenwasserstoffe zu entfernen, da diese den Elektrolysezellen schaden würden. Dafür kann ein vorgeschalteter Reformer zur Reinigung eingesetzt werden, um diese in CO₂-reiches Synthesegas umzuwandeln. Der gesamte konzeptionelle Herstellungsprozess ist in Abbildung 3 dargestellt.

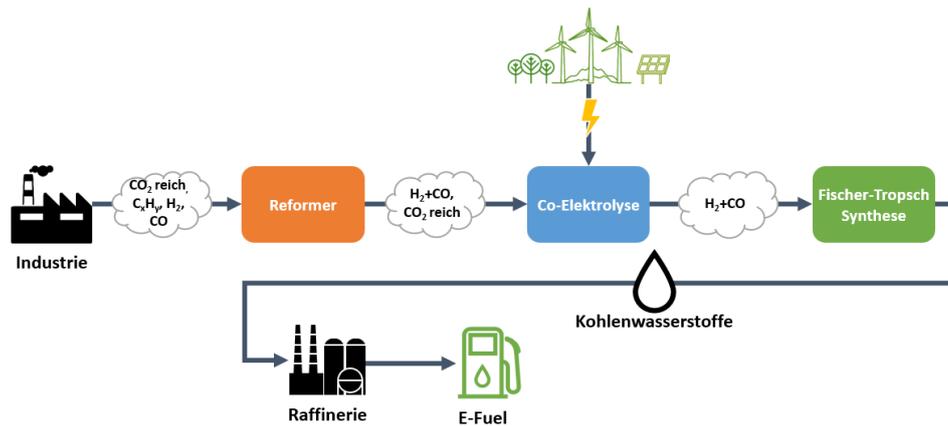


Abbildung 3: Herstellungskonzept von E-Fuels aus Industrieabgasen.

1.1 Funktionsprinzip der Bi-Reformierung von Industrieabgasen

Unter der Reformierung allgemein versteht man die chemische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen in Synthesegas (H_2+CO) mithilfe eines Oxidationsmittels, wie H_2O , CO_2 , O_2 oder Luft. Mögliche Nebenprodukte sind H_2O und CO_2 . Neben der Kohlevergasung (70% der Synthesegasproduktion) ist die Reformierung mit einem Anteil von 15% das zweithäufigste Verfahren zur Herstellung von Synthesegas. [7]

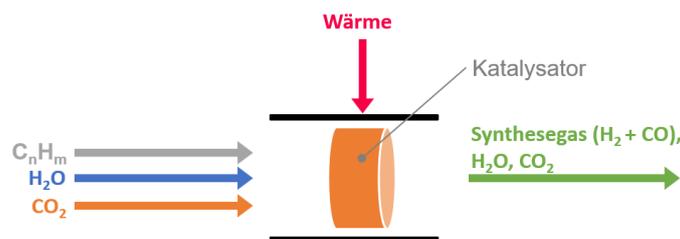


Abbildung 4: Funktionsprinzip der Bi-Reformierung (eigene Darstellung).

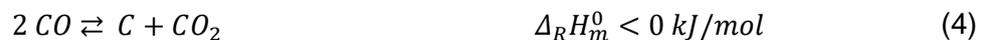
Als Bi-Reformierung bezeichnet man die Reformierung mit zwei Oxidationsmitteln, das im Industrieabgas enthaltene Kohlenstoffdioxid (CO_2) und der enthaltene oder zusätzlich zugeführte Wasserdampf (H_2O). Die im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe reagieren mit H_2O nach Reaktion (1), der Dampfreformierungsreaktion, und mit CO_2 Reaktion (2), der Trockenreformierungsreaktion, zu Synthesegas innerhalb eines Reformers (siehe Abbildung 4). Da beide Reaktionen einen endothermen Charakter besitzen, liegen die Betriebstemperaturen bei über $800^\circ C$, wodurch Wärme zugeführt werden muss. Zur Unterstützung der Reaktionen für einen effizienteren Betrieb ist ebenfalls ein Katalysator nötig. Nach heutigem Stand der Technik kommen aufgrund des geringeren Preises gegenüber Edelmetall- hauptsächlich Nickelkatalysatoren zum Einsatz. Durch die Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe ($>C_1$) wird in der Regel ein Pre-Reformer vor einem weiteren Reformer ausgeführt, worin Betriebstemperaturen weit unter $800^\circ C$ zum Einsatz kommen. [8], [9], [10]



Durch das gleichzeitige Vorhandensein des entstandenen CO und H₂O kann H₂ und CO₂ über eine Nebenreaktion, die exotherme Wassergas-Shift Reaktion (WGS) nach Reaktion (3), gebildet werden. Dies führt zu einer Erhöhung der Wasserstoffausbeute im Synthesegas. [11]



Weitere Nebenreaktionen sind die kohlenstoffbildenden Reaktionen, die zu Kohlenstoffablagerung in Form von Graphit oder Carbon nano fibers (CNF) am Katalysator führen und in weiterer Folge die aktive Oberfläche reduzieren (Deaktivierung des Katalysators). Bei niedrigen Temperaturen können sich Kohlenstoffablagerungen (C) über die exotherme Boudouard-Reaktion aus Kohlenstoffmonoxid (CO) (Reaktion (4)) bilden. Bei höheren Temperaturen hingegen kann durch die endotherme Dissoziation der Kohlenwasserstoffe C entstehen (Reaktion (5)). Daneben können durch die Reaktionen (6) und (7) bei niedrigen Temperaturen C entstehen, wobei die Reduktion von CO mit größerer Wahrscheinlichkeit abläuft als die von CO₂. [12], [13], [14]



2 Experimentelle Untersuchungen der Bi-Reformierung

Um eine Aussage über eine Eignung der Reformierung von Industrieabgasen für die Weiterverwendung des Produktgases für den in Abbildung 3 dargestellten Herstellungspfad von E-Fuels treffen zu können, wird die Bi-Reformierung in einem speziell dafür am Institut für Wärmetechnik entwickelten Prüfstand untersucht. Diese Untersuchungen umfassen die Analyse des Einflusses unterschiedlicher Betriebsparameter, wie die Betriebstemperatur, den Durchfluss oder der Gaszusammensetzung im zugeführten Gas. Am Prüfstand im Reformier können Katalysatorpellets (aktueller Industriestandard) oder Honigwabenkatalysatoren verwendet und auf ihre Performance untersucht werden. Um Katalysatoren unterschiedlicher Geometrie vergleichbar zu machen, bedarf es einer von der geometrischen Form des Katalysators unabhängigen Größe. Die so genannte Gas hourly space velocity (GHSV), auch bekannt als Raumgeschwindigkeit, hat sich dafür als geeignet erwiesen. In Gleichung (8) ist zu sehen, dass diese definiert, wie oft das makroskopische Katalysatorvolumen pro Stunde vom Gas durchströmt wird.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{\text{Eintritt}}}{V_{\text{cat}}} \quad \left[\frac{1}{h} \right] \quad (8)$$

$\dot{V}_{\text{Eintritt}}$Gesamtvolumenstrom am Katalysatoreintritt in $\frac{m^3}{h}$

V_{cat}Volumen des Katalysators in m^3

Infolge der detaillierten Analyse der Bi-Reformierung wird eine Gasanalyse, eine Temperatur- und Druckmessung am Ein- und Austritt des Reformers, wie in Abbildung 5 zu sehen ist,

eingesetzt. Mithilfe der gemessenen Gaszusammensetzung des Edukt- als auch Produktgases können Aussagen über die Umsetzung der im zugeführten Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe sowie für die Eignung des Produktgases im oben dargestellten Prozess (Abbildung 3) getroffen werden.

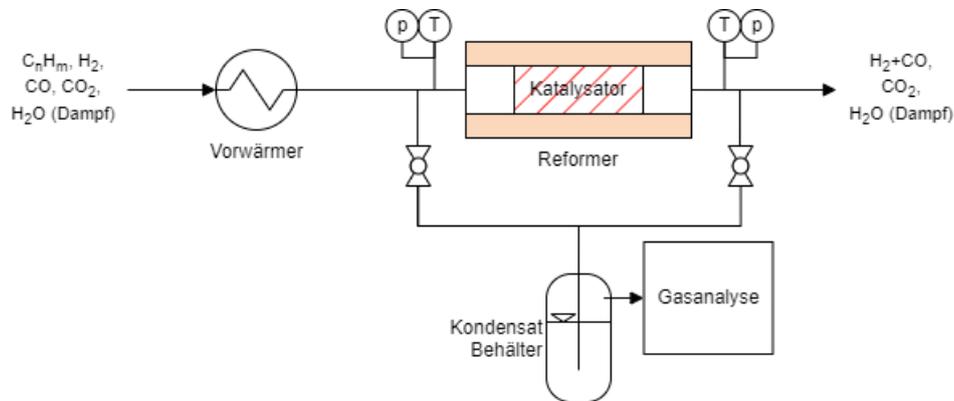


Abbildung 5: Schema für Reformieruntersuchungen am IWT.

Das synthetisch nachgestellte Industrieabgas enthält die Kohlenwasserstoffe CH_4 , in sehr geringen Mengen Propan C_3H_8 und Butan C_4H_{10} (<1% Molanteil), CO_2 , CO , H_2 und H_2O (Dampf). Durch die vorhandenen höheren Kohlenwasserstoffe (> C_1) wird für die im Rahmen dieses Beitrags durchgeführten Versuche der Reformer als Pre-Reformer betrieben, wodurch die Betriebstemperaturen zwischen 500 und 700°C liegen. Die geringeren Temperaturen führen dazu, dass der Heizaufwand im Vergleich zu höheren Betriebstemperaturen geringer ausfällt. Da Propan und Butan lediglich in sehr kleinen Mengen vorhanden sind, werden diese in den folgenden Ergebnissen nicht näher betrachtet.

2.1 Katalysatorperformance – Kohlenwasserstoffumsetzung

Als Performancekriterium der Reformierung mit einem bestimmten Katalysator kann die Kohlenwasserstoffumsetzung Verwendung finden. Diese ermöglicht eine Evaluierung der Performance verschiedener Katalysatoren, um zu überprüfen, ob sich die Katalysatoren für die Bi-Reformierung von Industrieabgasen zum Zwecke der E-Fuel Herstellung eignen. Die Umsetzung des im Industrieabgas enthaltenen Methan lässt sich nach Gleichung (9) über die in den Reformer ein- und austretenden Methanstoffströme, die mittels Gasanalysegerät bestimmt wurden, berechnen.

$$x_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4, Ein} - \dot{n}_{CH_4, Aus}}{\dot{n}_{CH_4, Ein}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen die aus der gemessenen Gaszusammensetzung berechneten Methanumsetzraten bei der Bi-Reformierung mittels Pt- und Ni- Katalysator bei unterschiedlichen Volumenströmen (GHSV) in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 500 und 700°C. Die strichlierten Linien repräsentieren, die im Idealfall auftretende Umsetzung (Beschreibung siehe Abschnitt 2.2). Für beide Katalysatoren ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Temperatur und sinkendem GHSV die Umsetzung vom Methan zunimmt. Höhere Temperaturen begünstigen die endothermen Reformierungsreaktionen (Prinzip von Le Chatelier) und führen einer größeren Methanumsetzung. Höhere Durchflüsse hingegen

resultieren in größeren Strömungsgeschwindigkeiten, wodurch die Reaktion unvollständiger ablaufen und daher weniger Methan reagiert. Ein wesentlicher Unterschied beider Katalysatoren zeigt sich ab welcher Temperatur die Umsetzung mit Werten >0% vorliegt. Der getestete Ni-Katalysator erreichte diese bereits bei 540°C während der Pt-Katalysator erst bei 625°C positive Umsetzraten aufwies. Weiters erreichte der Pt-Katalysator eine merklich schlechtere Umsetzung bei höheren GHSV als der Ni-Katalysator, wobei der Pt-Katalysator bei 700°C bei 5.000h⁻¹ eine um 36% höhere Methanumsetzung besaß.

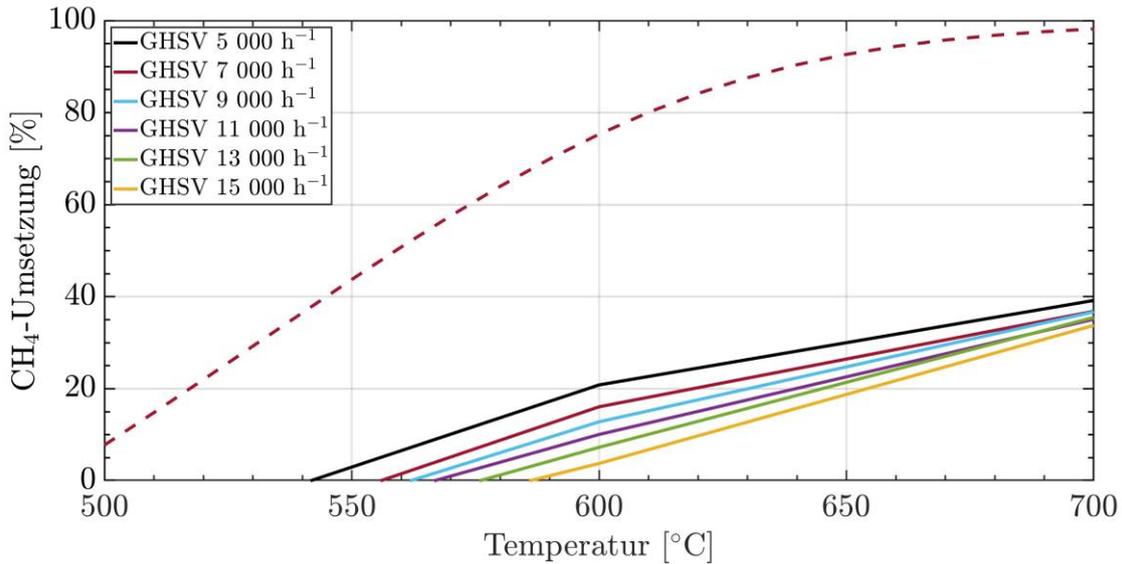


Abbildung 6: Methanumsetzung als Funktion der Betriebstemperatur mittels Ni-Katalysator. [15]

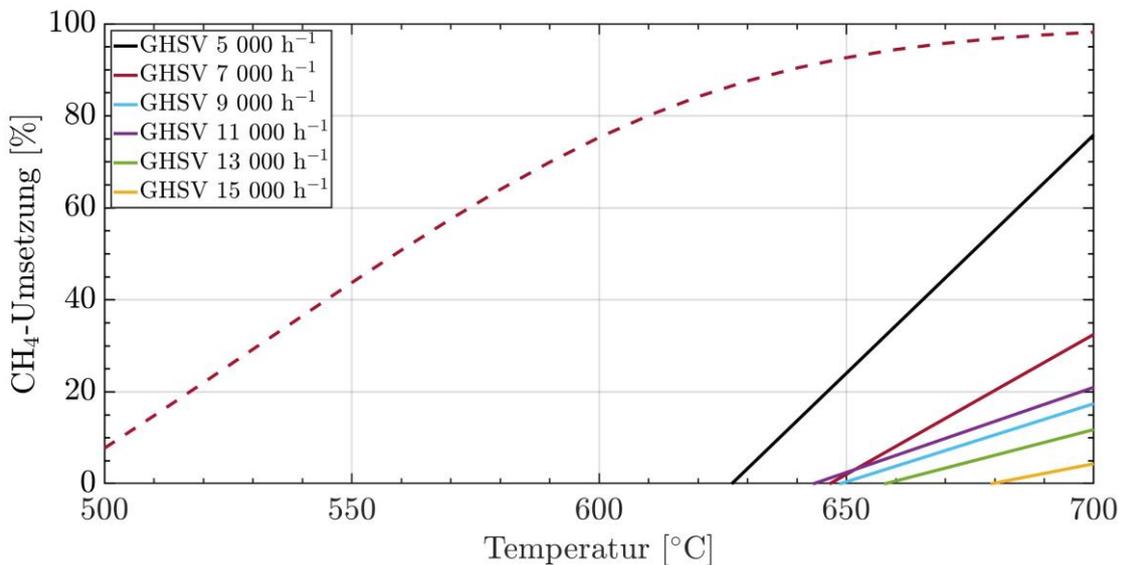


Abbildung 7: Methanumsetzung als Funktion der Betriebstemperatur mittels Pt-Katalysator. [15]

Die gezeigten Methanumsetzungen ergeben, dass eine Reformierung zwischen 500 und 700°C als einzige Vorstufe zur Elektrolyse nicht sinnvoll ist, da eine zu geringe Umsetzung mit beiden Katalysatoren erreicht wurde, wodurch in der darauffolgenden SOEC eine Degradation durch Kohlenstoffablagerungen auftreten kann.

2.2 Realer Betrieb am Prüfstand vs. Idealfall

Den Idealfall stellt bei der Reformierung das chemische Gleichgewicht der auftretenden Spezies im zugeführten Gas dar. Mit der Methode der Minimierung der Gibbs'schen Energie in HSC Chemistry® [16] ist es möglich die chemischen Gleichgewichtsberechnungen ohne Angabe der einzelnen Reaktionen (aus Kapitel 1.1) in einer kurzen Zeit zu berechnen. Dieser berechnete Idealfall kann mit den Messergebnissen der Gasanalyse verglichen werden, um nachzuprüfen wie vollständig bzw. unvollständig die Reaktionen im Reformier ablaufen.

Abbildung 8 und Abbildung 9 zeigen die gemessene trockene Gaszusammensetzung beim niedrigsten (5.000h^{-1} , strichlierte Linie) und höchsten getesteten GHSV (15.000h^{-1} , strichpunktierte Linien) und die Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur. Wie bereits aus der Methanumsetzung bekannt laufen die Reformierungsreaktionen vollständiger bei niedrigeren GHSV ab, was sich auch hier zeigt. Die Verläufe beim niedrigeren GHSV liegen daher näher am Gleichgewicht als bei höheren GHSV. Zudem ist erkennbar, dass mit steigender Betriebstemperatur sich die gemessene Gaszusammensetzung ans Gleichgewicht nähern. Die CO_2 -Anteile hingegen nähern sich nicht gleichermaßen ans Gleichgewicht an wie die restlichen Komponenten. Dieses Phänomen resultiert aus der kaum ablaufenden Trockenreformierungsreaktion (Reaktion (2)), da derzeit kaum Katalysatoren bekannt sind die sowohl die Trockenreformierungsreaktion als auch die Dampfreformierungsreaktion (Reaktion (1)) unterstützen.

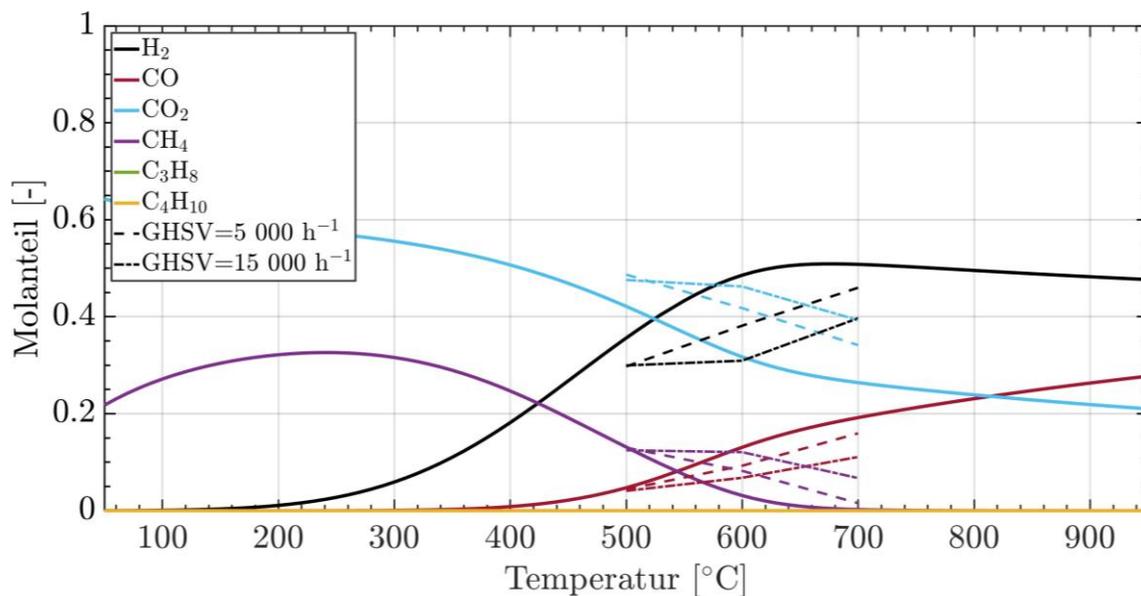


Abbildung 8: Gemessene (Pt-Katalysator) vs. chemische Gleichgewichtszusammensetzung als Funktion der Temperatur. [15]

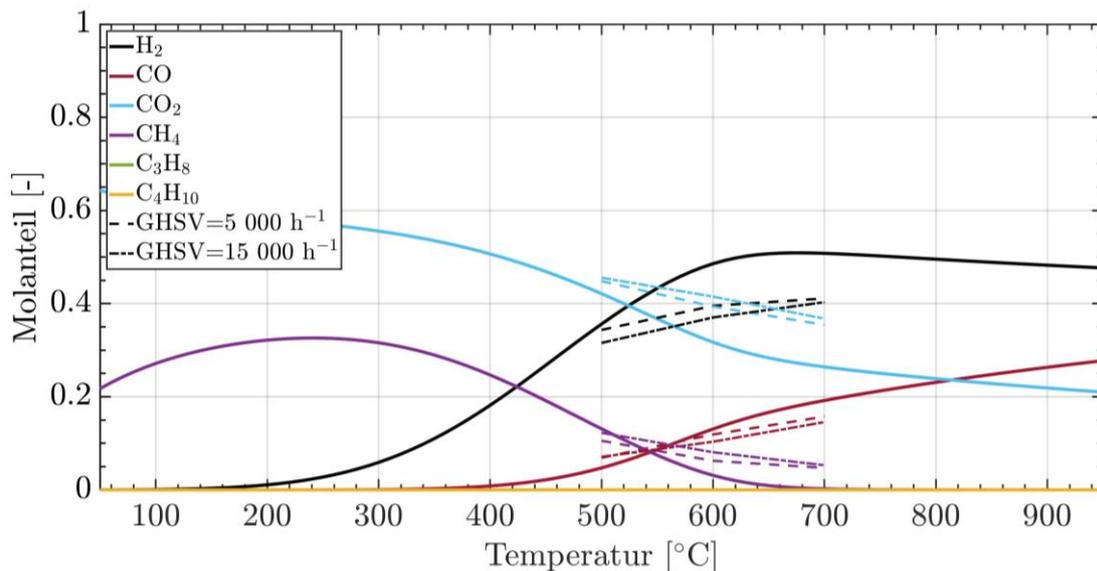


Abbildung 9: Gemessene (Ni-Katalysator) vs. chemische Gleichgewichtszusammensetzung als Funktion der Temperatur. [15]

3 Ausblick und Schlussfolgerung

Auch wenngleich die Reformierung ein wichtiger Bestandteil in der Herstellung von Synthesegas oder Wasserstoff aus fossilen Primärenergieträgern ist, kann diese Technologie in der Zukunft eine Rolle bei der Produktion klimaneutraler Produkte einnehmen. Durch die Reformierung industrieller Abgase zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe könnten die totalen Emissionen reduziert werden.

In diesem Beitrag wurde näher die Einsetzbarkeit der Bi-Reformierung bei niedrigen Betriebstemperaturen untersucht. Mithilfe der Versuche konnte erfolgreich der Einfluss der Temperatur und des Durchflusses bei der Reformierung industrieller Abgase nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigten, dass aufgrund der geringen Methanumsetzung eine Bi-Reformierung zwischen 500 und 700°C als einziger Prozessschritt vor der darauffolgenden Co-Elektrolyse nicht ausreicht, wobei der Pt-Katalysator bei 700°C beim niedrigsten Durchfluss (GHSV=5.000h⁻¹) Erfolg versprechend ist. Wie anhand der Gleichgewichtszusammensetzung zu erkennen war, ist eine vollständige Umsetzung erst bei höheren Temperaturen ab 700°C möglich. Für zukünftige Untersuchungen müssen daher geeignetere Katalysatoren, höhere Betriebstemperaturen oder ein mehrstufiger Reformer (mit gestuften Betriebstemperaturen) betrachtet werden. Die schwach ablaufende Trockenreformierungsreaktion (Reaktion (2)) resultierte in einem höher ausfallenden CO₂-Anteil im Produktgas, welcher in der darauffolgenden Co-Elektrolyse allerdings erwünscht ist. Dieser Umstand stellt allgemein ein Hindernis für die Kommerzialisierung der Bi-Reformierung dar, wo im Gegensatz dazu im betrachteten Anwendungsfall kein Nachteil vorliegt. Aufgrund dessen ist die Bi-Reformierung bei der E-Fuel Herstellung von Vorteil.

Die Ergebnisse der untersuchten Bi-Reformierung zeigen, dass die Möglichkeit besteht ungenutzte Abgase direkt in einen E-Fuel Herstellungsprozess einzubinden. Daher kann die Reformierung ein wesentlicher Bestandteil der Defossilierung des Verkehrssektors sein.

4 Literatur

- [1] IEA, „CO2 Emissions in 2022“, Paris, 2023. Zugegriffen: 10. Jänner 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>
- [2] „Greenhouse Gas Emissions from Energy - Data product - IEA“. Zugegriffen: 10. Jänner 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/greenhouse-gas-emissions-from-energy>
- [3] W. Maus Hrsg, „Zukünftige Kraftstoffe Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel ATZ/MTZ-Fachbuch“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.springer.com/series/12236>
- [4] „Fact sheet: cars - ACEA - European Automobile Manufacturers' Association“. Zugegriffen: 1. November 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.acea.auto/fact/fact-sheet-cars/>
- [5] „Fit for 55 - The EU's plan for a green transition - Consilium“. Zugegriffen: 9. Jänner 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/>
- [6] D. Pashchenko, „Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type“, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 452, Jän. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139416.
- [7] N. Mahinpey, A. Farooqui, A. Abdalla, und K. Asghari, „Power generation from syngas“, in *Advances in Synthesis Gas: Methods, Technologies and Applications*, Elsevier, 2023, S. 289–319. doi: 10.1016/B978-0-323-91878-7.00001-0.
- [8] A. Pavlovich Baskakov u. a., „Analysis on Operating Parameter Design to Steam Methane Reforming in Heat Application RDE“, *IOP Publishing IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, Bd. 962, S. 12052, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/962/1/012052.
- [9] M. Ayoub u. a., „Effects of operating parameters for dry reforming of methane: A short review“, doi: 10.1051/e3sconf/202128704015.
- [10] L. Chen, Z. Qi, S. Zhang, J. Su, und G. A. Somorjai, „Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect“, *Catalysts 2020*, Vol. 10, Page 858, Bd. 10, Nr. 8, S. 858, Aug. 2020, doi: 10.3390/CATAL10080858.
- [11] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*. 2016. doi: 10.1007/978-3-658-14935-2.
- [12] W. Y. Lee, J. Hanna, und A. F. Ghoniem, „On the Predictions of Carbon Deposition on the Nickel Anode of a SOFC and Its Impact on Open-Circuit Conditions“, *J Electrochem Soc*, Bd. 160, Nr. 2, S. F94–F105, Dez. 2013, doi: 10.1149/2.051302JES/XML.
- [13] C. Schluckner, V. Subotić, V. Lawlor, und C. Hochenauer, „Carbon Deposition Simulation in Porous SOFC Anodes: A Detailed Numerical Analysis of Major Carbon Precursors“, *J Fuel Cell Sci Technol*, Bd. 12, Nr. 5, Okt. 2015, doi: 10.1115/1.4031862.
- [14] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, und J. K. Noerskov, „Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO2 Reforming“, *ChemInform*, Bd. 34, Nr. 17, Apr. 2003, doi: 10.1002/CHIN.200317288.

- [15] D. Reiner, „Investigation of reforming of industrial waste gases to produce high purity syngas for the production of e-fuels“, Graz University of Technology, Graz, 2023.
- [16] Outotec, *HSC Chemistry 10*. Pori, Finland: Outotec Research Center, 2020.