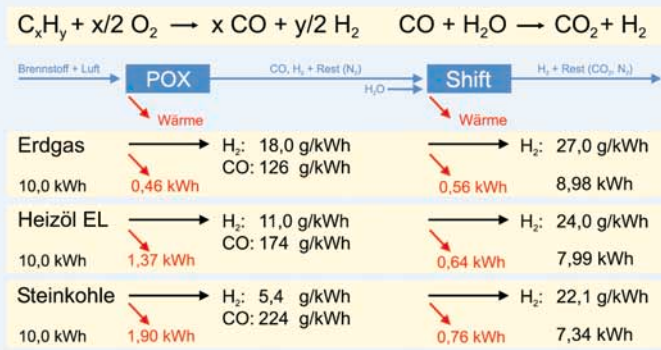


## IWO informiert:

# Heizöl als Brennstoff für Anwendungen der Zukunft

### Wasserstoff aus fossilen Brennstoffen



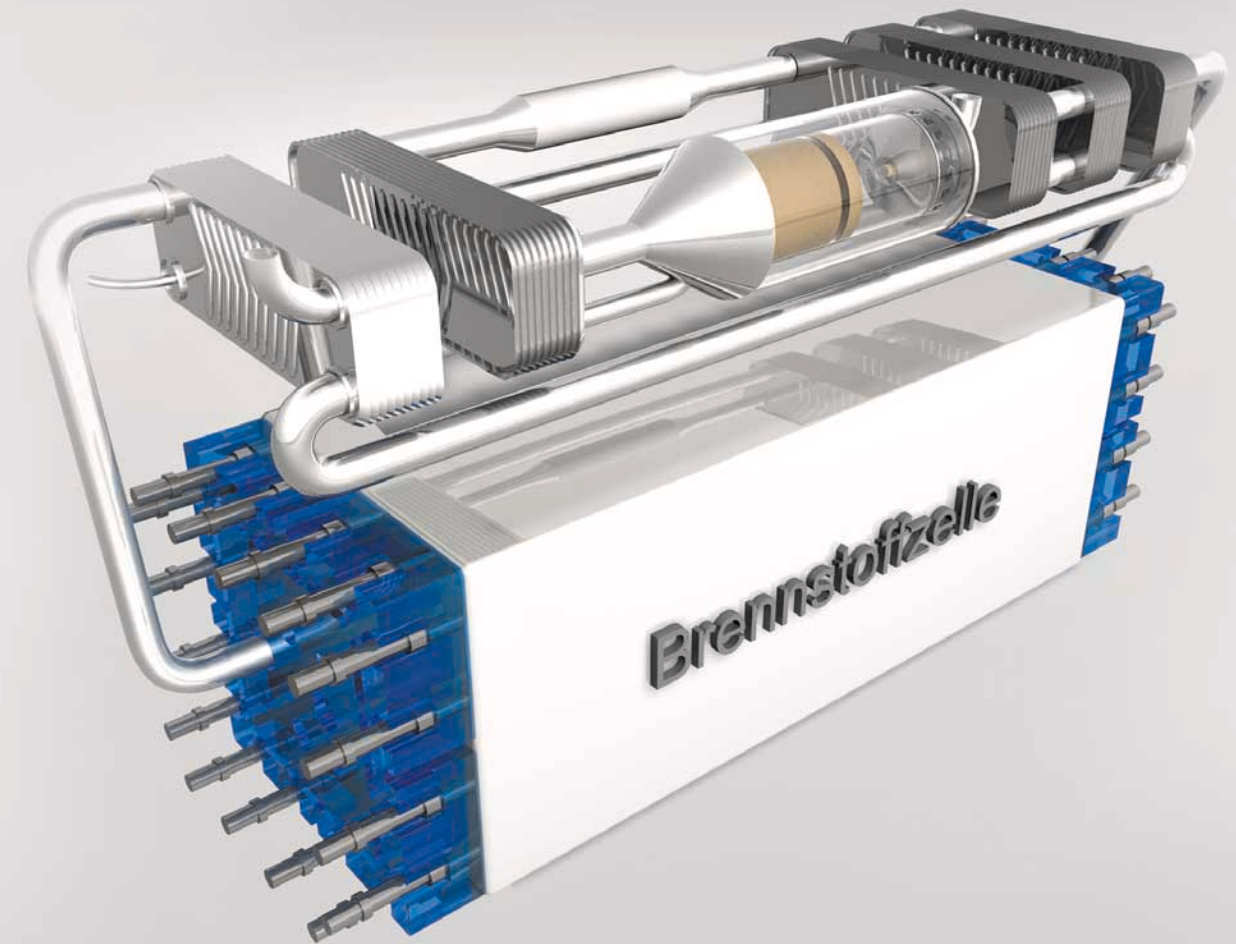
Vergleich der Wasserstoffausbeuten und der anfallenden Reaktionswärmen bei der Synthesegasherstellung für verschiedene Brennstoffe

Die Studie, die in Kooperation von IWO und dem Oel Wärme Institut (OWI) realisiert wurde, zeigt, dass die heizölbetriebene Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle (PEM) mit vorgeschaltetem Reformer möglich ist. Die Brenngasaufbereitung ist bereits mit den heutigen Mitteln und heutiger Technik ohne Probleme anzuwenden, da auch auf Seiten der Produktentwicklung mit der Einführung des schwefelarmen Heizöls gute Voraussetzungen geschaffen wurden. Die für den Betrieb der Brennstoffzelle notwendige Entschwefelung erfordert seitdem einen geringeren Aufwand. Jetzt bleibt abzuwarten, wie sich die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen im Hinblick auf Zeitstandfestigkeit, Spannungstabilität und nicht zuletzt die Kosten in Zukunft entwickeln werden.

### Zusammenfassung/Ausblick

Bei dem hier vorgestellten Exponat fließen die langjährigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Brenngasaufbereitung aus flüssigen Brennstoffen ein. Der Effekt der "Kalte Flammen Reaktion" findet sich hierbei ebenso wieder, wie die bereits erwähnte "Partielle Oxidation" und die "Dampfreformierung". Bei der "Kalte Flammen Reaktion" handelt es sich um eine Vorreaktion der Verbrennung unter Wärmeabgabe. Hierbei wird der Brennstoff in ein Temperaturfenster von 300 °C bis 500 °C eingebracht und nur zu einem Teil umgesetzt. Die "Kalte Flammen Reaktion" stabilisiert sich aufgrund verschiedener Mechanismen bei 480 °C selbst (autotherm). Eine Selbstzündung des Brennstoff-Luft-Gemisches kann sicher vermieden werden, so dass eine vollständige Verdampfung des flüssigen Brennstoffs stattfindet. Die jetzt vorliegende Gasphase des Brennstoffs ermöglicht alle weiteren Schritte zur Wasserstoffherzeugung.

Die Brennstoffzelle ist bis auf Pilotprojekte und Feldversuche bislang kaum kommerziell vertrieben worden. Auf ihrem jetzigen Entwicklungsstand stellt sie aus Sicht der Minderung von klimarelevanten Gasen keine Alternative zur "klassischen" KWK dar, sondern ist in diesem Bereich als eine zukünftige Ergänzung anzusehen. Im Vergleich zu den konkurrierenden Systemen ist der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle tendenziell besser. Zurzeit wird der "klassischen" KWK, ob motorbetrieben, als Stirlingmaschine oder als Mikroturbine ausgeführt, auch aufgrund der Kosten und Verfügbarkeit der Vorzug gegeben. Allen KWK-Anwendungen gemein ist, dass der Einsatz flüssiger Kohlenwasserstoffe Vorteile bei der dezentralen Aufstellung bietet, da der Aufstellort nicht von der Energieversorgungsstruktur abhängig ist.



In der gegenwärtigen Diskussion um die zukünftige Wärme- und Energieversorgung wird häufig auf die Brennstoffzelle (BZ) hingewiesen. Sie vereint die Vorteile der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) mit gleich bleibend hohem elektrischen Wirkungsgrad sowie niedrigen Schadstoffemissionen. Die BZ benötigt Wasserstoff (H<sub>2</sub>) oder Kohlenmonoxid (CO) als Brennstoff. Da Wasserstoff als Primärenergieträger nicht vorliegt, muss er erzeugt werden. Er wird entweder aus Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Heizöl EL, durch so genannte Reformierung oder mittels Elektrolyse von Wasser hergestellt. Da der Transport von Wasserstoff über weite Strecken sowie das Handling nicht unproblematisch ist, wird heutzutage die Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe eines Reformers unmittelbar vor der Verwendung bevorzugt. Basiert die Wasserstoffherstellung nicht auf regenerativen Energien, so bietet die BZ im Vergleich zur konventionellen KWK keinen Vorteil im Hinblick auf die Minderung der Emissionen klimarelevanter Gase.

## Historie

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde bereits 1838 von Prof. Christian Friedrich Schönbein entdeckt, indem er zwei Platindrähte in einer Elektrolytlösung mit Wasserstoff respektive Sauerstoff umspülte und zwischen den Drähten eine Spannung feststellte. Im selben Jahr veröffentlichte Schönbein diese Ergebnisse. Parallel forschte auch Sir William Grove in England an der Brennstoffzelle und schrieb eine Abhandlung über das "batterisierte" Knallgas. Mit der Erfindung der Dynamomaschine durch Werner von Siemens geriet die Brennstoffzelle zunächst in Vergessenheit. Ihre Renaissance und Anwendung erlebte die Brennstoffzelle mit Beginn der Raumfahrt.

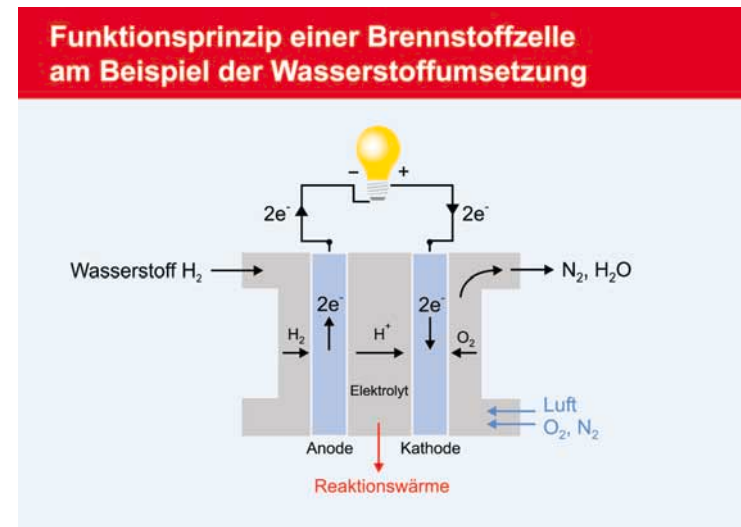
## Prinzip der Elektrolyse (Erzeugung von Wasserstoff)

Die Brennstoffzelle arbeitet nach dem umgekehrten Prinzip der Elektrolyse, bei der eine Gleichspannung an zwei in ein Wasserbad getauchten Elektroden gelegt wird, die einen Stromfluss zwischen den Elektroden zur Folge hat. Aufgrund des Stromflusses wird das Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. An der Kathode kann der Wasserstoff und an der Anode der Sauerstoff abgezogen werden.

## Funktionsweise einer Brennstoffzelle (Fuel Cell)

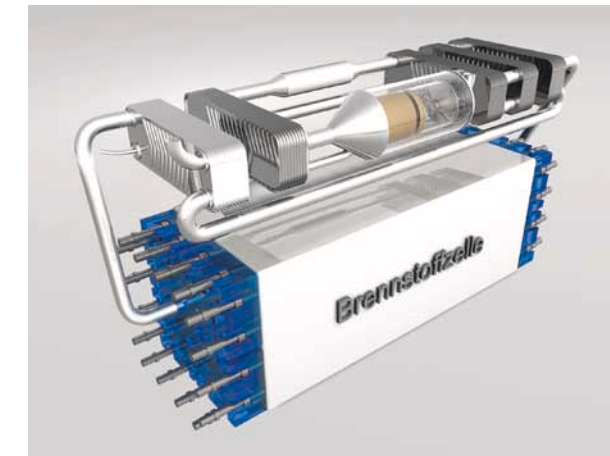
Die Brennstoffzelle kann auch als eine kontinuierlich mit Wasserstoff und Sauerstoff nachgeladene Batterie angesehen werden. Brennstoffzellen wandeln im Gegensatz zur konventionellen Stromerzeugung (Verbrennung, Dampferzeugung, Turbine, Generator) chemisch gebundene Energie direkt in Strom und Wärme um.

## Der Aufbau einer Brennstoffzelle: (Bsp. PEM)



Zwei katalytisch aktive Elektroden werden durch einen Elektrolyten getrennt. Die Wasserstoffmoleküle spalten sich unterstützt von der katalytisch aktiven Schicht auf der Anode in Wasserstoff  $H^+$ -Ionen (Protonen) und Elektronen ( $e^-$ ) auf. Die  $H^+$ -Ionen gelangen durch den protonenleitenden Elektrolyten zur Kathode. Die Elektronen können nicht durch den Elektrolyten wandern und müssen den Weg über den angeschlossenen Stromkreis nehmen. Dabei verrichten sie elektrische Arbeit und wandern anschließend zur Kathode. An der Kathode wird das Oxidationsmittel (Sauerstoff) durch die Aufnahme der Elektronen zu negativen Sauerstoff-Ionen. Die durch den Elektrolyten gewanderten  $H^+$ -Ionen reagieren dann mit den negativen Sauerstoff-Ionen an der Kathode zu Wasser.

Zwischen der Anode und der Kathode entsteht eine Spannung, die ca. 1 Volt beträgt. Höhere Spannungen werden durch das Hintereinanderschalten einzelner Zellen zu Zellenstapeln, so genannten "Stacks", erzielt.



Die Abbildung zeigt einen Stack mit montierter Brenngasaufbereitung für Heizöl EL

|      |                                    |          |
|------|------------------------------------|----------|
| AFC  | Alkalische-Brennstoffzelle         | < 80 °C  |
| PEM  | Protonen-Austausch-Brennstoffzelle | ~ 90 °C  |
| MCFC | Karbonat-Schmelze-Brennstoffzelle  | ~ 650 °C |
| SOFC | Oxidkeramische-Brennstoffzelle     | ~ 950 °C |

## Reformierung

Heute wird der Brennstoff für die Brennstoffzelle üblicherweise aus Kohlenwasserstoffen hergestellt. Den Prozess der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Kohlendioxid und Wasserstoff nennt man Reformierung. Die Reformierung bei der heizölbetriebenen Brennstoffzelle erfolgt in mehreren, teilweise zeitgleichen Schritten, die vereinfacht dargestellt aus folgenden Prozessen bestehen:

- Partielle Oxidation
- Dampfreformierung

## Brennstoffzellentypen

Die Brennstoffzellentypen werden je nach dem Material und der Struktur der eingesetzten Elektrolyten unterschieden. Der Elektrolyt ist auch ausschlaggebend für die Betriebstemperatur, da die verschiedenen Materialien erst bei unterschiedlichen Temperaturen (zwischen 60 °C und 1000 °C) eine ausreichende Ionenleitfähigkeit erreichen. Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen (AFC, PEM) vertragen nur sehr geringe CO Konzentrationen im Brenngas, da CO den Katalysator auf den Elektroden deaktiviert. Je höher die Temperatur einer Brennstoffzelle, desto unkritischer wird dieser Prozess. Hochtemperatur-Brennstoffzellen (MCFC, SOFC) können CO sogar direkt als Brenngas verwenden.

Während der partiellen Oxidation (POX) mittels der "Kalte Flammen Reaktion" (s. S. 4) wird das Heizöl unter Sauerstoffmangel nur zum Teil umgesetzt (verbrannt). Als Ergebnis dieser Teilumsetzung erhält man ein kohlenmonoxid-(CO) und wasserstoffreiches ( $H_2$ ) Gas. Bei der Dampfreformierung bzw. Shiftreaktion wird unter Zugabe von Wasserdampf ( $H_2O$ ) das CO zu  $CO_2$  und  $H_2$  umgesetzt.

## Prinzip der Elektrolyse

