

Zentrum für
BrennstoffzellenTechnik GmbH

Name der Forschungsstelle 1

266 ZN

AiF-Vorhaben-Nr.

Johann Heinrich von Thünen-
Institut (vTI)

Name der Forschungsstelle 2

01. 12. 2007 bis 31. 10. 2010

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01. 12. 2007 bis 31. 10. 2010

(Forschungsstellen 1 und 2 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema:

Entwicklung eines stationären Brennstoffzellensystems auf Basis Hochtemperatur-PEM zur Verstromung von Biogas

Duisburg,

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters, Forschungsstelle 1

Duisburg,

Ort, Datum

Unterschrift des Institutsleiters, Forschungsstelle 1

Braunschweig,

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters, Forschungsstelle 2

Braunschweig,

Ort, Datum

Unterschrift des Institutsleiters, Forschungsstelle 2

AIF-Vorhaben-Nr.: 266 ZN

Titel des Vorhabens:

**Entwicklung eines stationären Brennstoffzellensystems auf Basis
Hochtemperatur-PEM zur Verstromung von Biogas**

Forschungsstellen:

1. Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH (ZBT)
2. Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)

Bearbeitung:

Dipl.-Ing. Thorsten Kalk (ZBT)

Dipl.-Ing. Alexander Kvasnicka (ZBT)

Prof.-Dr. Ing. Peter Weiland (vTI)

Dr. Anja Brauer (vTI)

Duisburg und Braunschweig im Januar 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	5
2	Forschungsstellen / Einleitung.....	8
3	Entwicklung eines hocheffizienten Biogasreformers für eine HT-PEM-Brennstoffzelle ..	10
3.1	Simulation Biogasreformer für HT-PEM.....	11
3.2	Entwicklung, Fertigung und Inbetriebnahme HT-PEM Reformer.....	20
3.2.1	Biogas-Reformersystem und Charakterisierungsteststand.....	20
3.2.2	Ergebnisse der Charakterisierung des Biogasreformers	23
3.3	Ermittlung der Grenzwerte anodischer Schadstoffe mit einer HT-PEM Einzelzelle	34
3.4	Aufbau HT-PEM-Brennstoffzellensystem.....	40
3.5	HT-PEM Gesamtsystem	51
4	Ergänzende Erläuterungen zum Forschungsvorhaben.....	54
4.1	Soll-Ist-Vergleich	54
4.2	Erläuterungen zum zahlenmäßigen Nachweis	54
5	Zusammenfassung und Ausblick Forschungsstelle 1	55
6	Beschreibung der bestehenden Versuchsanlage zu Beginn der Forschungsarbeiten ...	56
6.1	Aufbau einer Biogaskonditionierung	57
6.2	Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte zur Biogaskonditionierung	58
7	Entschwefelung von Biogas	58
7.1	Entschwefelungsgrad der biologischen Entschwefelung.....	61
7.2	Bilanzierung der biologischen Entschwefelung	62
7.3	Feinentschwefelung mittels Aktivkohle	64
8	Umbauarbeiten an der DWA.....	66
8.1	Einfahrbetrieb der Druckwechseladsorptionsanlage zur Methananreicherung.....	69
8.2	Einfahrbetrieb der Druckwechseladsorption nach erneuten Umbaumaßnahmen.....	72
8.2.1	Totzeiterfassung	72
8.2.2	Methananreicherung und Kohlendioxid-Durchbruchskurve zur Bestimmung der maximalen Asorptionszeit.....	73
8.2.3	Ermittlung der optimalen Ventilschaltzeit.....	74
8.3	Bilanzierung der Druckwechseladsorption (DWA).....	77
9	Gewährleistung einer kontinuierlichen Biomethanproduktion	78
10	Analytik der Hauptkomponenten in Biogas.....	79
11	Bestimmung der Spurengase.....	80
11.1	Das Messsystem	80
11.2	Probenvorbereitung und Probenahme	81
11.3	Detektierte Spurengase.....	86
12	Ergänzende Erläuterungen zum Forschungsvorhaben.....	87
12.1	Soll-Ist-Vergleich	87

12.2	Erläuterungen zum zahlenmäßigen Nachweis	87
13	Zusammenfassung und Ausblick Forschungsstelle 2	87
14	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	90
14.1	Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens.	90
14.2	Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens	91
15	Literatur.....	92

1 Zusammenfassung

Die Zielsetzung des Forschungsvorhabens bestand zum einen in dem Aufbau eines optimierten HT-PEM Reformers mit einer Wasserstoffleistung von 5 kW und zum anderen in der Demonstration der Hochtemperatur-Membranbrennstoffzelle zur Verstromung von unterschiedlichen Biogasqualitäten. Durch die Nutzung eines Teils der Brennstoffzellenabwärme zur Vorwärmung der Reformeredukte sollte gezeigt werden, dass sich die Brennerleistung des Reformerbrenners deutlich reduzieren und damit der Wirkungsgrad des Reformers bzw. des Gesamtsystems signifikant steigern lässt. In dem Forschungsvorhaben war beabsichtigt durch den Kompetenzverbund der Projektpartner ZBT GmbH und vTI (Johann Heinrich von Thünen Institut) erstmalig ein HT-PEM-Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 2 kW als Funktionsmuster aufzubauen und den Versuchsbetrieb an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage, sowohl mit aufbereitetem Biogas als auch mit Biomethan, zu demonstrieren.

Angestrebte Forschungsergebnisse und die zentralen Aspekte des Projekts waren:

1. Aufbau einer Biogasvorreinigung und Integration eines Methananreicherungsmoduls in eine bestehende 50 kW-Biogasanlage zwecks der Bereitstellung der Gasqualitäten ‚aufbereitetes Biogas‘ und ‚Biomethan‘.
2. Entwicklung eines auf die HT-PEM Brennstoffzelle angepassten, hocheffizienten Reformersystems.
3. Experimentelle Ermittlung und Darstellung der zulässigen Konzentrationsgrenzen für ausgewählte Schadstoffe (CO, NH₃, H₂S) im anodischen Brenngas an HT-PEM-Einzelzellen.
4. Integration eines Biogasreformers mit einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle zu einem Gesamtsystemfunktionsmuster im Leistungsbereich 2 kW_{el.} und Demonstration seiner Funktionsfähigkeit im Versuchsbetrieb mit realem Biogas.
5. Vollständige Bilanzierung des Gesamtsystems inklusive der Bewertung klimarelevanter Emissionen.

Der unter Punkt 1 genannte Aufbau einer Biogasvorreinigung führte zu einer Anlage, in der das in einem Fermenter durch Vergärung von Rindergülle produzierte Biogas in mehreren Prozessschritten für die Verwendung in einem Dampfreformersystem zur Wasserstoffherzeugung aufbereitet wurde. Dabei umströmt das Rohbiogas in einer biologischen Entschwefelungsstufe zunächst eine Schüttung aus mit Bakterien besiedelten Füllkörpern die gasförmige Schwefelkomponenten in Elementarschwefel und wasserlösliche Schwefelverbindungen umsetzen können. Diese wasserlöslichen Schwefelverbindungen setzen sich in dem flüssigen Sumpf der biologischen Entschwefelungsstufe ab und können kontinuierlich abgeführt werden. Das Rohbiogas wird dadurch von einem großen Teil der gasförmigen Schwefelverbindungen abgereinigt. Das nach geschaltete, mit Aktivkohle gefüllte Adsorberbett dient der Feinentschwefelung. Auf die beiden Entschwefelungsstufen folgt die Druckwechselabsorptionsanlage (DWA) in der der Methangehalt des entschwefelten Rohbiogases, durch Entfernung des Kohlendioxidanteils, erhöht wird. Das die DWA verlassende Biogas steht somit, unabhängig vom Grad der Methananreicherung, schwefelfrei zur Verfügung.

Die unter Punkt 2 genannten Entwicklungsarbeiten zur Konstruktion und Fertigung eines auf die HT-PEM Brennstoffzelle angepassten, hocheffizienten Reformers konnten ebenfalls erfolgreich durchgeführt und abgeschlossen werden. Aufgrund der Verschaltung des Reformers mit einer HT-PEM und der beabsichtigten Integration der Abwärme der Brennstoffzelle musste ein neues Wärmeintegrationskonzept erstellt werden. Parallel dazu war eine Anpassung des Katalysatorsystems des Reformers an die Zusammensetzung des Biogases erforderlich. Aufgrund des Restsauerstoffgehaltes im Biogas, resultierend aus dem Betrieb der biologischen Entschwefelungsstufe, konnte in dem Reformersystem nicht auf die üblichen Nickelkatalysatoren für die Reformierung zurückgegriffen werden. Deshalb wurde im Reformerreaktor ein Edelmetallkatalysator eingesetzt, der auch bei den zu erwartenden

Sauerstoffgehalt seine Aktivität behält. Letztlich konnte ein Dampfreformersystem dargestellt werden, dessen Wirkungsgrad im Nennlastbetrieb und unter Verwendung von Anoden-Offgas (AOG) im Systembrenner bis zu 85 % erreichte.

Die unter Punkt 3 genannten Untersuchungen zur Schadgastoleranz von HT-PEM Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) wurden an Test-Einzellern durchgeführt, die der Forschungsstelle von einem Mitglied des Projektbegleitenden Ausschusses (PbA) zur Verfügung gestellt wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten deutliche Einsatzgrenzen der MEA's bzgl. der Exposition der genannten Schadgase auf.

Die Integration des Biogasreformers mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle zu einem Gesamtsystemfunktionsmuster, wie es unter Punkt 4 genannt wird, konnte leider nicht durchgeführt werden. Die Vermessung des am ZBT verfügbaren HT-PEM Stacks der Leistungsklasse 2 kW wies bei der Inbetriebnahme Undichtigkeiten im Bereich des Thermoölkühlkreislaufes auf, die während des Projekts nicht behoben werden konnten. Durch die hohe Kriechfähigkeit des Thermoöls wurden einige Membranen geschädigt und der Stack wurde unbrauchbar. Auch ein Ersatzstack, der uns von der Universität Duisburg-Essen zur Verfügung gestellt wurde, konnte aufgrund gleich gelagerter Probleme im Thermoölkühlkreislauf nur kurzzeitig betrieben werden. Im Rückblick muss man feststellen, dass die Entwicklung von thermoölgekühlten HT-PEM Stacks zum Zeitpunkt der Projektdurchführung noch nicht den erwarteten Status für einen längeren Testbetrieb aufwies. Während der Projektlaufzeit existierten gerade erste, verlässlich arbeitende luftgekühlte Stacks im Leistungsbereich einiger hundert Watt. Flüssigkeitsgekühlte Stacks der Leistungsklasse 1 kW_{el.} und größer befanden sich noch in der Entwicklung und wiesen allenfalls den Status eines Labormusters auf. Im Fordergrund der derzeitigen Entwicklungsbemühungen bei flüssigkeitsgekühlten HT-PEM-Stacks stehen die oben beschriebenen Probleme in Bezug auf die Abdichtung zwischen dem Kühlkreislauf und den Gasseiten von Anode und Kathode der Brennstoffzelle.

Die unter Punkt 5 beschriebene Gesamtbilanzierung konnte wegen der nicht erfolgten Kopplung von Reformer und Brennstoffzelle nur teilweise durchgeführt werden.

Fazit:

Die beschriebenen F&E-Arbeiten zur Biogaserzeugung und Aufbereitung sowie der Entwicklung eines hochintegrierten und hocheffizienten Biogasreformers konnten in vollem Umfang erfolgreich abgeschlossen werden. Leider besteht bei der Entwicklung ölgekühlter HT-PEM-Brennstoffzellenstacks noch erheblicher Entwicklungsbedarf der aber erst bei der Durchführung des Projekts offenkundig wurde. Trotzdem können die Arbeiten zur Vermessung des/der Brennstoffzellenstacks als erfolgreich bezeichnen werden, da dieses Projekt die Schwachstellen im Bereich der Abdichtung des Stacks offen gelegt hat, den Entwicklungsstatus flüssigkeitsgekühlter HT-PEM Stacks darstellt, Anforderungen in Bezug auf den Reformatgasbetrieb beschreibt und dadurch die zukünftigen Entwicklungsziele definiert.

Der kontinuierliche Kontakt mit der Firma elcomax GmbH, die in enger Zusammenarbeit mit dem ZBT versucht hat den ursprünglich für dieses Projekt zu verwendenden HT-Stack der Sartorius AG zu reaktivieren, hatte klare Handlungsanleitungen und Randbedingungen für andere Dichtungskonzepte zur Folge. Damit wurde eines der Ziele der AIF-Vorhaben erfüllt klein- und mittelständischen Unternehmen mögliche Schwachstellen aufzuzeigen, um tragfähige Entwicklungsansätze und neue Konzepte zu erarbeiten. Ferner wurden mit den Brennstoffzellenentwicklern Rahmenbedingungen zur sinnvollen Integration der Brennstoffzelle in ein HT-PEM Gesamtsystem diskutiert.

Daher bleibt festzuhalten, dass die beschriebenen F&E-Arbeiten zur Entwicklung und Erprobung einer Biogasaufbereitung und zur Entwicklung eines Biogasreformers für die Kopplung mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle plangemäß mit den im Antrag vorgesehenen wissenschaftlichen Mitarbeitern durchgeführt werden konnten und im Wesentlichen dem

beantragten Arbeitsumfang entsprechen. Die bereitgestellten Mittel waren daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.

Der an die HT-PEM adaptierte Dampfreformer stellt für kleine und mittelständische Fertigungsbetriebe und Ingenieurdienstleister eine neuartige Produktlinie zur Verfügung, die basierend auf dem bereits in den Firmen vorhandenen Kenntnisstand über Dampfreformer für Anwendungen mit der NT-PEM, eingeführt werden können. Darüber hinaus bietet sich auch die Chance für die Gründung neuer Unternehmen, die sich auf die Fertigung der Teilkomponenten spezialisieren.

Für Dienstleister im Bereich der Gasaufbereitung werden durch die Untersuchungen zur Gasaufbereitung von Biogas zu Biomethan (Entschwefelung und Abreinigung von Kohlendioxid) direkte Informationen zur Umsetzung in die Praxis bereitgestellt. Gerade der Bereich Gasaufbereitung und Sicherung einer gleich bleibenden Gasqualität wird im Zuge der breiten Diskussion zur Einspeisung von Biogas in das Gasverteilnetz immer wichtiger. Hier profitieren Anbieter, zumeist kmU's, von den Arbeiten in diesem Projekt.

Veröffentlichungen

Im Zusammenhang mit dem IGF-Vorhaben wurden während der Projektlaufzeit folgende Veröffentlichungen publiziert:

Zwischenergebnisse des Projekts aus den beiden beteiligten Forschungsstellen wurden in einer Präsentation im Rahmen der Fachtagung des ZBT „*Fortschritte der Gasprozessstechnik für die Wasserstofferzeugung in Brennstoffzellenanwendungen*“ am 08.12.2009 vorgestellt.

Auf dem 3. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz am Zentrum für BrennstoffzellenTechnik am 04. und 05. Mai 2010 wurden Zwischenergebnisse unter dem Titel „*Entwicklung eines stationären Brennstoffzellensystems auf Basis Hochtemperatur-PEM zur Verstromung von Biogas*“ T. Kalk (ZBT, Duisburg), P. Weiland (vTI, Braunschweig) im Rahmen einer Posterpräsentation vorgestellt.

Des Weiteren wurden Zwischenergebnisse des Projekts im Statusbericht 2010 des ZBT veröffentlicht. Der Bericht, mit einer Auflage von 500 Exemplaren, wurde an kmU's und Forschungsstellen versendet. Eine pdf-Version des ZBT-Statusberichts steht zum Herunterladen auf der Homepage des ZBT bereit.

Die Beiträge könne unter

<http://www.zbt-duisburg.de/de/Aktuell/Veranstaltungen/Tagungen/FTGP09/>

<http://www.zbt-duisburg.de/de/Aktuell/Veranstaltungen/Tagungen/AiF10/>

<http://www.zbt-duisburg.de/de/Aktuell/Publikationen/Info/>

heruntergeladen werden.

Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben 266 ZN wurde über die AIF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert.

2 Forschungsstellen / Einleitung

In Zukunft wird es vermehrt darum gehen, vielseitige Kompetenzen in nachhaltigen Technologien zu bündeln, um auftretende Energieengpässe und die damit verbundenen Energiepreissteigerungen in den Griff zu bekommen. Neben einer Reduzierung der fossilen Ressourcen muss auch der Anstieg des Treibhauseffektes, welcher vor allem durch das Verbrennen fossiler Energieträger hervorgerufen wird, in Zukunft weiter reduziert werden.

Vor diesem Hintergrund nimmt die Bedeutung der regenerativen Energien weltweit signifikant zu. Dies zeigt sich auch an einem Rekordzuwachs an Biogasanlagen bis 2009 (Abbildung 1). Hierdurch summierte sich die elektrische Leistung auf fast zwei Gigawatt. Auch die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität nimmt weiter zu, so dass die Unabhängigkeit von Ergas und Erdöl weiter steigt.

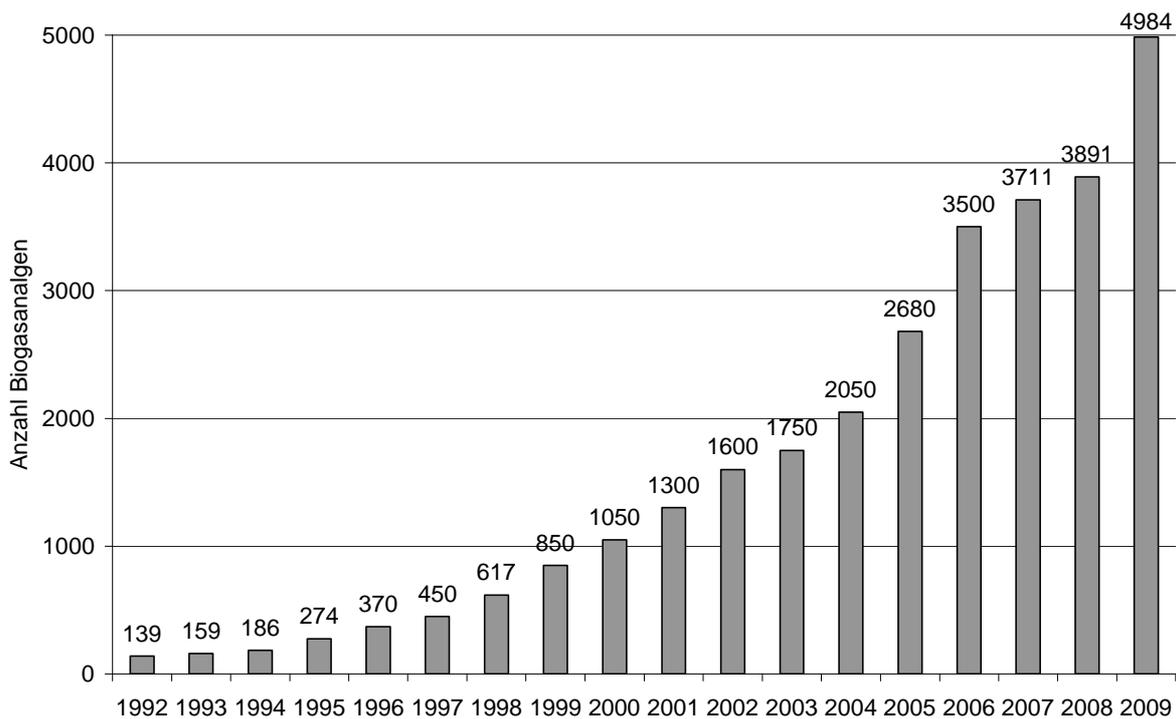


Abbildung 1: Entwicklung der Anzahl an Biogasanlagen (Biogas Branchenzahlen 2009, Quelle: Fachverband Biogas e.V. 2010)

Derzeit bereiten ca. 35 Biogasanlagen das erzeugte Biogas für eine Einspeisung in das Erdgasnetz auf und zahlreiche weitere Projekte befinden sich in Planung (FNR 2010).

Biogas zählt unter den regenerativen Energien als Multitalent, da es im Vergleich zu Windenergie und Fotovoltaik unabhängig von Wetterbedingungen Energie liefert. Eine neue Nutzungsmöglichkeit von Biogas stellt die Verstromung des Gases in Brennstoffzellen dar. Hierzu muss das Gas im Vorfeld in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt werden, wobei der Reinheit des eingesetzten Biogases eine entscheidende Bedeutung zukommt. Zum einen enthält Biogas neben dem gewünschten Methan auch hohe Anteile von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff sowie eine Vielzahl von Spurengasen. Zum anderen unterliegen die Konzentrationen der Begleitgase Schwankungen, welche auf den Einsatz von unterschiedlichen Edukten sowie auf Schwankungen innerhalb der Phasen im Methanbildungsprozess zurückzuführen sind. Einzelne Spurengase können zur Schädigung von Reformier- und Brennstoffzellenkatalysatoren führen. Viele dieser Einflussgrößen sind bisher noch unbekannt und müssen in naher Zukunft weiter erforscht werden, damit sich die Verstromung von Biogas mittels Brennstoffzellen zu einer zuverlässigen und effizienten Energietechnik entwickelt.

Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, ein stationäres Brennstoffzellensystem auf der Basis einer Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (HT-PEM-BZ) zu entwickeln und den Versuchsbetrieb an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage zu demonstrieren. Zur Erreichung des Forschungsziels wurde das Vorhaben von den beiden Forschungsstellen

Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH (ZBT), Duisburg (Forschungsstelle 1) und dem Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Braunschweig (Forschungsstelle 2)

gemeinsam durchgeführt.

Im Rahmen dieses AiF Projektes hat sich die Forschungsstelle 1 mit der Entwicklung und dem Aufbau eines Biogas Reformersystems beschäftigt. Dazu wurden vorab umfangreiche Simulationen mit dem prozesstechnischem Simulationsprogramm AspenPlus[®] durchgeführt. Anhand der Ergebnisse aus den prozesstechnischen Simulationen, in der Forschungsstelle vorhandene eigene Berechnungstools, sowie in engem Austausch mit Katalysatorherstellern wurde ein Biogas-Reformersystem konstruiert und gefertigt.

Für die Kopplung zu einem Gesamtsystemfunktionsmuster stand eine 2,0 kW_{el} HT-PEM Brennstoffzelle der Firma Sartorius zur Verfügung. Der 60-Zeller, der über einen Thermoölkühlung verfügt, sollte die spätere wärmetechnische Auskopplung und Integration der Brennstoffzellenwärme in den Gasprozess und evtl. in die Biogaserzeugung ermöglichen.

Der Forschungsstelle 2 oblag innerhalb dieses Forschungsvorhabens der Aufbau einer Biogasaufbereitung, bestehend aus biologischer Entschwefelung als Grobentschwefelungsstufe und einer Feinentschwefelung mittels Aktivkohle sowie der Aufbau eines Methananreicherungsmoduls zur Bereitstellung von Biomethan mit unterschiedlichen Methangehalten. Das Rohbiogas stammte aus einer 50 kW-Biogasanlage, welche Biogas aus Rindergülle produziert. Zum Erreichen der Forschungsziele wurde eine bestehende Versuchsanlage umgebaut, mit der in der Vergangenheit die Verstromung von Biogas in einer Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (NT-PEM-BZ) erforscht wurde.

Nachfolgend werden zunächst die Arbeiten der Forschungsstelle 1 in Bezug auf die Reformersystementwicklung, der Kopplung des Systems mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle und der Schadgasuntersuchungen an Einzelzellen vorgestellt. Im Anschluss daran werden die Arbeiten der Forschungsstelle 2 präsentiert, die sich mit der Biogasproduktion und der Konditionierung bis hin zu einem in einem Reformer verwendbaren Eduktgas beschäftigen.

3 Entwicklung eines hocheffizienten Biogasreformers für eine HT-PEM-Brennstoffzelle

Die Entwicklungsziele der durchgeführten Reformerentwicklung sind nachfolgend aufgeführt. Sie wurden in allgemeine und in projektspezifische Ziele, die aus der Nutzung von Biogas und der Kopplung mit einer HT-PEM Brennstoffzelle resultieren, unterschieden.

Allgemeine Ziele, die bei der Entwicklung des Reformersystems zugrunde lagen, sind:

- Einfache Regel- und Steuerbarkeit
- Geringe Komplexität der wärmetechnischen Verschaltung
- Kleiner, kompakter und leichter Aufbau
- Nach Möglichkeit Verwendung von Normkomponenten
- Einsatz von kommerziell erhältlichen, kostengünstigen Standardkatalysatoren
- Kostengünstige Fertigung durch eine fertigungsnahe bzw. fertigungsoptimierte Konstruktion
- Hohe Systemeffizienz durch hohen Wärmeintegrationsgrad in Bezug auf nutzbare Abwärmeströme der HT-PEM sowie Minimierung der Wärmeverluste über Hüllenisolierung, Rohrleitungen etc.

Projektspezifische Ziele:

Reformerentwicklung für den Biogaseinsatz

- Betrieb mit unterschiedlichen Biogasqualitäten
- Betrieb mit sauerstoffhaltigen Biogasen

Reformerentwicklung für die Kopplung mit einer HT-PEM

- Reformersystemaufbau zur Kopplung mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle (z.B. Prozessgaskonditionierung)
- Wirkungsgradsteigerung durch Integration der HT-PEM-Wärme in den Gasprozess

Die Randbedingungen bezüglich der zu untersuchenden Gaszusammensetzungen für die Auslegung des Gasprozessors wurden mit der Forschungsstelle 2, dem Johann Heinrich von Thünen Institut (vTI) in Braunschweig, diskutiert. Im Anschluss daran wurden, stellvertretend für aus Rindergülle produziertes Biogas, fünf Biogaszusammensetzungen für die Reformerauslegung festgelegt.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der fünf Gasqualitäten dargestellt, die als Basis der Eduktgase für die thermodynamischen Simulationen eines Dampfreformer-HT-PEM Brennstoffzellensystems dienen. Der im Anschluss gefertigte Dampfreformer wurde mit allen fünf Gaszusammensetzungen umfangreichen Vermessungen im ZBT-Labor unterzogen.

Tabelle 1: Grenzzusammensetzungen möglicher (Bio-)gasqualitäten

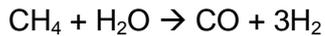
Gastyp	Gaskomponente / mol.-%			
	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
1	100	0	0	0
2	80	20	0	0
3	60	40	0	0
4	55	33,5	1,5	10
5	57,5	39	0,5	3

Diese Gasqualitäten orientieren sich an den gemessenen Zusammensetzungen des Rohbiogases hinter der biologischen Entschwefelungsstufe (Gastypen 4 und 5) sowie an den Zusammensetzungen des durch eine Druck-Wechsel-Adsorption aufbereiteten Gases bis hin zum Biomethan (Gastypen 1 bis 3). Bei den Gastypen 4 und 5 sind sowohl der Sauerstoffgehalt als auch der Stickstoffgehalt von Bedeutung für den Gesamtprozess. Der in der biologischen Entschwefelungsstufe nicht umgesetzte Luftsauerstoff verbleibt im Biogas und erfordert in der Reformierstufe den Einsatz eines sauerstoffstabilen Katalysators. Nach übereinstimmender Aussage verschiedener Katalysatorhersteller kommt bei diesen Gaszusammensetzungen nur ein Edelmetallkatalysator für die Reformierung in Frage. Ein Standard-Nickelkatalysator würde durch die Beaufschlagung mit einem sauerstoffhaltigen Eduktgas irreversibel geschädigt bzw. durch Oxidation deaktiviert. Auch Stickstoff, grundsätzlich als Inertgas betrachtet, kann zu Problemen in der Prozesskette eines Reformier-Brennstoffzellensystems führen. Während der Reformierung bildet sich aus dem Luftstickstoff und dem bei der Reformierung gebildeten Wasserstoff Ammoniak, welches als Schadgas für PEM-Brennstoffzellen betrachtet werden muss.

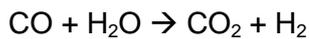
Dem hier konzipierten atmosphärischen Dampfreformersystem wird neben dem zu reformierenden Kohlenwasserstoff auch voll entsalztes Wasser (VE-Wasser) zugeführt. Das molare Verhältnis von zugeführtem VE-Wasser und dem Kohlenwasserstoff (bei diesem Projekt ausschließlich CH₄) wird als S/C-Verhältnis bezeichnet. In Großanlagen bestehen Reformersysteme in der Regel aus drei Reaktionsstufen, dem Reformierreaktor, der Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Shiftstufe. Die Shiftstufen dienen der Umsetzung des während der Reformierung gebildeten Kohlenmonoxids mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid. Das in diesem Projekt konzipierte und getestete Reformersystem beinhaltet nur eine Shiftstufe. Aus verfahrens- und regelungstechnischen Gründen wird auf die Hochtemperatur-Shiftstufe (HT-Shift) verzichtet.

3.1 Simulation Biogasreformer für HT-PEM

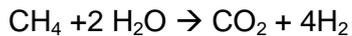
Bei der thermodynamischen Simulation des Biogas-Dampfreformers wird das System in seine Teilsysteme (Reaktoren, Wärmeübertrager, Brenner, Brennstoffzelle etc.) aufgespalten und es werden die systemrelevanten Größen, wie Gaszusammensetzungen, Molenströme, Wärmeströme, Temperaturen und Drücke, berechnet. In der ersten Reaktorstufe findet die Reformierung statt, die typischerweise bei Temperaturen von 600-800°C durchgeführt wird. In diesem Temperaturbereich wird ein maximaler Umsatz des zugeführten Kohlenwasserstoffs, meist Erdgas, erzielt. Die Reformierungsreaktion ist endotherm. Zur Aufrechterhaltung der Reaktion muss daher ständig Wärme, beispielsweise durch einen Brenner, zugeführt werden. Die Dampfreformierung von Methan, dem Hauptbestandteil von Erd- und Biogas, und die nachfolgende Shiftreaktion finden nach den unten aufgeführten Reaktionsgleichungen statt:



$$?h_{\text{O}} = + 205,6 \text{ kJ/mol} \quad \text{Gl. 3-1}$$



$$?h_{\text{O}} = - 41,2 \text{ kJ/mol} \quad \text{Gl. 3-2}$$



$$?h_{\text{O}} = + 164,4 \text{ kJ/mol} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Gl. 3-2 wird auch als Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS-Reaktion) bezeichnet und ist exotherm. Die Bruttoreaktionsgleichung Gl. 3-3 ergibt sich aus der Addition der beiden erstgenannten Gleichungen und beschreibt einen theoretisch vollständigen Methanumsatz mit vollständiger Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 . Der benötigte Wasserbedarf beträgt zwei Wassermoleküle pro Methanmolekül. Reale S/C-Verhältnisse, im Besonderen im Hinblick auf die Betriebssicherheit vor dem Hintergrund der Vermeidung einer möglichen Kohlenstoffabscheidung, liegen im Bereich von 3,0 bis 4,0.

Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Simulationsergebnisse einer Sensitivitätenstudie über der Temperatur für die feuchte Prozessgaszusammensetzung eines Dampfreformersystems.

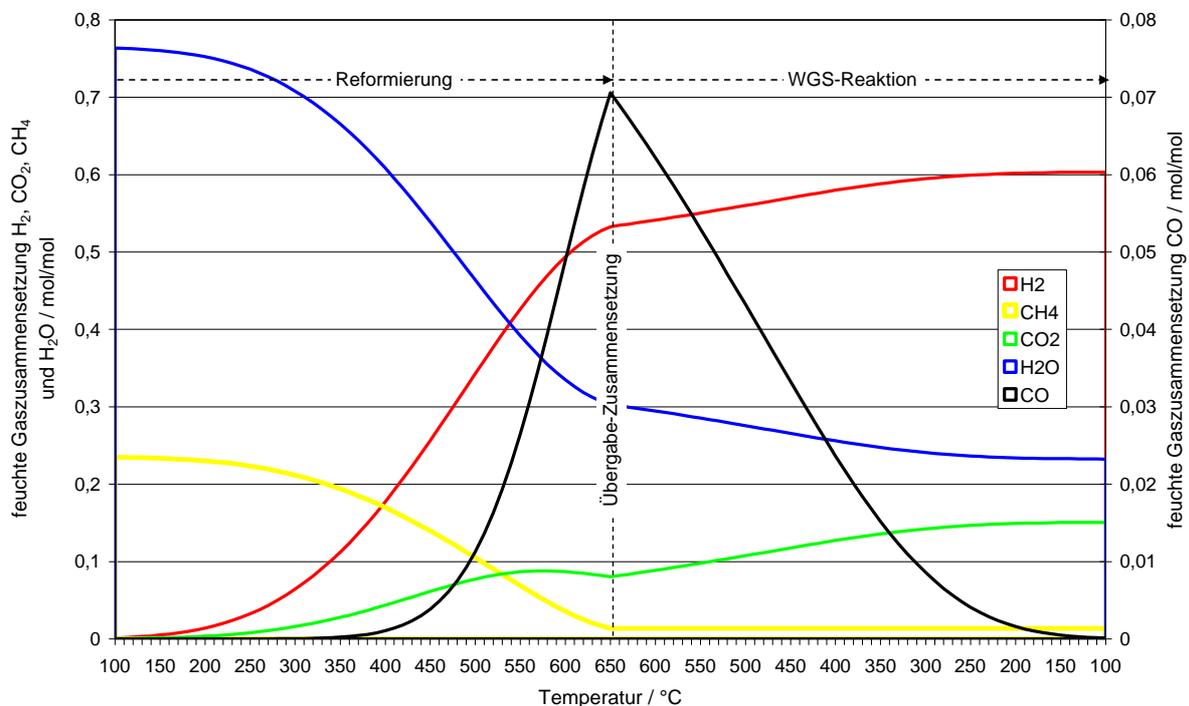


Abbildung 2: Feuchte Reformatgaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Methan $S/C=3,25$ und 1bar_{abs}

Die im Diagramm markierte Übergabe-Zusammensetzung markiert den Austritt des Prozessgases aus dem Reformierreaktor bei 650°C und den Eintritt in die mindestens einstufig ausgeführte Shiftstufe. In dieser wird, durch die WGS-Reaktion bei deutlich niedrigeren Temperaturen und unter Verwendung eines Shiftkatalysators, bei 200 bis 260°C ausschließlich Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlendioxid unter weiterer Produktion von Wasserstoff oxidiert. Für die Simulation der Shiftstufe wurde die mögliche (Rück-) Methanisierung, als unerwünschte Nebenreaktion des Reformierproduktgases bei den nun niedrigeren Temperaturen, ausgeschlossen. Dieser Bereich ist im Diagramm mit WGS Reaktion gekennzeichnet. Im Hinblick auf niedrige CO und hohe H_2 Austrittskonzentrationen sollte die Betriebstemperatur des Shiftreaktors möglichst niedrig gewählt werden. Dabei ist auf die untere Grenze des Betriebstemperaturbereiches (Aktivität bei niedrigen Temperaturen) des jeweiligen Katalysators zu achten.

In Abbildung 3 ist, in Anlehnung an Abbildung 2, die trockene Prozessgaszusammensetzung aufgetragen. Die Übergabe-Zusammensetzung zeigt, dass der einstufigen CO-Shift am

Eintritt ein CO-Stoffmengenanteil von über 10 % zugeführt wird. Eine Reduktion der CO-Stoffmengenanteile auf unter 1 % erfordert einen idealisiert isothermen Shiftreaktor mit einer Katalysatortemperatur kleiner als 290 °C.

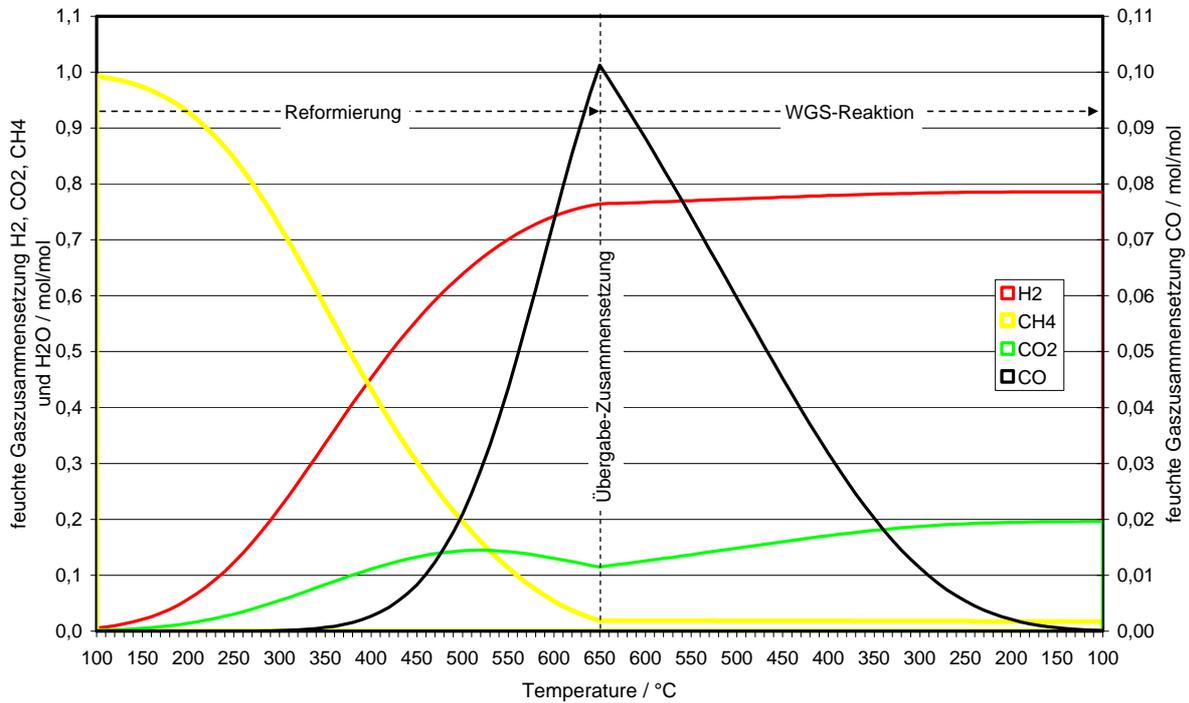


Abbildung 3: Trockene Reformergaszusammensetzung bei der Dampfreformierung von Methan $S/C=3,25$ und 1bar_{abs}

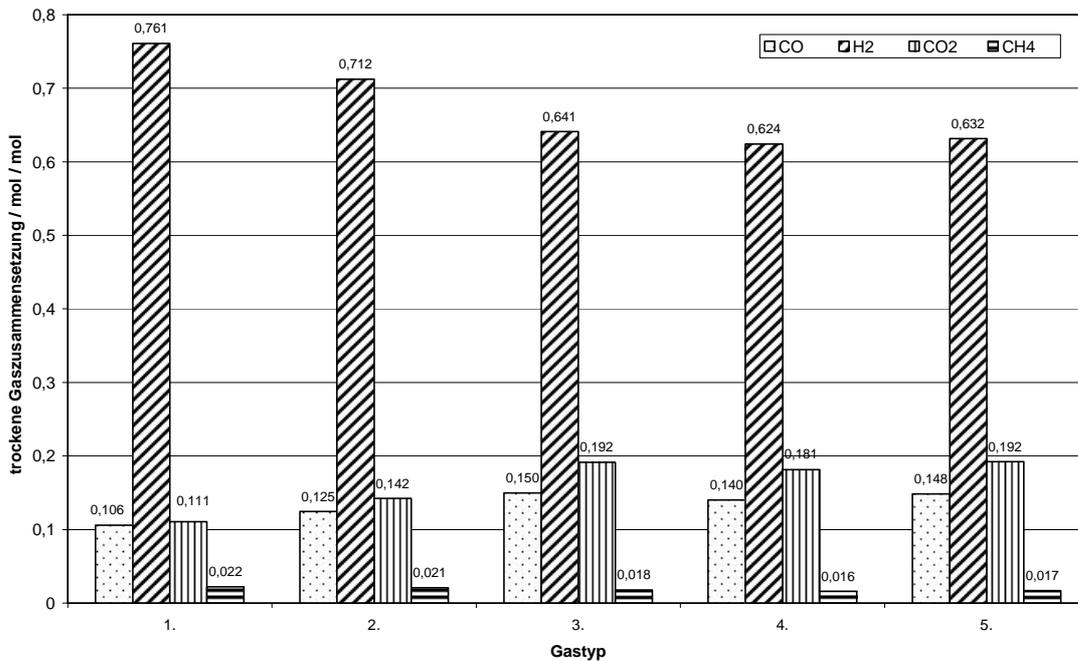


Abbildung 4: Prozessgaszusammensetzung hinter dem Reformer bei 650°C, $S/C=3,0$ und 1bar_{abs}

Um den Einfluss der in Tabelle 1 vorgestellten Biogasqualitäten auf den Reformierungsprozess, und damit auf die Prozessgaszusammensetzung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4, exemplarisch für eine Reformierungstemperatur von 650°C, die entsprechenden Reformatgaszusammensetzungen der jeweiligen Biogasqualitäten hinter dem Reformierreaktor aufgetragen.

Basierend auf den Ergebnissen bei einer Reformierungstemperatur von 650 °C sind in Abbildung 5 die zugehörigen Reformatgaszusammensetzungen hinter dem Shiftreaktor aufgetragen. Der Betrieb des Reaktors wurde dabei idealisiert als isotherm bei 250 °C angenommen. Dies ermöglicht den direkten Vergleich des Reformierproduktgases hinter dem Shiftreaktor bei Reformierung der fünf betrachteten Gaszusammensetzungen. In der Realität wird der CO-Shift häufig als adiabater Reaktor ausgeführt. Das bedeutet, dass der Reaktor und das Gas, aufgrund der exothermen Reaktion, eine Temperaturerhöhung erfahren. Diesem Umstand wird häufig dadurch Rechnung getragen, dass man die Eintrittstemperatur in den Reaktor entsprechend niedriger wählt. Dadurch lässt sich meist eine Shifttemperatur von 240 bis 250 °C erreichen und parallel dazu eine niedrige CO-Austrittskonzentration.

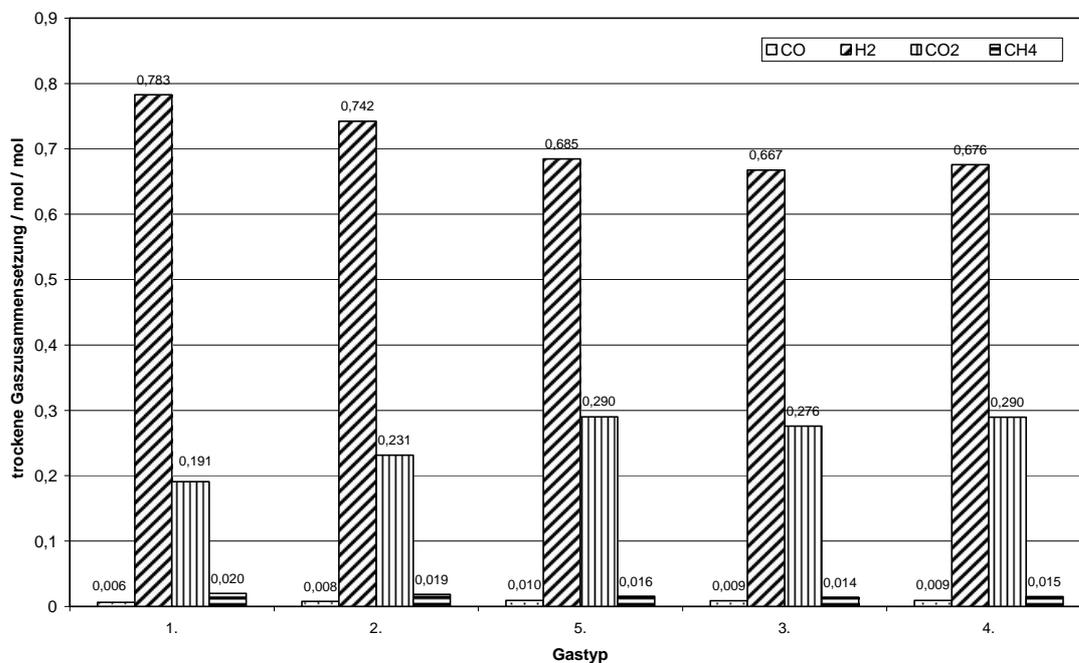


Abbildung 5: Prozessgaszusammensetzung hinter CO-Shift (isotherm bei 250°C); Edukt 650°C Reformier mit S/C=3,0 und 1bar_{abs}

Prozesstechnische Simulation sind auch dazu geeignet Möglichkeiten und Grenzen für die wärmetechnische Integration aufzeigen. In Abbildung 6 ist beispielhaft das Fließbild einer Simulation zur Ermittlung der Wärme-Temperatur-Diagramme (Q-T-Diagramm) am Beispiel der reinen Methan-Dampfreformierung mit nach geschalteter Umsetzung des Wasserstoffs in einer HT-PEM Brennstoffzelle dargestellt. Aus dem Fließbild lassen sich die Temperaturen der Medienströme und die zu- bzw. abgeführten Wärmeleistungen entnehmen. Die in dem Fließbild dargestellte Membran vor der Brennstoffzelle dient der Einstellungen der FU der Brennstoffzelle. Hier wird das Anodengas abgetrennt, so dass der HT-PEM für die Simulation nur noch ein reiner Wasserstoffstrom zugeführt wird. In dem dargestellten Beispiel wird für die Brennstoffzelle ein elektrischer Wirkungsgrad von 40 % angenommen.

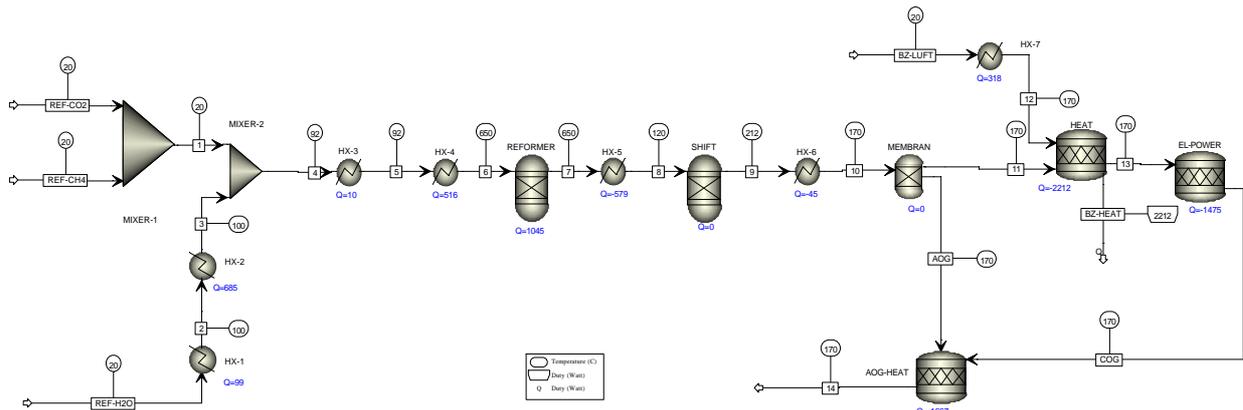


Abbildung 6: Aspen® Fließbild zur Ermittlung von Q-T-Diagrammen

Aus den Simulationsergebnissen lassen sich Wärme-Temperatur-Diagramme (Q-T) ableiten, die den Gesamtprozess in seinen Einzelschritten deutlicher darstellen. Abbildung 7 zeigt exemplarisch ein Q-T-Diagramm eines HT-PEM-Brennstoffzellensystems mit Methan als Edukt für die Dampfreformierung.

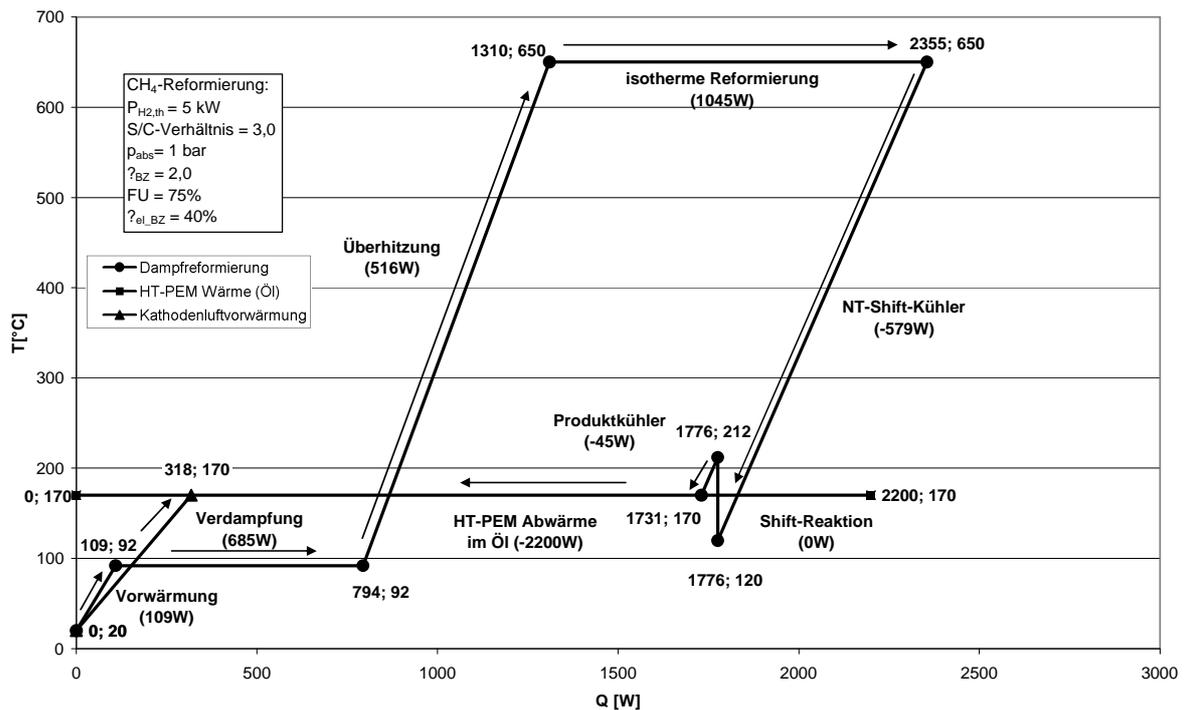


Abbildung 7: Q-T-Diagramm der Prozesskette der Dampfreformierung von Methan in Kombination mit einer HT-PEM Brennstoffzelle

Die Wasserstoffleistung des Reformersystems beträgt in dem Beispiel 5 kW. Anhand der Darstellung können Möglichkeiten einer besseren Wärmeintegration erarbeitet und geprüft werden. Im Anschluss daran sind sowohl die technische Realisierbarkeit als auch der tatsächliche Nutzen im Sinne einer höheren Systemeffizienz zu prüfen.

Das dargestellte, idealisierte Beispiel zeigt, dass die Nutzung der HT-PEM Wärme im Gasprozess durch die Zelltemperatur bzw. die Thermoöltemperatur reglementiert wird. So

kann die Wärme der HT-PEM, beispielsweise zur Vorwärmung und Verdampfung der Edukte, maximal bis zur Temperatur des Brennstoffzellenstacks bzw. des Thermoölkühlkreislaufes genutzt werden. In dem dargestellten Beispiel ist die Brennstoffzelle als idealisierte thermische Quelle bei konstanter Thermoöltemperatur von 170°C dargestellt.

Abbildung 8 zeigt eine mögliche prozesstechnische Verschaltung eines Brennstoffzellengesamtsystems. In dieser Prozessverschaltung ist noch keine Anoden-Off-Gas Nutzung (AOG Nutzung) im Systembrenner implementiert. Die Wärmeverschaltung der Simulation wurde so angelegt, dass die Brennstoffzellenwärme für die vollständige Verdampfung des Prozesswassers im Wärmeübertrager HX-6 des Reformierungsprozesses genutzt werden kann.

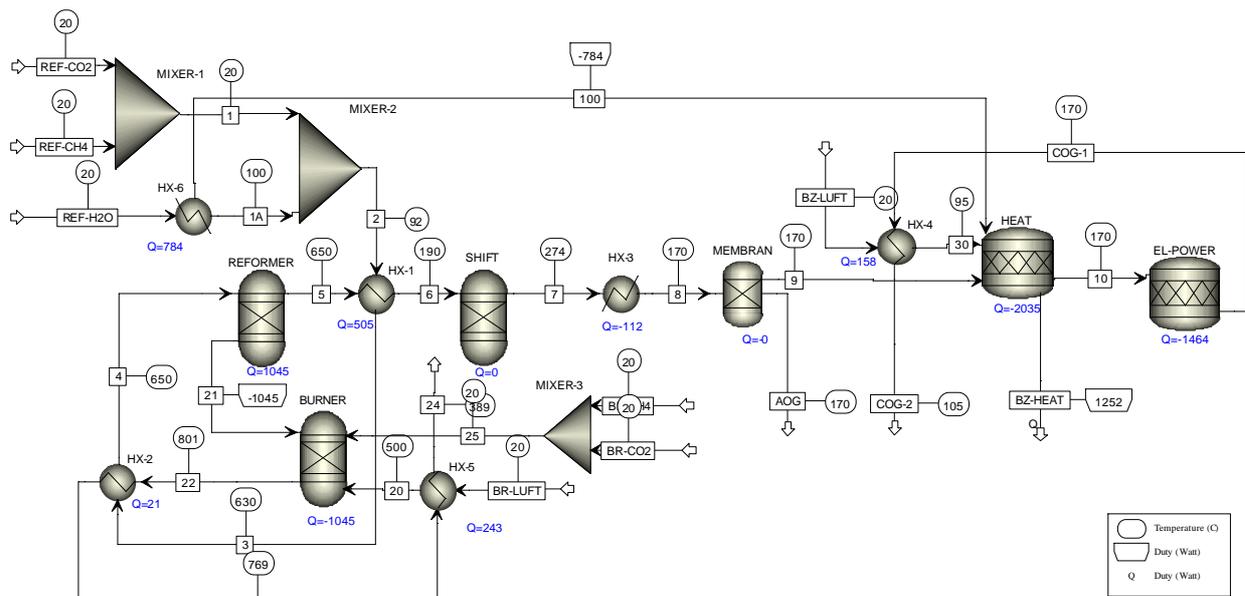


Abbildung 8: Aspen® Fließbild einer Variante der prozesstechnischen Verschaltung eines HT-PEM Gesamtsystems

Die Nutzung des AOG der Brennstoffzelle im Systembrenner des Gasprozessors ist energetisch sinnvoll, und zur Erzielung eines hohen elektrischen Wirkungsgrades des Gesamtsystems zwingend erforderlich. Dies wird bei der Betrachtung der nun folgend vorgestellten Wirkungsgraddefinition deutlich.

$$h_{el-gesamt} = FU \cdot h_{el-BZ} \cdot \frac{P_{H_2}}{P_{Biogas-Reformer} + P_{Biogas-Brenner}} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Die vollständige Nutzung des Anodenoffgases im Systembrenner ist allerdings nur in bestimmten Betriebsbereichen der Brennstoffzelle möglich. Der Umsatzgrad des Wasserstoffs in der Brennstoffzelle (die Fuel Utilization, kurz FU) bestimmt dabei in hohem Maße die Leistung die aus der Brennstoffzelle in den Reformierprozess eingekoppelt werden kann. So führt z.B. eine FU kleiner als etwa 60 %, auch ohne Nutzung der Brennstoffzellenabwärme, zu einer Überhitzung des Reformersystems. Durch den Systembrenner wird dann eine höhere Wärmeleistung produziert als der Reformer für die Reformierung benötigt. Mit steigendem Wasserstoffumsatz in der Brennstoffzelle hingegen sinken der Energiegehalt des AOG und die adiabate Verbrennungstemperatur des

Anodenoffgases. Das kann dazu führen, dass die für einen hohen Umsatz der Edukte notwendige Temperatur im Reformierreaktor nicht mehr erreicht werden kann. In diesem Fall muss neben dem Anodenoffgas der HT-PEM zusätzlich Biogas im Systembrenner verbrannt werden.

Unter der Annahme, dass ausschließlich das Anodenoffgas der Brennstoffzelle im Systembrenner verbrannt wird, also kein zusätzliches Biogas zugeführt wird, ergibt sich Gl. 3-4 zu:

$$h_{el-gesamt} = \frac{P_{H_2} \cdot FU \cdot h_{el-BZ}}{P_{Biogas-Reformer}} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Für diese Betrachtung wird unterstellt, dass mit steigendem Wasserstoffumsatz der Brennstoffzelle die fehlende Leistung durch das Anodenoffgas durch HT-PEM Wärme substituiert wird ohne dass sich der Wasserstoffproduktgasstrom des Gasprozessors ändert. In Abbildung 9 ist der theoretische Ansatz zum Verlauf des elektrischen Gesamtwirkungsgrades über der FU und dem elektrischen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle dargestellt.

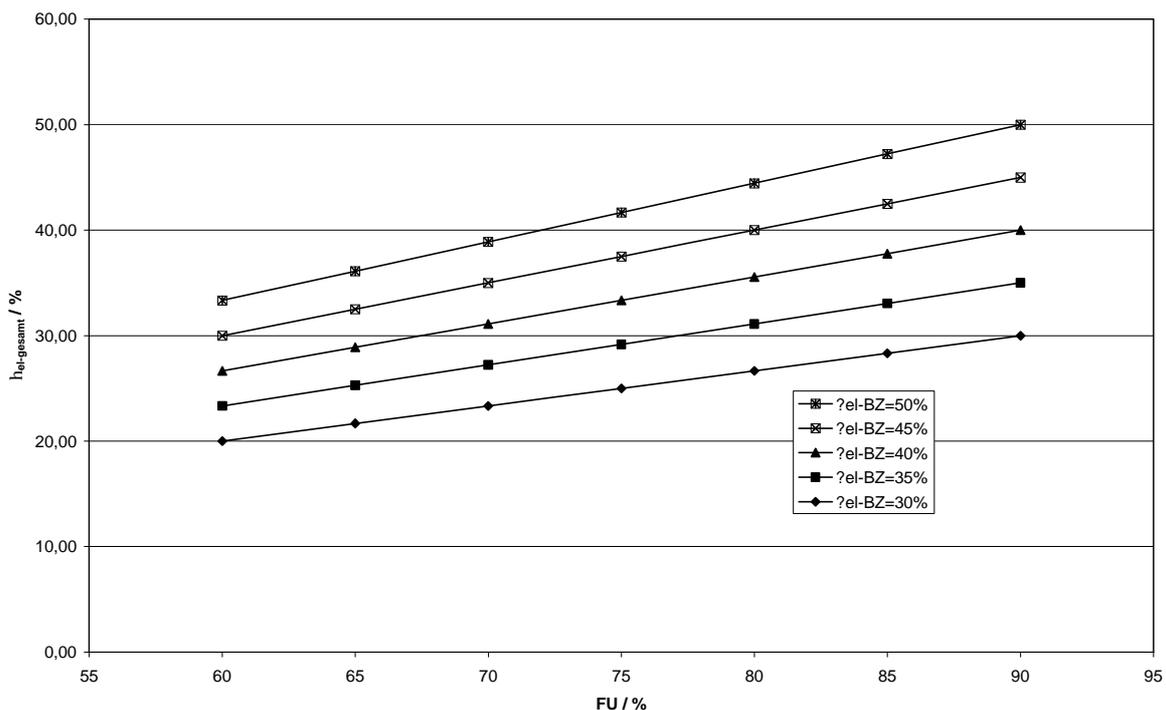


Abbildung 9: Theoretische Betrachtung zum elektrischen Gesamtwirkungsgrad eines Dampfreformers / HT-PEM Gesamtsystems gemäß Gl. 3-5

Der reale Verlauf des elektrischen Gesamtwirkungsgrades verhält sich, aufgrund des mit steigender FU niederkalorischer werdenden Brenngases des Systembrenners (hohe Ballastgasanteile wie z.B. CO₂), nicht linear. Ferner ist die auf Grund des niedrigen Temperaturniveaus anfallende Brennstoffzellenwärme auch nur begrenzt verwertbar. Des Weiteren ist der Aufwand für den Betrieb der Peripheriekomponenten (Verdichter, Pumpen, Steuerung, Messorgane usw.) eines Gesamtsystems noch nicht in der Wirkungsgradbetrachtung berücksichtigt.

Eine Besonderheit bei der Reformierung von Biogas ergibt sich aus dem Betrieb einer biologischen Entschwefelungsstufe. Wird das an sich stickstofffreie Biogas bakteriologisch entschwefelt (siehe Biogaszusammensetzungen 4 und 5), kann durch den zugeführten Luftstickstoff bei der Reformierung Ammoniak (NH_3) entstehen. Vorversuche am ZBT haben gezeigt, dass der Reformierreaktor die Quelle für die Ammoniakbildung ist. Simulationen zu den Biogasen der Zusammensetzung 4 und 5 (siehe Abbildung 10) haben gezeigt, dass sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stickstoffkonzentration nennenswerte Mengen des Schadgases Ammoniak bilden. Bei den am ZBT üblichen Reformierbetriebstemperaturen von ca. $650\text{ }^\circ\text{C}$ werden NH_3 -Konzentrationen zwischen 25 und 50 ppm erreicht.

Die Schädigung einer Brennstoffzelle ist allerdings nicht direkt von der Ammoniakkonzentration des Reformatgases abhängig, sondern von der absolut in die Zelle eingetragenen Ammoniakmenge. So kann eine Brennstoffzelle, z.B. bei verschiedenen Lasten, mit gleichen Betriebsparametern betrieben werden, trotz gleicher Ammoniakkonzentrationen im Reformat am Anodeneingang der Zelle führt dabei jedoch eine höhere Last zu einer schnelleren Degradation/Vergiftung der Brennstoffzelle.

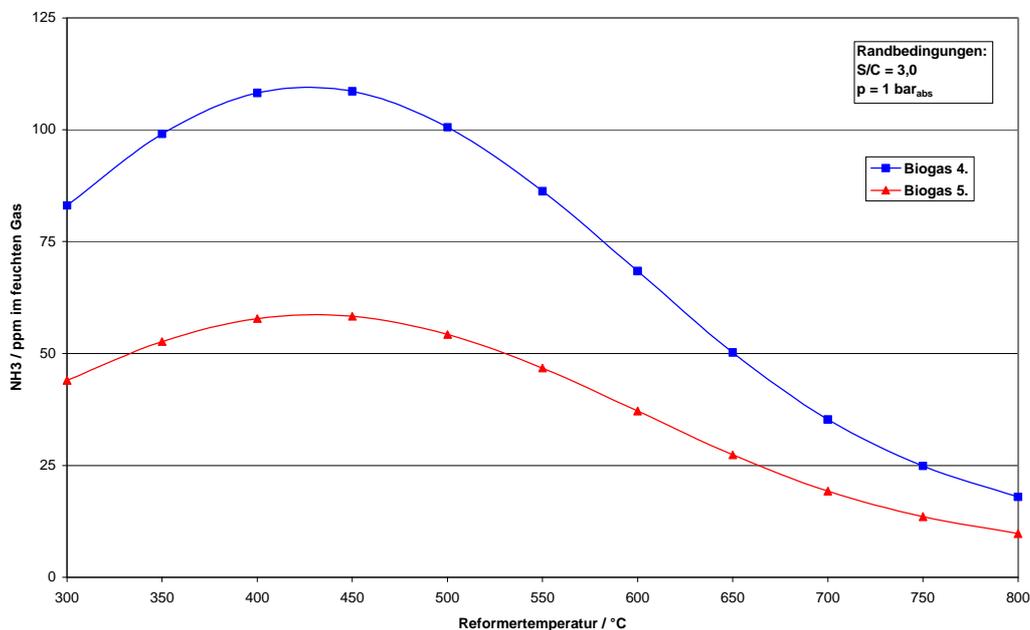


Abbildung 10: Aspen[®] Sensivitätenstudie zur Ammoniakbildung über der Reformertemperatur für die Biogasqualitäten 4 und 5 in ppm

Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wird im Folgenden der Ansatz einer massenbezogenen Größe eingeführt. Ferner ermöglicht eine Normierung auf 1 kW thermischer Wasserstoffleistung am Zelleintritt den Vergleich verschiedener Reformatgase miteinander. Vergleichbare Schadgasdefinitionen haben sich zur Definition von Grenzwerten für Emissionen in der Feuerungstechnik bewährt. Im Gegensatz zu Abbildung 10 zeigt Abbildung 11 nun den Ammoniakeintrag in der Größe $\mu\text{g}_{\text{NH}_3} / \text{kW}_{\text{H}_2, \text{th}}$. Durch die Kenntnis der aktuellen Wasserstoffleistung am Zelleneingang ist der Schadgaseintrag in die Zelle somit hinreichend definiert.

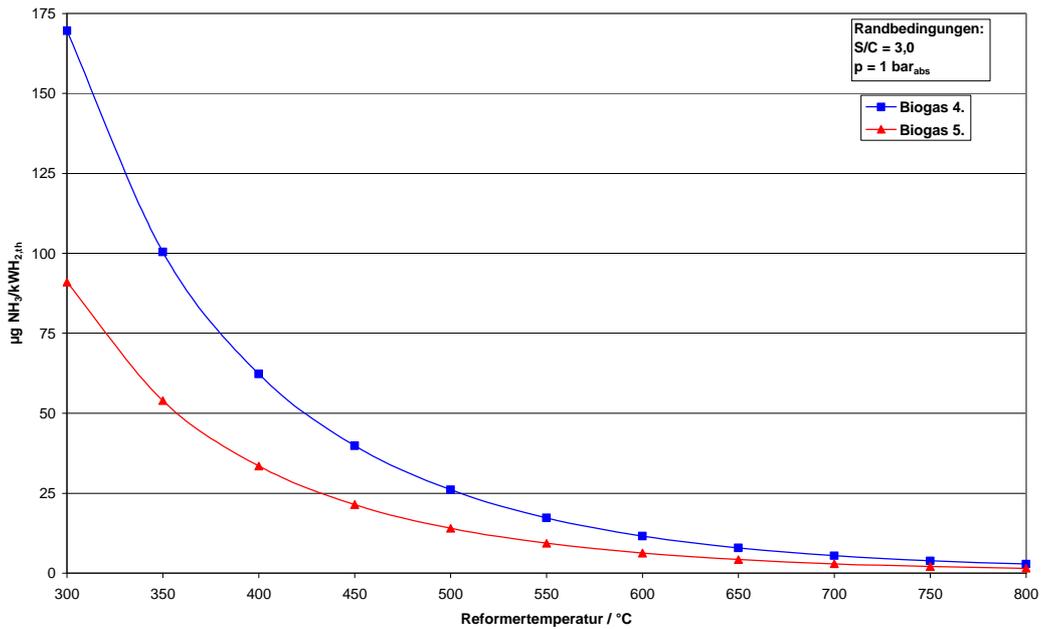


Abbildung 11: Aspen[®] Sensivitätenstudie zur Ammoniakbildung über der Reformertemperatur für die Biogasqualitäten 4 und 5 in µgNH₃/kW H_{2,th}

Abbildung 12 zeigt die Ammoniakentstehung bei der Reformierung eines L-Erdgases mit einem Stickstoffanteil von 18 % bei der Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren.

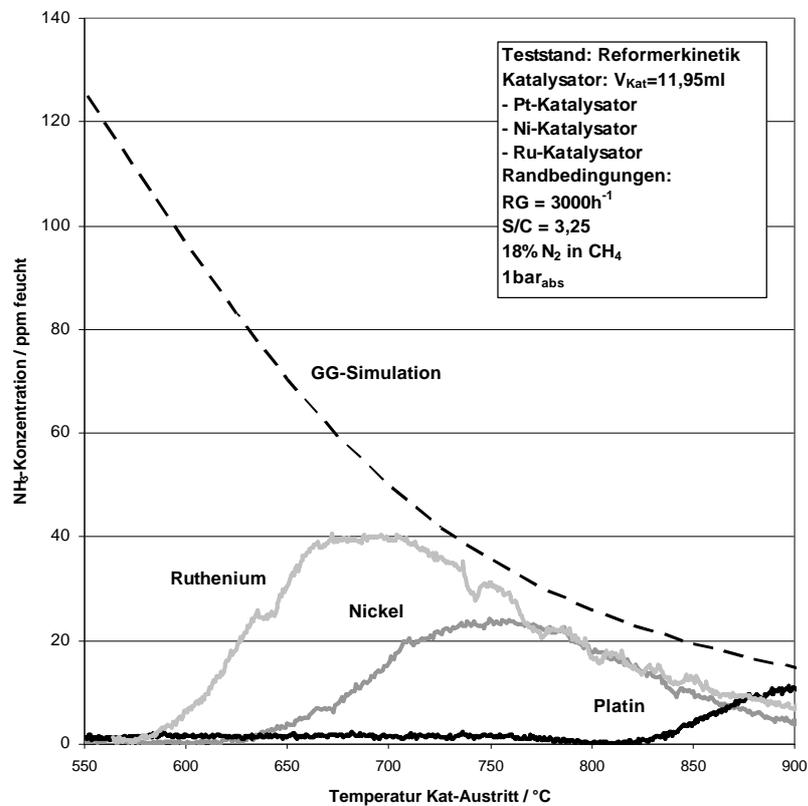


Abbildung 12: NH₃-Bildung bei der Dampfreformierung stickstoffhaltiger KW bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatorsysteme

Die beispielhaft vorgestellten Messungen wurden auf einem Kinetikteststand des ZBT für Reformerkatalysatoren in einem keramischen Integralreaktor durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde Reformatgas synthetisch aus Methan und Stickstoff zusammen gemischt. Aufgrund der hohen Löslichkeit von NH_3 in flüssigem Wasser bzw. Kondensat müssen die NH_3 -Messungen im feuchten Reformatgas durchgeführt werden. Die Messung erfolgt daher bei einer Temperatur von ca. 190°C in einer Online ex-situ Gasanalytik.

So zeigt der untersuchte Ruthenium-Katalysator schon bei Temperaturen von 580°C eine signifikante Ammoniakbildung und erreicht bei ca. 700°C die Gleichgewichtskonzentration von etwa 40 ppm. Bei dem untersuchten Standard-Nickelkatalysator setzte die Ammoniakbildung erst bei einer Temperatur von ca. 640°C ein und folgt ab ca. 760°C der Gleichgewichtskonzentration.

Der untersuchte Platinkatalysator wies im Temperaturbereich der Dampfreformierung die geringste Affinität zur Ammoniakbildung auf. Sie setzte erst bei einer Temperatur von ca. 830°C ein und erreicht bei ca. 900°C die Gleichgewichtskonzentration.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Ammoniakbildung sehr stark von dem verwendeten Katalysatorsystem abhängig ist. Da die Ammoniaksynthese bei atmosphärischem Druck stark gehemmt ist, wird das thermodynamische Gleichgewicht, in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator, erst bei Temperaturen weit oberhalb von 600°C erreicht. Anzumerken bleibt, dass die Ammoniakbildung natürlich in einem hohen Maß von den Reformierbedingungen, volumetrische Raumgeschwindigkeit ($\text{RG} / \text{h}^{-1}$) und dem S/C-Verhältnis (steam to carbon ratio / -) abhängig ist und sich Reformerkatalysatoren, trotz gleicher aktiver Komponente, in Bezug auf die Ammoniakbildung voneinander unterscheiden können. Allerdings weisen die Ergebnisse auf Unterschiede bei der Verwendung unterschiedlicher Katalysatorsysteme hin, die in ihrer Konsequenz evtl. die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Nutzung bei stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen anstoßen können.

Da bis dato keine allgemein gültigen Grenzwerte für die Exposition einer HT-PEM mit Ammoniak existieren, wurde versucht diese bei den in diesem Projekt geplanten Einzelzellversuche zu ermitteln. Weitergehende Ergebnisse zu diesem, in den Simulationsarbeiten theoretisch betrachteten Problem, werden in dem Kapitel zur Schadgasuntersuchung vorgestellt. Aus tatsächlich an Dampfreformersystemen gemessenen Werten können anschließend Strategien zur Vermeidung einer Zellschädigung erarbeitet werden.

Messungen zur Ammoniakbildung in einem realen Reformersystem werden später an dem entwickelten Reformersystem noch einmal wiederholt.

3.2 Entwicklung, Fertigung und Inbetriebnahme HT-PEM Reformer

Im Folgenden wird die Entwicklung, Fertigung und Vermessung des HT-PEM-Reformers vorgestellt.

3.2.1 Biogas-Reformersystem und Charakterisierungsteststand

Im Rahmen dieses AIF-Projektes wurde der im Folgenden vorgestellte Biogasreformer auf Basis der vom ZBT patentierten Wärmeintegration entwickelt und gefertigt. Die eingesetzten Katalysatoren werden als Schüttung in die Reaktoren eingebracht.

Aufgrund der in Tabelle 1 vorgestellten Biogasqualitäten mit teils hohen „Ballastgasanteilen“ von CO_2 und Stickstoff wurden die Reaktoren und Rohrquerschnitte, um einem höheren Betriebsdruck des Systems entgegen zu wirken, entsprechend vergrößert. Des Weiteren erfordert das Vorhandensein von Sauerstoff in den Biogasqualitäten 4 und 5 den Einsatz

eines Edelmetall-Reformerkatalysators, da die sonst üblichen Nickelkatalysatoren (laut Katalysatorhersteller) oxidieren und damit deaktiviert werden würden. In der Shiftstufe wird hingegen weiterhin ein pyrophorer Kupfer-Zink Standard Katalysator eingesetzt. Eine Schädigung durch den Restsauerstoff im Biogas ist nicht zu erwarten, da den Simulationen zufolge der in den Biogasqualitäten 4 und 5 vorhandene Sauerstoff im Reformierreaktor vollständig zu CO_2 und H_2O umgesetzt wird. In Abbildung 13 ist ein 3D-Modell des am ZBT entwickelten Biogas-Dampfreformers dargestellt.

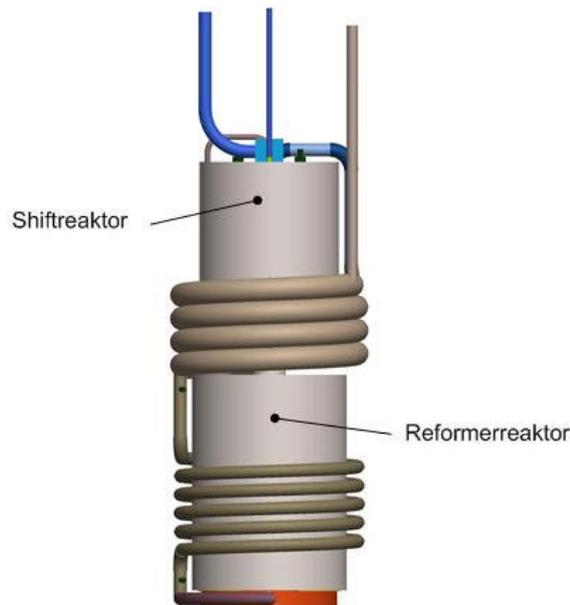


Abbildung 13: 3D Modell des Gasprozessors ohne Hülle und Brenneinheit

Die Medienzuführungen für das Reformersystem befinden sich oberhalb des Shiftreaktors, so dass die Edukt- und Produktleitungen durch den Deckel der das System umgebenden Außenhülle (im Modell nicht gezeigt) zu- bzw. abgeführt werden. Das Reformersystem wurde so konstruiert, dass es über einen zentralen Systembrenner aufgeheizt und betrieben werden kann. Dieser Brenner wird von unten durch die Außenhülle geschoben und heizt den Reformerreaktor auf etwa $650 - 700\text{ °C}$ auf. Die abströmenden, sehr heißen Rauchgase werden anschließend an den beiden Wärmeübertragern und der Shiftstufe vorbeigeleitet. Dadurch werden auch diese Baugruppen indirekt mit Wärme versorgt. Dadurch wird ein hoher Wärmeintegrationsgrad erreicht, der dem System einen Wasserstoffwirkungsgrad von etwa 80 % verleiht. In diesem Modell nicht zu sehen ist der extern angeordnete Wärmeübertrager für die Brennerluftvorwärmung. Dieser nutzt die Abwärme aus dem Rauchgasstrom, um die für die Verbrennung notwendige Luft vorzuwärmen. Des Weiteren (in der Abbildung nicht dargestellt) beinhaltet das System einen Wärmeübertrager für die Vorwärmung und Verdampfung des für die Reformierung notwendigen VE-Wassers. Dieser Thermoöl / Wasser (-dampf) Wärmeübertrager ist in den Thermoölkreislauf der HT-PEM-Brennstoffzelle integriert. Während der Reformierqualifizierung wird er durch heißes Thermoöl aus einem Heizbad gespeist.

In Abbildung 14 sind zwei Ansichten des Biogas-Dampfreformers dargestellt. In der linken Ansicht ist im unteren Bereich der auf einem kommerziell erhältlichen Zündbrenner basierende AOG-taugliche Systembrenner zu erkennen. Durch eine Modifikation des Brennerrohres ist es möglich auch feuchtes Anodenoffgas umzusetzen, ohne dass es in dem Brenner zu einer Kondensation des Wasserdampfes aus dem feuchten Anodenoffgas kommt. Konstruktionsbedingt ist auch ein Flammenrückschlag ausgeschlossen, da die vorgewärmte Verbrennungsluft und das heiße Anodenoffgas erst kurz vor bzw. in der

Flammenzone miteinander gemischt werden. Ein zusätzlicher Vorteil der Verwendung des Zündbrenners als Basis für den Systembrenner ist die bereits integrierte Flammenüberwachung die auf einer Ionenstromdetektion basiert. Die komplette Brennerstrecke wurde über die Mittel für die Gerätebeschaffung finanziert und vom „Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik“ der Universität Duisburg-Essen aufgebaut und geliefert. Das Foto auf der rechten Seite zeigt das System von schräg oben mit den Mediendurchtritten durch den Deckel der Isolationshülle.



Abbildung 14: ZBT 5 kW_{H₂,th} Biogas-Dampfreformersystem

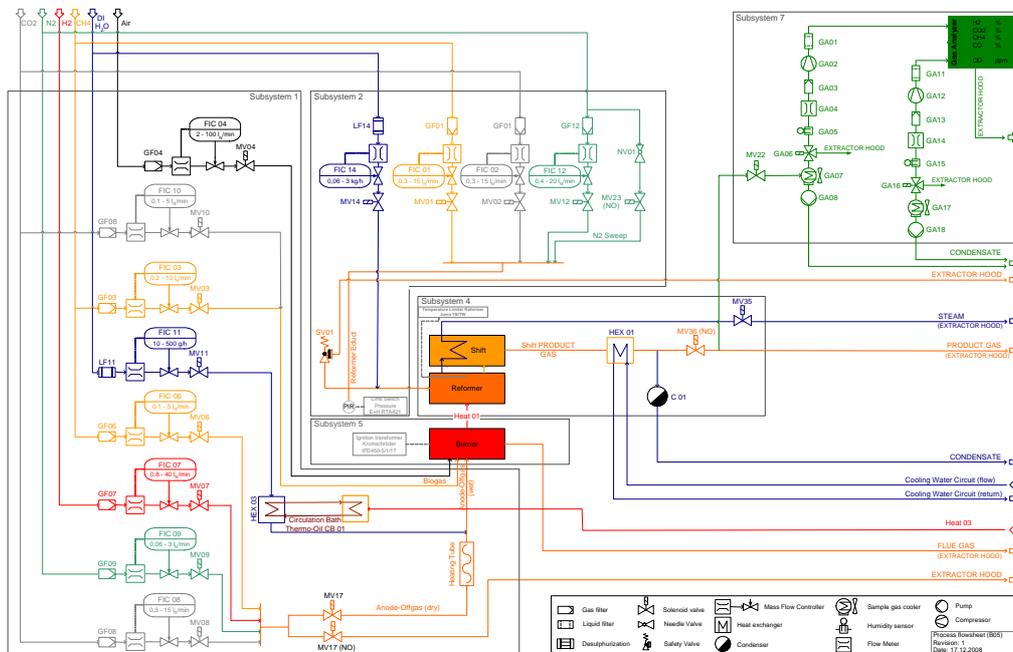


Abbildung 15: Fließbild des Reformerteststandes

In Abbildung 15 ist das RI-Fließbild des Laborteststandes zur Charakterisierung des Biogas-Dampfreformers dargestellt. Die Mediendosierung erfolgt mit Hilfe von Massendurchfluss-

messern der Firma Bronkhorst. Der Betrieb des Systembrenners mit dem Anodenoffgas einer Brennstoffzelle wird durch eine synthetische Mischung der Gase H_2 , CO_2 , CO , CH_4 und N_2 realisiert.

Um das Anodenoffgas auf die benötigte Feuchte einzustellen wird es zunächst auf die Brennstoffzellenaustrittstemperatur aufgeheizt und dann mit Wasserdampf gemischt. Dadurch wird sichergestellt, dass dem Systembrenner Anodenoffgas mit möglichst realitätsnahen Randbedingungen bezüglich Zusammensetzung, Temperatur, Volumenstrom und Feuchte zugeführt wird. Zur Analyse der Prozessgase wird ein Multigasanalysator des Herstellers Fisher Rosemount eingesetzt, der die Konzentrationen der Gase H_2 , CO_2 , CO und CH_4 online erfassen kann. Die Steuerung und Erfassung aller Betriebsparameter erfolgt mit FieldPoint Komponenten des Herstellers National Instruments mit deren Hilfe auch die Datenaufzeichnung aller wichtigen Betriebsgrößen auf einem Laborrechner erfolgt.

Der zugehörige Reformerteststand in der ZBT-Laborumgebung ist in Abbildung 16 dargestellt.



Abbildung 16: Reformerteststand im ZBT Labor

3.2.2 Ergebnisse der Charakterisierung des Biogasreformers

Vermessung mit Methan (Gas 1)

Die Charakterisierung des Biogasreformers wurde mit Methan, stellvertretend für aus Biogas hergestelltes Biomethan, begonnen. Dem Reformer wurde Biomethan und dem Systembrenner Anodenoffgas zugeführt. Für die Herstellung der synthetischen Anodenoffgasmischung wurde für alle fünf Biogase ein Brennstoffzellenwirkungsgrad von $\eta_{BZ}=0,5$ und eine Fuel Utilisation von 0,8 angenommen. Die Berechnung der Volumenströme der einzelnen Gaskomponenten des AOG basierte dabei auf der trockenen Produktgaszusammensetzung gemessen hinter der NT-Shiftstufe des Reformersystems.

Nach ersten Tests zeigte sich, dass sich das für eine Nennlast von 5 kW ausgelegte Reformersystem in einem Lastbereich zwischen 30 % und 125 % der Nennlast problemlos betreiben lässt. Der Betriebspunkt mit 125 % deckt damit sowohl eine mögliche Degradation

der Brennstoffzelle (Verschlechterung der elektrischen Effizienz $\eta_{BZ,el}$) als auch eine Degradation der Katalysatoren des Reformersystems ab.

Wie das nachfolgende Diagramm zeigt konnte durch den hohen Wärmeintegrationsgrad, d.h. mit der Brennerluftvorwärmung, der externen Verdampfung des Reformerswassers und den hoch integrierten Wärmeübertragern zwischen den einzelnen Reaktionsstufen, ein Wirkungsgrad von fast 86 % in der 75 %-Laststufe erreicht werden.

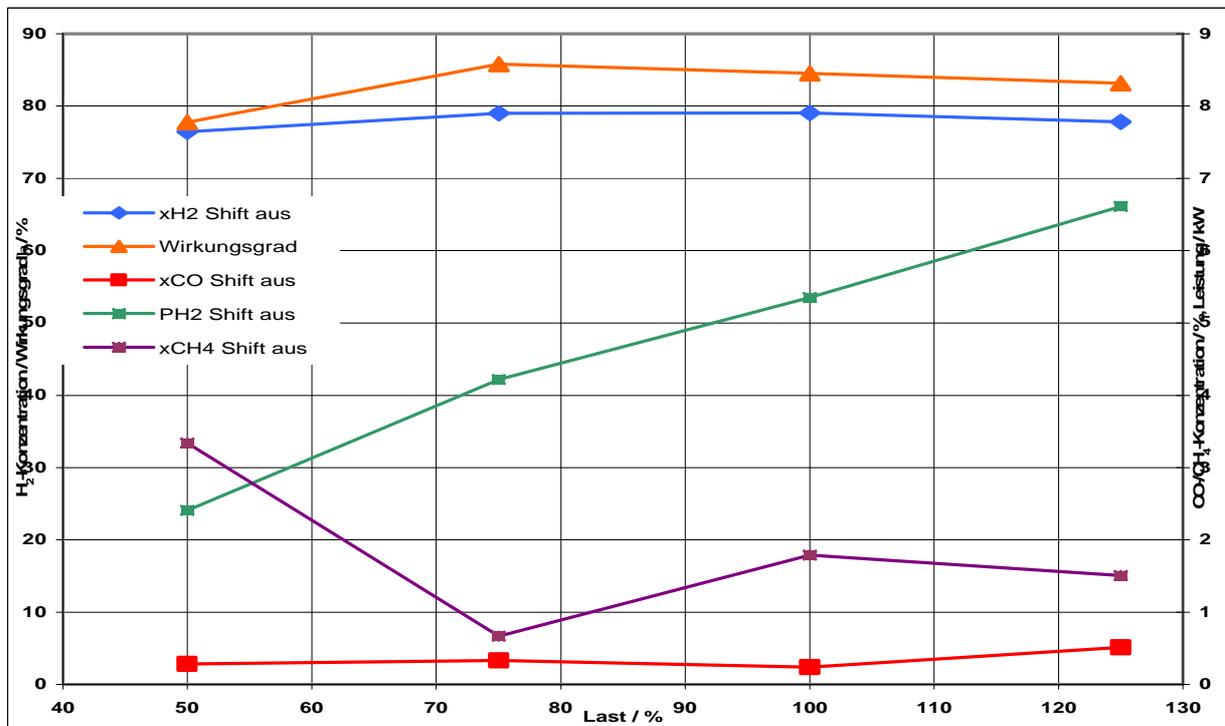


Abbildung 17: Eckdaten des Biogasreformers beim Einsatz von Methan zur Reformierung. Der Systembrenner wurde mit Anodenoffgas betrieben.

Dieser sehr gute Wirkungsgrad ist unter anderem auf die optimale Auslegung der Reaktoren und des Doppelrohr-Wärmeübertragers zwischen Reformier- und Shiftreaktor zurück zu führen. Der hohe Methanumsatz im Reformierreaktor kann an dem niedrigen Restmethangehalt von etwa 1,5 Mol%, gemessen hinter der NT-Shiftstufe, abgelesen werden. Auch die Shiftstufe selbst, gefüllt mit einem Cu/Zn-Katalysator, arbeitet im optimalen Temperaturbereich, so dass selbst bei einer Last von 125 % nur knapp 0,6 Mol% Kohlenmonoxid im Produktgas zurückbleiben.

Beispielhaft ist in Abbildung 18 ein real ermitteltes Wirkungsgradkennfeld für den Methanbetrieb bei 125%-Last dargestellt. Der für die Erstellung des Kennfeldes maßgebende Reformierwirkungsgrad wurde anhand der folgenden Gleichung Gl. 3-6 berechnet.

$$h = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2}}{(\dot{n}_{Biogas,Reformer} + \dot{n}_{Biogas-Brenner}) \cdot H_{u,Biogas} + ((1-FU) \cdot \dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CH_4} \cdot H_{u,CH_4} + \dot{n}_{CO} \cdot H_{u,CO})} \quad \text{Gl. 3-6}$$

Das Kennfeld zeigt den Reformierwirkungsgrad über den charakteristischen Betriebsparametern S/C und R/B.

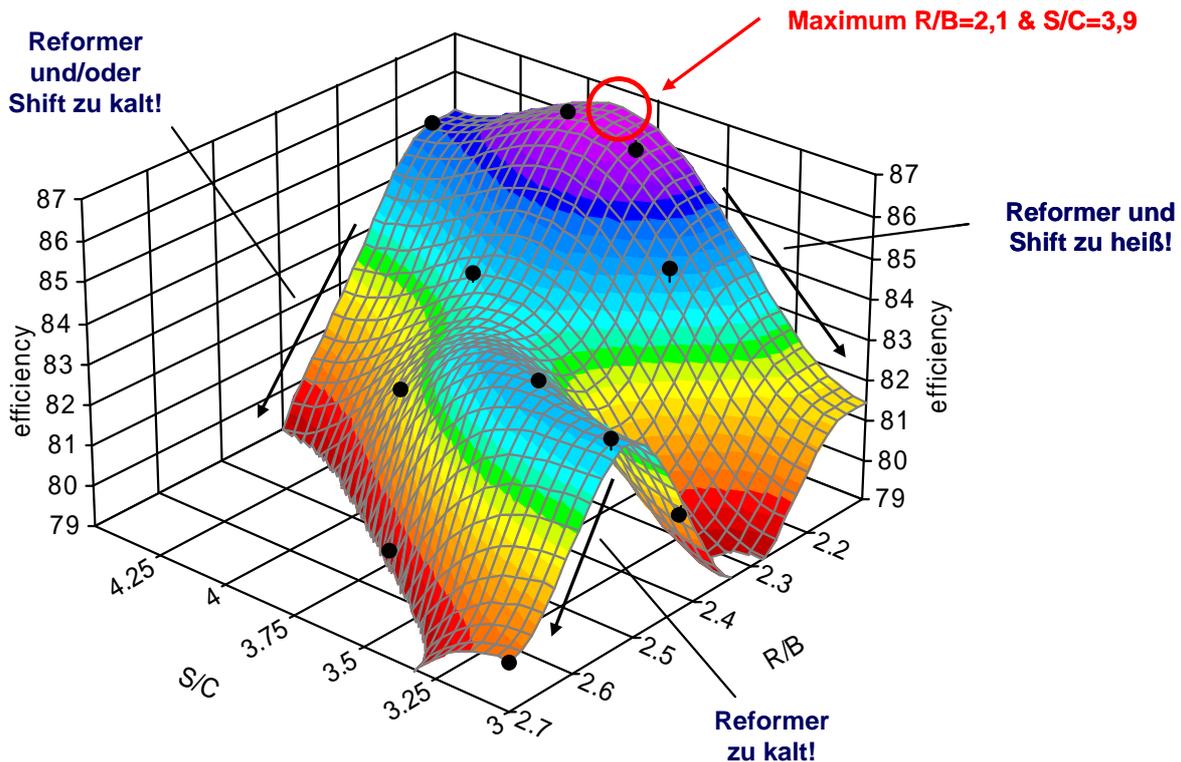


Abbildung 18: 3-D Kennfeld des Wirkungsgrades bei 125 % der Nennlast im Methanbetrieb

Das S/C-Verhältnis beschreibt dabei den Quotienten aus zugeführten Kohlenstoff- und Wassermolekülen. Eine „Trockenreformierung“ (Nutzung des CO₂ als Oxidanz) also die Einbeziehung des CO₂ aus dem Biogas entfällt in der folgenden Betrachtung. Somit berechnet sich das S/C-Verhältnis gemäß Gleichung Gl. 3-7.

$$S / C = \frac{\dot{n}_{CH_4, Reformerdukt}}{\dot{n}_{H_2O, Reformerdukt}} \quad \text{Gl. 3-7}$$

Das in Gl. 3-8 dargestellte R/B-Verhältnis beschreibt das Leistungsverhältnis aus dem zugeführten Edukt des Reformers und der Leistung des Systembrenners.

$$R / B = \frac{P_{u, Reformerdukt}}{P_{u, Brennerdukte}} \quad \text{Gl. 3-8}$$

Das Kennfeld verdeutlicht, dass das Reformersystem nur in bestimmten Betriebsbereichen stabil und mit einer hohen Effizienz zu betreiben ist. Dabei spielen neben der Effizienz auch Reglementierungen seitens der verwendeten Katalysatoren, der starren wärmetechnischen Koppelung zwischen Reformerreaktor und Shiftreaktor und der eingesetzten Konstruktionswerkstoffe eine entscheidende Rolle. Das Kennfeld weist das Wirkungsgradmaximum η_{\max} bei etwa 86,5 % auf.

Vermessung mit Gas 2

Dieses Gas besteht aus einer Mischung von 80 % CH₄ und 20 % CO₂. Gegenüber dem Betrieb mit reinem Methan sind hier die bei Nennlast durchgesetzten Volumenströme etwas höher, da das Kohlendioxid einen Ballastgasanteil für das System darstellt. Mit diesem CO₂-Anteil steigt auch der Betriebsdruck im System etwas an und das Anodenoffgas wird, aufgrund des höheren CO₂-Anteils niederkalorischer. In der Folge sinkt die adiabate Verbrennungstemperatur im Systembrenner und damit auch die Reformertemperatur. In dem zugehörigen Diagramm sind die Auswirkungen dieser neuen Betriebsbedingungen anhand der Produktgasqualität deutlich zu sehen. Aufgrund der niedrigeren Reformertemperatur nimmt der Restmethangehalt um etwa 0,5 Mol% zu. Damit trotzdem die Nennleistung von 5 kW erreicht wird muss der Eduktvolumenstrom geringfügig erhöht werden, was sich in der Folge auf den gesamten Systembetrieb auswirkt. Parallel zu dem etwas höheren Restmethangehalt sinken auch der Wasserstoffanteil im Produktgas und damit der Wirkungsgrad der Gaserzeugung. Trotzdem wird noch in nahezu allen Laststufen ein Wirkungsgrad von über 80 % erreicht.

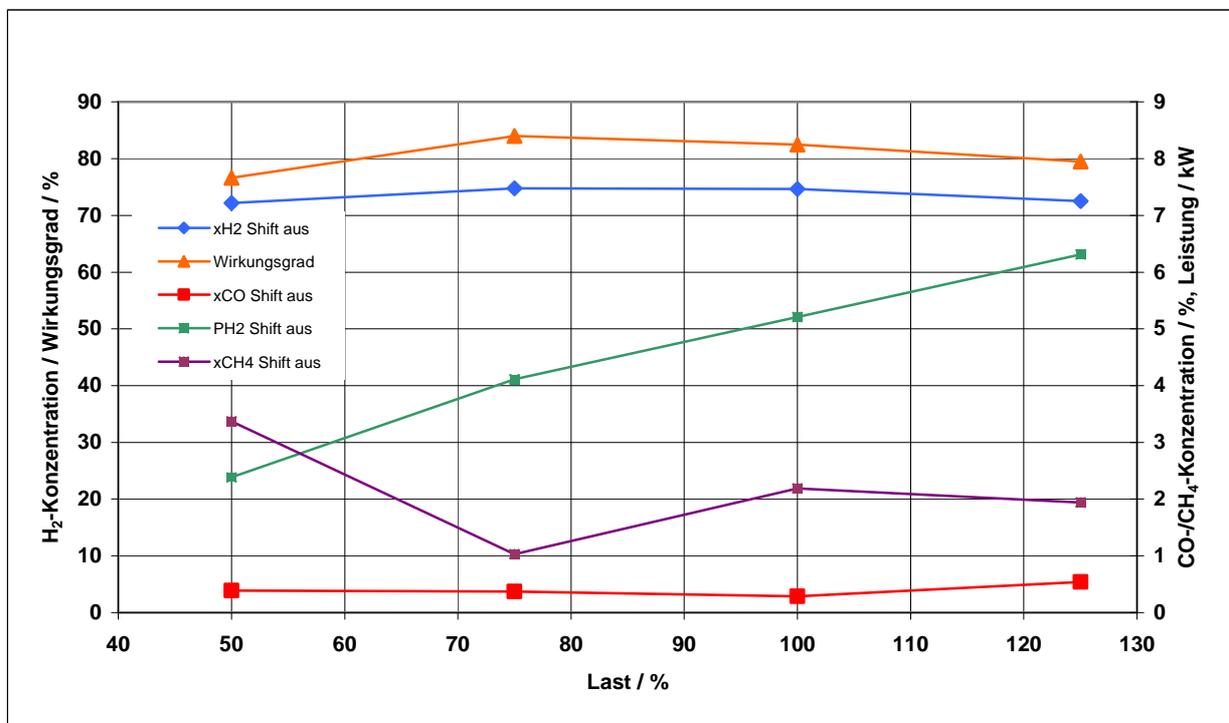


Abbildung 19: Eckdaten des Biogasreformers beim Einsatz von angereichertem Biogas. Der Systembrenner wurde mit Anodenoffgas betrieben.

Vermessung mit Gas 3

Im Gegensatz zu Gas 2 beträgt bei dieser Gasqualität der Kohlendioxidanteil 40 Mol%. Die Produktgasqualität und die Reformier- und Shiftreaktion werden dadurch in stärkerem Maße nachteilig beeinflusst. Das ist an dem deutlich geringeren Wasserstoffgehalt von nur noch etwa 66 Mol% zu sehen. Parallel dazu sinkt auch die Flammentemperatur des Brenners und die Reformierung findet bei etwas niedrigeren Temperaturen statt. Mit der niedrigeren Reformiertemperatur sinkt auch der Umsatzgrad des Methans mit der Folge, dass der Restmethangehalt im Produktgas auf 3 bis 4 Mol% ansteigt. Nur durch die gute Wärmeintegration lässt sich hier noch ein vergleichsweise guter Wirkungsgrad von 77 % bei Nennlast erreichen.

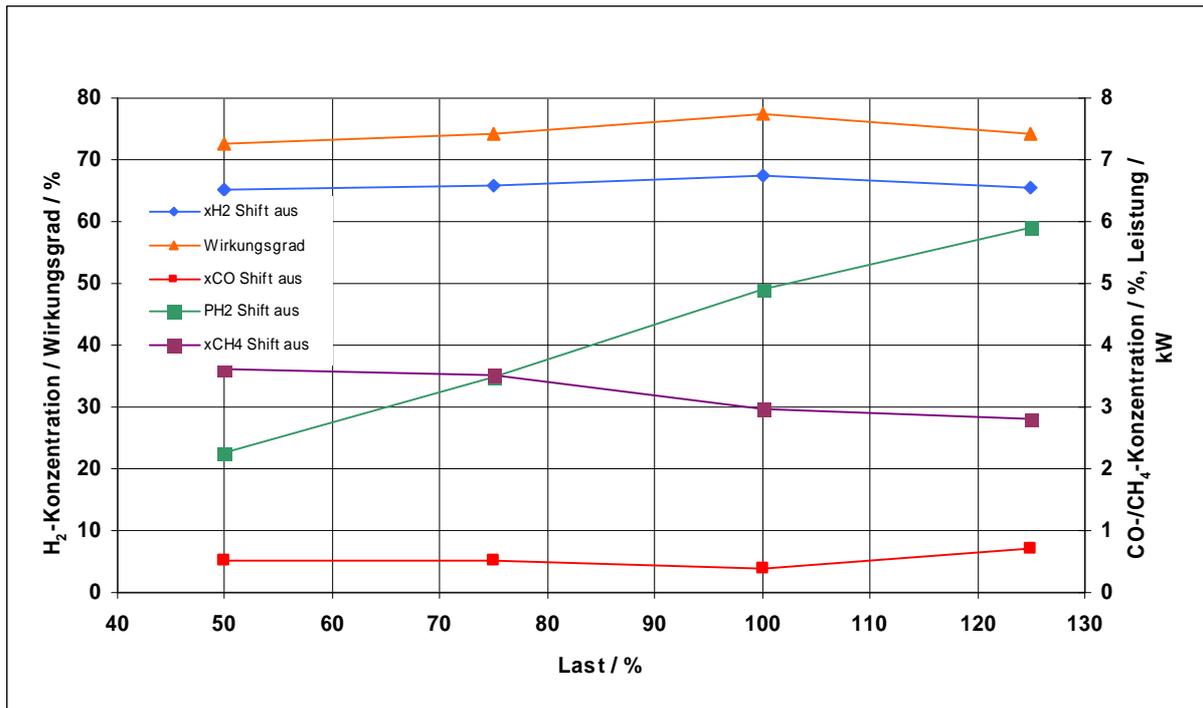


Abbildung 20: Eckdaten des Biogasreformers beim Einsatz von schwach angereichertem Biogas zur Reformierung. Systembrenner wurde mit Anodenoffgas betrieben

Vermessung mit Gas 4

Die Biogasmischung mit der Bezeichnung Gas 4 enthält 55 Mol% CH₄, 33,5 Mol% CO₂, 1,5 Mol% O₂ und 10 Mol% N₂. Der Ballastgasanteil ist mit 43,5 Mol% sogar noch etwas höher als bei Gas 3.

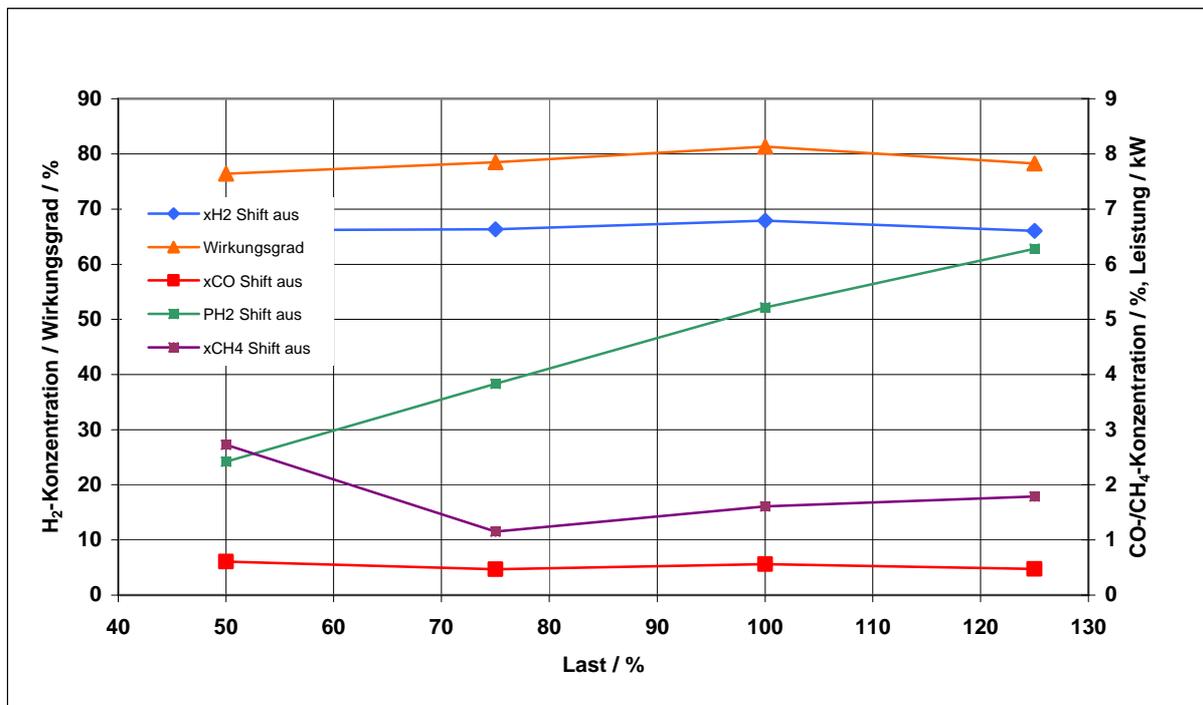


Abbildung 21: Eckdaten des Biogasreformers beim Einsatz von Biogas mit 1,5 % O₂. Der Systembrenner wurde mit Anodenoffgas betrieben.

Trotzdem werden hier eine bessere Gasqualität und ein höherer Wirkungsgrad erreicht. Der Grund dafür ist die etwas höhere Reformierungstemperatur die sich aufgrund des Sauerstoffgehaltes ergibt. Durch die zusätzliche, im Reformierreaktor stattfindende partielle Oxidation eines Teils des Eduktgases steigt die Temperatur im Reformierreaktor und damit der Umsatz des eingesetzten Biogases. Der Restmethangehalt sinkt signifikant auf unter zwei Molprozent. Der Wirkungsgrad ist trotz der schlechten Eduktgaszusammensetzung mit 80 % sehr gut.

Durch die Reformierung dieser Biogaszusammensetzung kann ein anderes Problem auftreten. Durch den sehr hohen Stickstoffanteil von 10 Mol% ist bei diesem Gas die Gefahr der Ammoniakbildung (NH_3) gegeben. Aus dem gebildeten Wasserstoff und dem im Biogas durch die Luftzugabe in der biologischen Entschwefelungsstufe vorhandenen Stickstoff wird als Nebenreaktion zur Reformierung NH_3 im ppm-Bereich synthetisiert, das in der Brennstoffzelle als Katalysatorgift wirkt. Die aufgrund der Ammoniakvergiftung stattfindende Degradation der Brennstoffzelle ist (laut Literatur) nicht reversibel, da das Ammoniak sich nicht mehr vollständig aus der Membran entfernen lässt. Näheres zu der Ammoniakbildung folgt in dem Kapitel zur Schadgastoleranz von HT-PEM-Membranen.

Vermessung mit Gas 5

Die Biogasmischung mit der Bezeichnung Gas 5 enthält 57,5 Mol% CH_4 , 39 Mol% CO_2 , 0,5 Mol% O_2 und 3 Mol% N_2 . Der Ballastgasanteil liegt mit 42,5 Mol% etwa im Bereich von Gas 4, allerdings ist der Restsauerstoffgehalt etwas niedriger. Im Kurvenverlauf des Restmethangehalts schlägt sich das umgehend nieder, da durch den geringeren O_2 -Anteil die Reformertemperatur weniger stark ansteigt und damit weniger des zugeführten Methans umgesetzt wird. Gleichwohl wird hier noch ein Wirkungsgrad zwischen 75 und 80 % erreicht. Die Ammoniakproblematik tritt hier etwas in den Hintergrund, da der Stickstoffgehalt mit 3 Mol% zu gering ist, um nennenswerte Mengen NH_3 zu bilden.

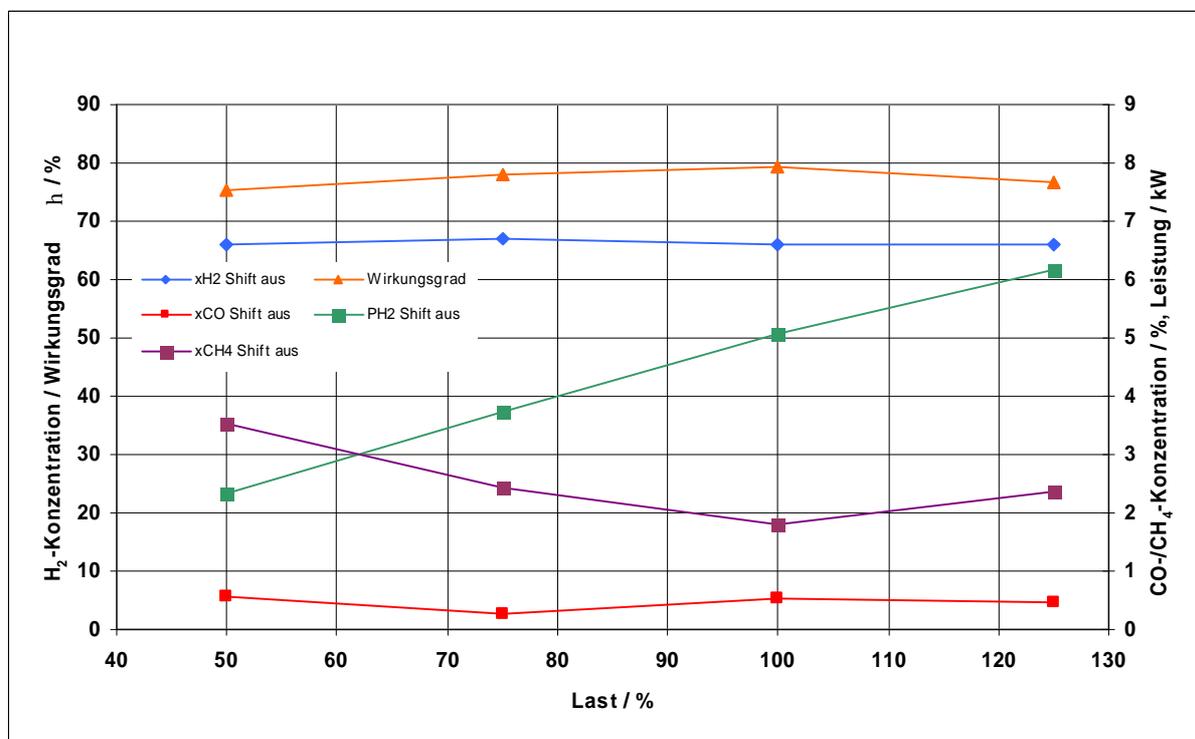


Abbildung 22: Eckdaten des Biogasreformers beim Einsatz von Biogas mit 0,5 % O_2 zur Reformierung. Systembrenner wurde mit Anodenoffgas betrieben.

Zum Vergleich der wichtigsten Eckdaten des Biogasreformersystems bei Nennlast dient das nachfolgende Diagramm.

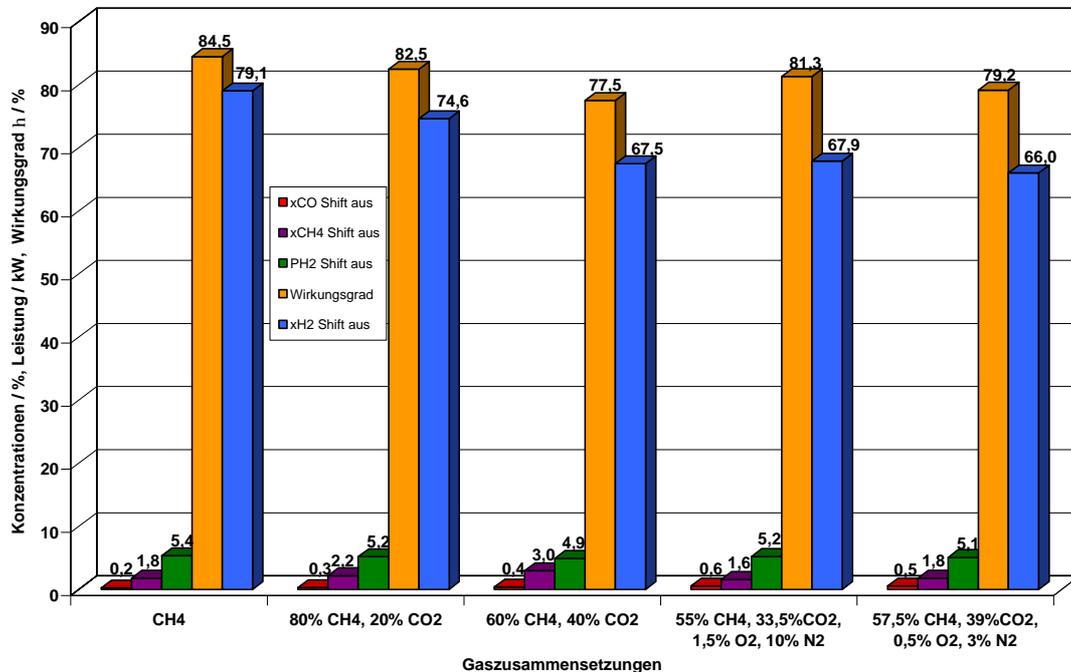


Abbildung 23: Eckdaten des Reformers bei Nennlast und verschiedenen Gasqualitäten. Der Systembrenner wurde mit Anodenoffgas betrieben.

Startup des Biogasreformersystems mit Gas 4

In dem nachfolgenden Diagramm ist exemplarisch eine Startup-Prozedur des Reformersystems mit Biogas der Zusammensetzung Gas 4 dargestellt. Während der Anfahrphase wird das System über den Systembrenner aufgeheizt. Dazu wurde der Brenner mit einer synthetischen Gasmischung, entsprechend der Zusammensetzung von Gas 4, versorgt. Die Verbrennungsluft wurde dem Systembrenner über einen extern angeordneten Wärmeübertrager zugeführt, in dem das Rauchgas seine Wärme an die im Gegenstrom geführte Brennerluft überträgt. Mit fortschreitender Anfahrzeit konnte dadurch die Brennerluft auf eine immer höhere Temperatur vorgewärmt werden. Zu Beginn der Startup-Phase, bei noch kaltem Wärmeübertrager, wird dem Systembrenner die Luft mit Umgebungstemperatur zugeführt. Bei voll durchgewärmtem System im Nennlastbetriebspunkt wird dann eine maximale Brennerlufttemperatur von 145 °C erreicht, im 125 %-Lastpunkt sogar 160 °C. Das eingestellte Lambda des Brenners betrug in jedem Lastpunkt $\lambda = 1,1$. Der limitierende Faktor für den Start der Reformierung ist die Temperatur in der Shiftstufe. Erst wenn in der Mitte der Shiftkatalysatorschüttung eine Temperatur von 250 °C erreicht wird kann die Reformierung gestartet werden. Bei niedrigerer Temperatur besteht die Gefahr, dass die Temperatur der Katalysatorschüttung schnell absinkt und die Shiftreaktion zum Erliegen kommt.

Nach Erreichen der Shifttemperatur von 250 °C wird die Reformierung mit 50 % der Nennlast gestartet. Ein Start der Reformierung mit Nennlast ist nicht möglich, da das System noch nicht voll durchgewärmt ist. Zu diesem Zeitpunkt des Betriebs würde eine Dosierung der Edukte für Nennlast zu starken Temperatureinbrüchen in den Reaktionsstufen und den Wärmeübertragern führen, so dass nur durch eine sehr hohe Brennerleistung ein stabiler Betriebszustand erreicht werden könnte. Dadurch wird das Konstruktionsmaterial des Reformierreaktors allerdings zu stark beansprucht. Direkt im Anschluss an den Start der Reformierung wird der Brennerbetrieb von Biogas auf feuchtes Anodenoffgas umgestellt. Das synthetische Anodenoffgas wird auf Basis der trockenen Gaszusammensetzung (gemessen hinter der NT-Shiftstufe) und einer angenommenen FU der Brennstoffzelle von 0,8 berechnet. Die Befeuchtung des synthetisch bereitgestellten AOG erfolgt durch die Verdampfung von VE-Wasser. Die Wassermenge berechnet sich aus der nicht für die Reformierungs- und Shiftreaktion benötigten VE-Wassermenge.

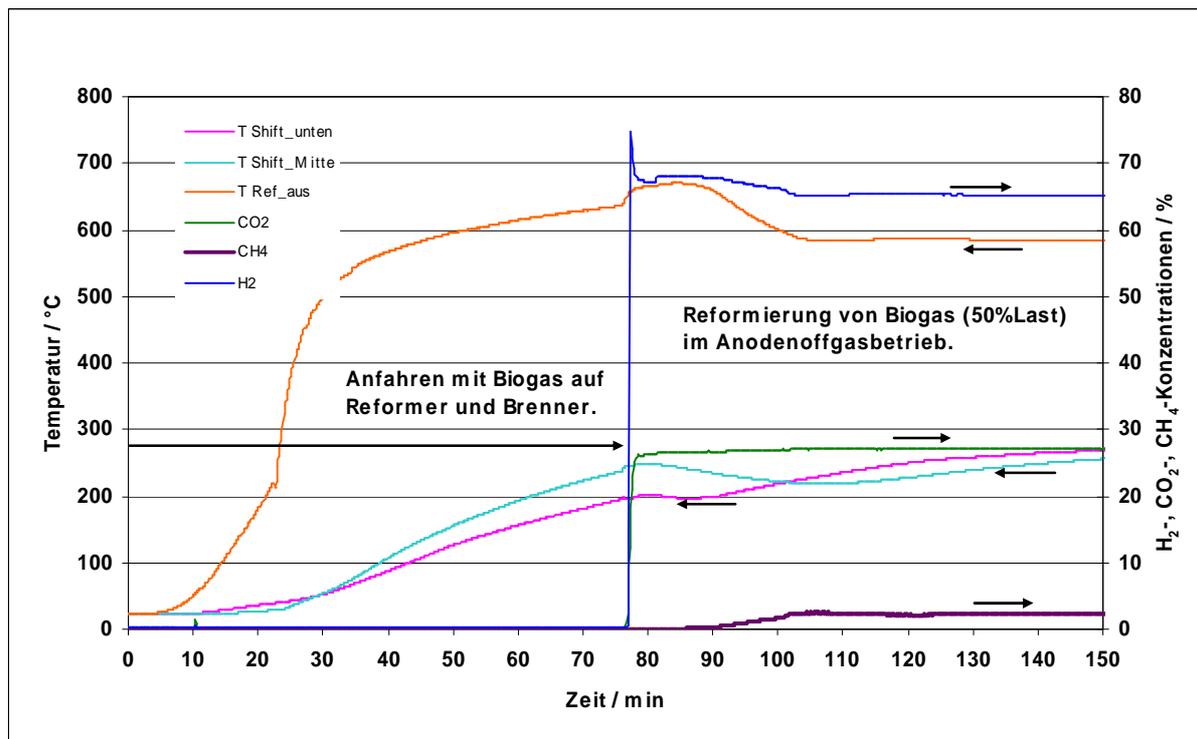


Abbildung 24: Anfahren des Reformers bei 50 %-Last mit Gas 4. Nach dem Start der Reformierung wird der Systembrenner mit feuchtem AOG betrieben.

Um das Konstruktionsmaterial des Reformierreaktors während der Testphase im Labor nicht zu stark zu belasten wurde in dem hier gezeigten Beispiel eine langsame Aufheizung des Systems gewählt. Praktisch können Startzeiten des Systems von Raumtemperatur bis zum Start der Reformierung im 50 % Lastpunkt von 45 bis 60 Minuten (je nach Gasqualität) realisiert werden.

Lastwechselverhalten des Biogasreformersystems mit Gas 4

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Lastwechselverhalten des Biogas-Reformersystems untersucht. Exemplarisch zeigt Abbildung 25 einen Startup des Systems von Raumtemperatur auf Betriebstemperatur, den sich anschließenden Start der Reformierung bei 50 % Last und, nach weiteren etwa 100 min, mehrere Lastwechsel zwischen 30 % und 125 % der Nennlast. Aufgrund der längeren Verweilzeit des Biogases im Reformersystem während der Laststufen 30 und 50 % enthält das Reformatgas etwas höhere Wasserstoff- und sehr niedrige Kohlenmonoxid-Konzentrationen. In der Regel erreicht das System mit etwa 0,5 % CO im Reformatgas sehr gute Zusammensetzungen des Reformatgases, die sich im Betrieb mit einer HT-PEM Brennstoffzelle nicht negativ bemerkbar machen dürften. Insgesamt verhält sich das System auch unter schlagartig durchgeführten Laständerungen sehr gutmütig, d.h. es kommt nicht zu starken Temperatur oder Konzentrationsschwankungen im Produktgas.

In Abhängigkeit von der Laststufe ändern sich die Rauchgasmenge und der Volumenstrom der zugeführten Brennerluft stark. In der Folge arbeitet der Plattenwärmeübertrager zur Brennerluftvorwärmung in den niedrigen Laststufen nicht mehr so effektiv. In der 30 %-Laststufe wird daher nur noch eine Vorwärmtemperatur der Brennerluft von etwa 85 °C erreicht. Im Nennlastbetrieb liegt diese Temperatur bei etwa 145 °C und bei 125 % der Nennlast bei knapp 160 °C.

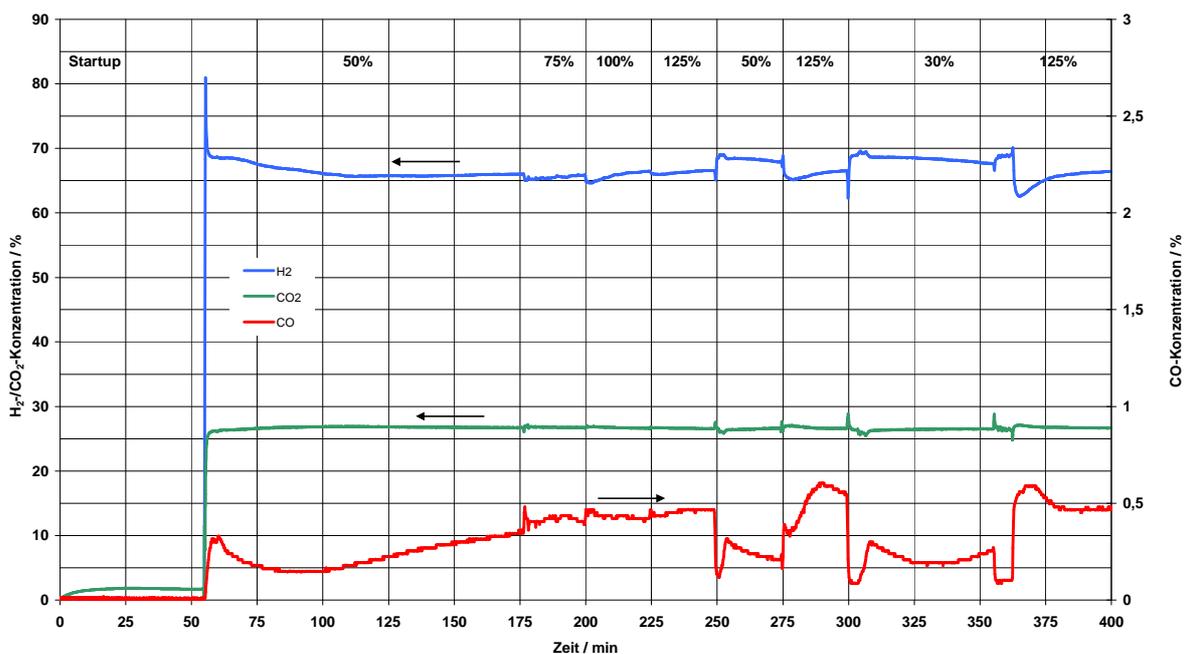


Abbildung 25: Anfahrvorgang und Lastwechselverhalten des Reformersystems mit Gas 4. Lastwechsel zwischen 50 und 125 % Nennlast. Brenner im AOG-Betrieb.

Entscheidend für die Auswahl einiger Systemkomponenten ist auch der Druckverlust des Systems beim Betrieb des Reformers mit Biogas. Insbesondere die elektrische Leistungsaufnahme von Membranpumpen bestimmt die notwendige Gesamtleistung für die Peripheriekomponenten. Wie das nachfolgende Diagramm in Abbildung 26 zeigt, ist der Druckverlust des Systems mit 35 mbar bei 50 % Last und etwa 58 mbar bei Nennlast aber durchaus moderat.

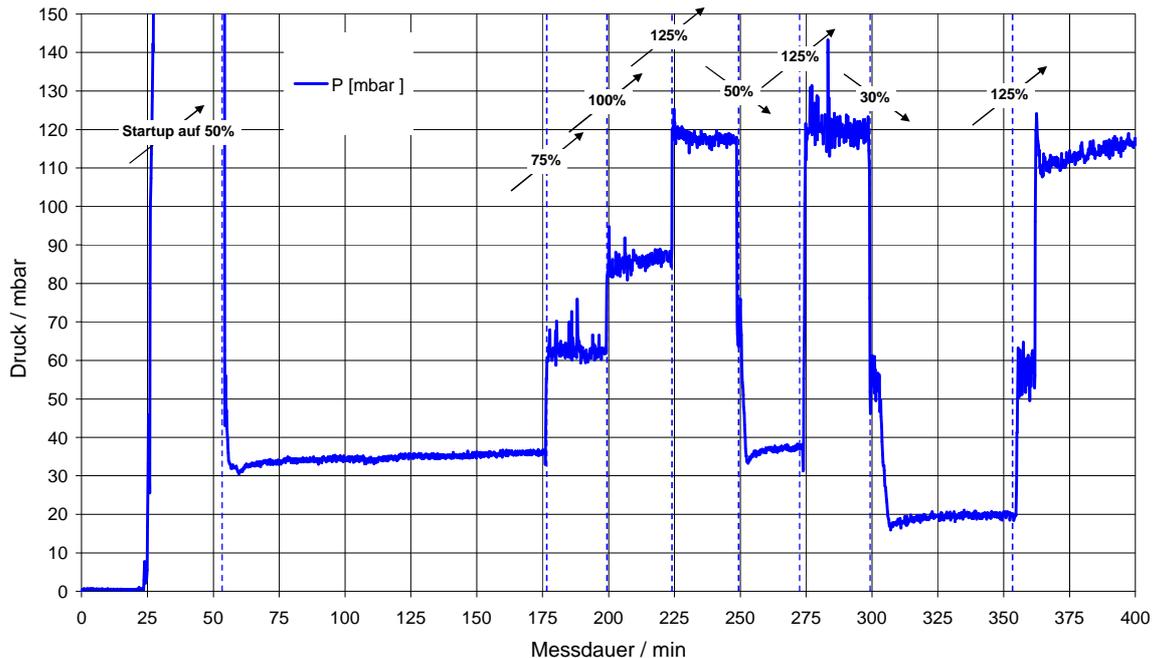


Abbildung 26: Druck beim Lastwechselverhalten des Reformersystems mit Gas 4.
Lastwechsel zwischen 50 und 125 % Nennlast. Brenner im AOG-Betrieb

Dabei ist anzumerken, dass die hier gezeigten Druckverluste für den Betrieb mit Biogas 4 aufgezeichnet wurden. Der Ballastgasanteil des zugeführten Biogases beträgt in diesem Fall 45 %. Für aufbereitetes Biogas des Gastyps 2 oder 3, oder Biomethan liegt der Druckverlust etwas niedriger.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine Optimierung der peripheren Baugruppen, im Besonderen der beiden externen Wärmeübertrager „Prozesswasserverdampfer“ und „Brennerluftvorwärmer“, noch deutliches Potenzial aufweisen. Dies zeigte sich unter anderem bei Modulation der Last und der deutlich unter der Zellkühlkreislaufumtemperatur liegenden Prozesswasservorwärmung in dem thermoölbetriebenen Verdampfer.

Abschließend ist in Abbildung 27 eine Vermessung unter Nennlast, also $5 \text{ kW}_{\text{H}_2}$, und den beiden stickstoffhaltigen Biogasqualitäten Gas 4 und Gas 5 dargestellt. Aufgetragen ist die Produktgaszusammensetzung hinter dem Shiftreaktor. Konform den vorgestellten NH_3 -Messungen am Kinetikteststand für Reformerkatalysatoren wurde nun die Ammoniakkonzentration, allerdings hinter dem Shiftreaktor, im feuchten Reformatgas gemessen. Die Ammoniakanalytik zeigte unabhängig von der Gasqualität im Mittel eine Ammoniakkonzentration von ca. 2,5 ppm an.

Nach Beendigung der Messung stellte sich diese als eine konstante Nullpunktabweichung des Messgerätes heraus, was auch die Unabhängigkeit der gemessenen Konzentration von dem Stickstoffanteil des Biogases erklärt. Ferner sind die Ergebnisse konsistent zu den für den verwendeten Platinkatalysator generierten Ergebnissen des Kinetikteststandes bei ca. $650 \text{ }^\circ\text{C}$ Reformiertemperatur (siehe Abbildung 12).

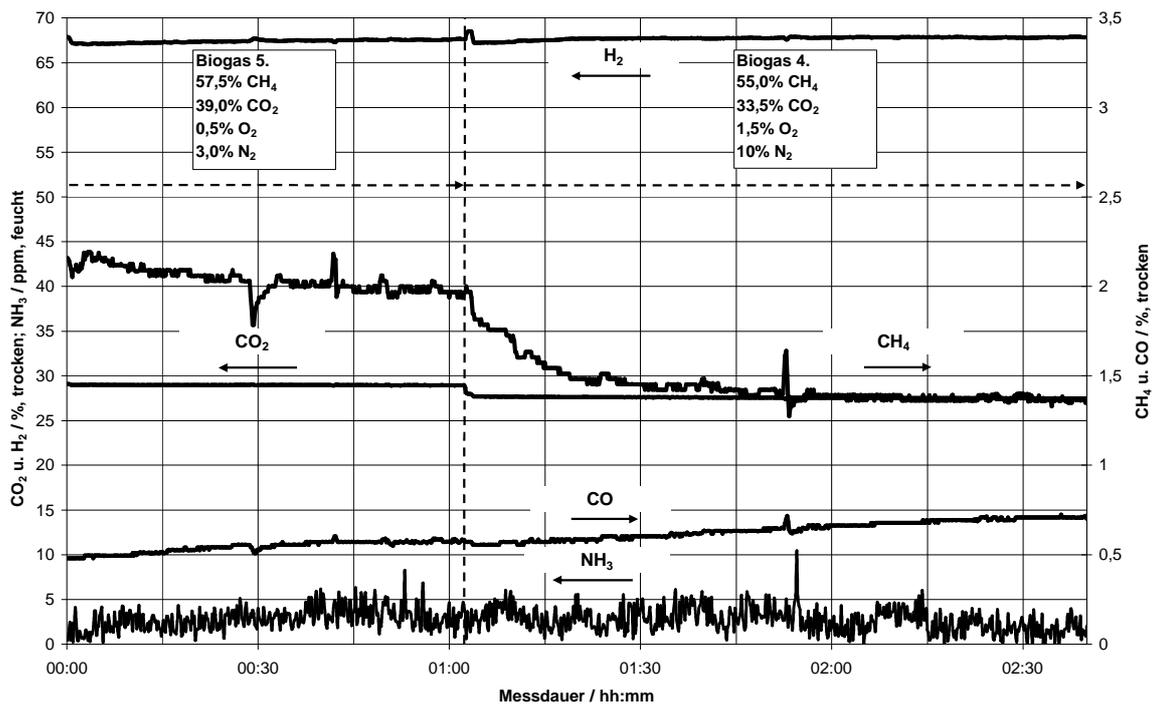


Abbildung 27: NH₃-Konzentration bei der Reformierung von Gas 4 und Gas 5 bei Nennlast

Die Messergebnisse stützen die Vermutung, dass die geeignete Wahl des Reformerkatalysators bei der Reformierung stickstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe die Problematik der Ammoniakentstehung deutlich verringern kann.

3.3 Ermittlung der Grenzwerte anodischer Schadstoffe mit einer HT-PEM Einzelzelle

Der in Abbildung 28 gezeigte Versuchsstand zur Ermittlung der Schadgastoleranz von HT-PEM Brennstoffzellen kann sowohl mit synthetischen wie auch mit realen Reformatgasen betrieben werden. Der Teststand ist dauerversuchstauglich, so dass auch Langzeitmessungen mit geringen Schadgaskonzentrationen möglich sind. Die Schadgase können anoden- oder kathodenseitig aufgegeben werden. Neben einer gezielten Befeuchtung der Gase (Reformat und/oder Kathodenluft) können auch Untersuchungen mit synthetischer Luft durchgeführt werden. Die genaue Temperierung der zu vermessenden PEM-Zellen kann, je nach Art der Zellkonstruktion, über Thermoöl, Wasser, elektrische Heizer oder Warmluft erfolgen. Zur Aufnahme von U-I-Kennlinien verfügt der Teststand über eine Stromsenke bis 100 Ampere.

Auf diesem Teststand wurden die ersten Versuche mit einer am ZBT verfügbaren Einzelzelle für die Charakterisierung von HT-PEM-MEA's durchgeführt. Diese Versuche waren leider nicht erfolgreich, so dass auf eine andere Einzelzelle zurückgegriffen werden musste.

Von der Firma elcomax GmbH (Mitglied im Projektbegleitenden Ausschuss) wurde dem ZBT eine Einzelzelle und eine Reihe von HT-Membran-Elektrodeneinheiten zur Verfügung gestellt. Da die Abmessungen der MEA's und die Einzelzelle exakt aufeinander abgestimmt waren, gab es hierbei keine Probleme bei der Versuchsdurchführung. Die MEA's mit einer aktiven Fläche von 50 cm² wurden in die Einzelzelle eingespannt und im Kreuzstrom betrieben. Um die angestrebte Betriebstemperatur zu erreichen wurden die Endplatten des Einzellers elektrisch beheizt. Eine weitere Isolierung der Einzelzelle war nicht nötig.



Abbildung 28: ZBT Einzellerteststand

Der fertig montierte Einzeller und die MEA mit der aktiven Katalysatorfläche / Gasdiffusionslayer sind in Abbildung 29 zu sehen.

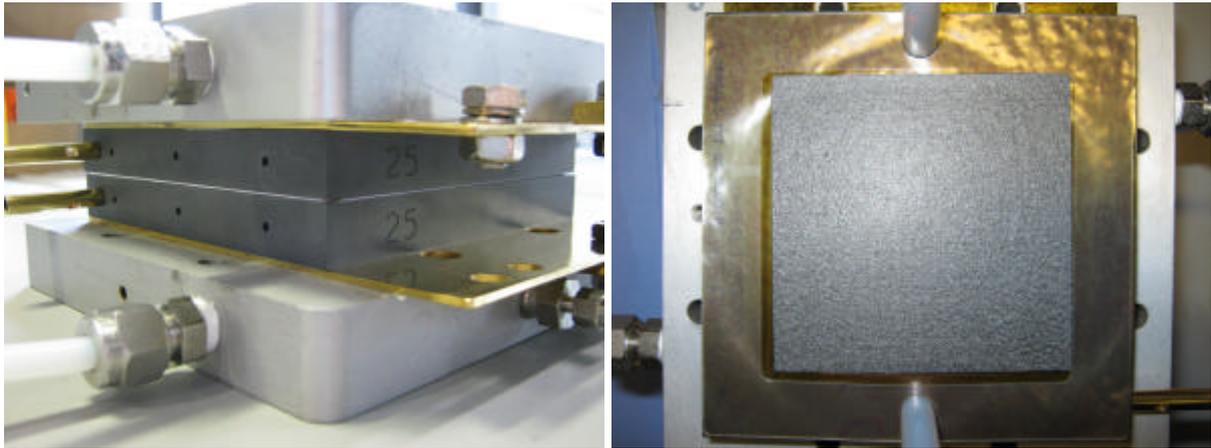


Abbildung 29: Elcomax Einzeller / links montiert / rechts Blick auf die MEA

Abbildung 30 zeigt die U-I-Kennlinie und die anoden- und kathodenseitigen Eingangsdrücke des elcomax-Einzellers im reinen Wasserstoffbetrieb. In dem dargestellten Beispiel wurden Stöchiometrien von 1,25 auf der Anode und 2,00 auf der Kathode bei einer Zelltemperatur von 170°C eingehalten.

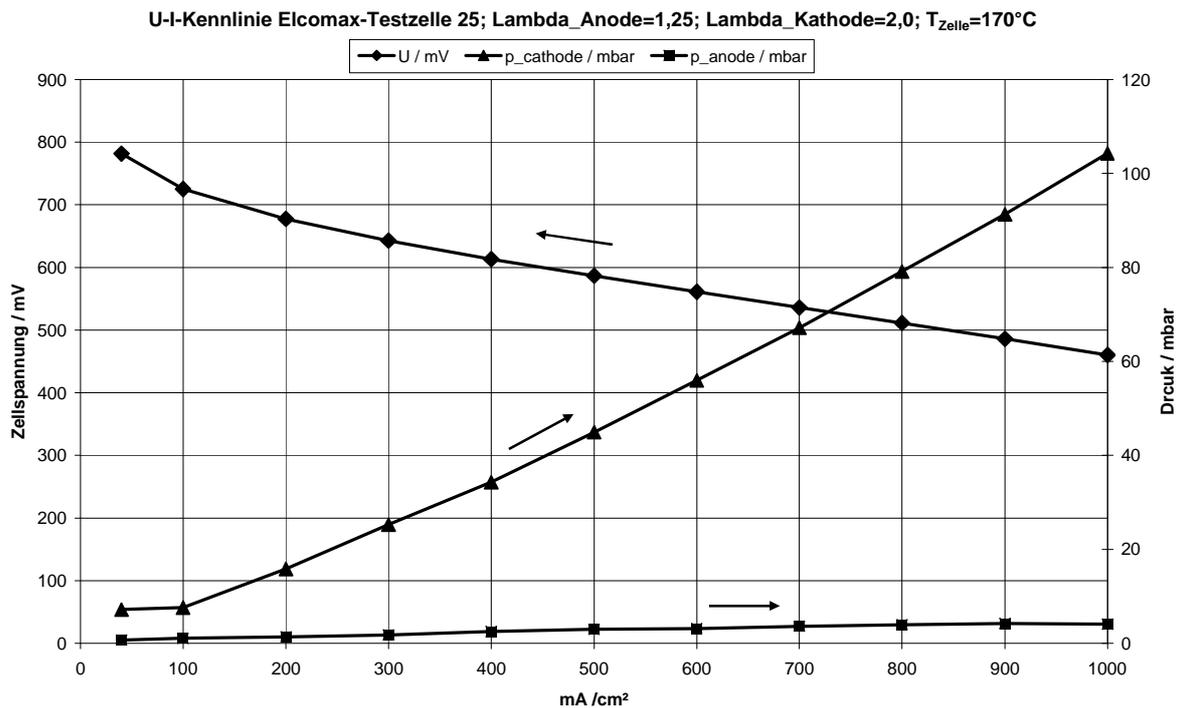


Abbildung 30: U-I-Kennlinie einer von der Firma elcomax GmbH zur Verfügung gestellten Testmembran.

Vor den eigentlichen Schadgasuntersuchungen wurden die neuen MEA's eine hinreichend lange Zeit mit reinem Wasserstoff also ohne Schadgas betrieben, um Einfahrphänomene auszuschließen und somit eine nahezu lineare Degradation (ideal) über der Zeit abbilden zu können.

Die zu untersuchenden Schadgase standen als Mischgase / zertifizierte Prüfgase zur Verfügung und wurden ebenfalls mittels Massendurchflussmesser dosiert. Durch die Verwendung eines zweiten Massendurchflussmessers, welcher reinen Wasserstoff dosiert, konnten somit die gewünschten Schadgaskonzentrationen eingestellt werden.

Toleranz gegenüber dem Schadgas H_2S

Bei der Beaufschlagung einer HT-PEM-Testmembran mit H_2S -haltigen Wasserstoff (siehe Abbildung 31 nach etwa 340 h) kam es unmittelbar zu einem starken Spannungsabfall von 15 mV. Das entspricht etwa 2,5 % der Anfangsspannung. Trotz der fortdauernden Exposition mit Schwefelwasserstoff bleibt der Spannungsabfall nahezu konstant. Nach Beendigung der Exposition (nach etwa 70 h) zeigt sich, dass der Spannungsabfall aufgrund der H_2S -Exposition vollständig reversibel ist. Eine dauerhafte Schädigung der Membran kann demnach, unter diesen Betriebsbedingungen, nahezu ausgeschlossen werden. Um diesbezüglich eine verlässliche Aussage treffen zu können sind aber umfangreiche Langzeittests unter allen möglichen Betriebsbedingungen notwendig. Dazu müssen unter der Beaufschlagung der Zelle mit allen gängigen Reformatgasqualitäten (autothermes Reformat, Dampfformat und POX) bei Verwendung verschiedener Ausgangsenergieträger (z.B. Erdgase, Biogase und LPG), Zelltemperaturen, Zellbelastungen variiert und verschiedene H_2S -Konzentrationen zugemischt werden. Ferner sind Einflüsse verschiedener Membranen unterschiedlicher Anbieter sowie die unterschiedlichen Katalysatorbeschichtungen/-beladungen mit in die Untersuchungen einzubeziehen.

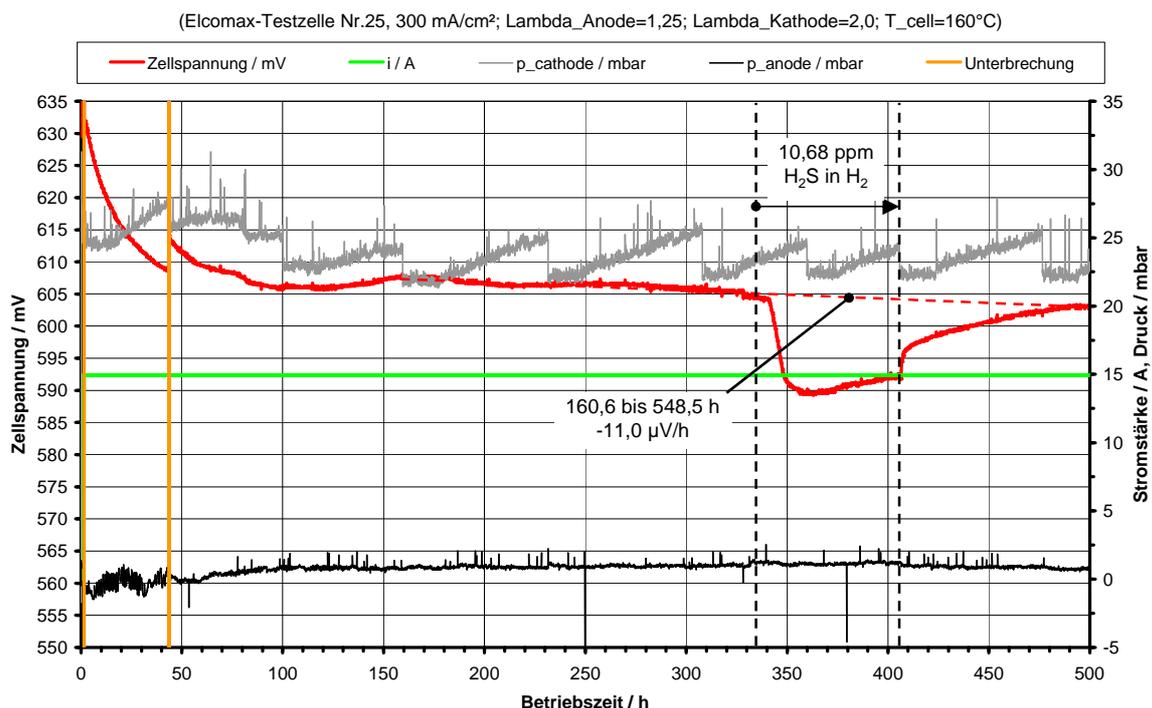


Abbildung 31: Beaufschlagung einer Testmembran der Firma elcomax GmbH mit einer Konzentration von 10,68 ppm H_2S in Wasserstoff.

Toleranz gegenüber dem Schadgas NH_3

Wird die Testmembran mit 10 ppm NH_3 in Wasserstoff beaufschlagt (siehe Abbildung 32), erfolgt ein unmittelbarer, langsamer Spannungsabfall von ca. 0,12 mV/h. Im Gegensatz zur Exposition mit H_2S ist der Spannungsabfall unter Ammoniak fortschreitend, so dass es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Zellspannung kommt. Nach Beendigung der Exposition mit NH_3 ist der Spannungsverlust nicht reversibel und scheint (leicht abgeschwächt) fort zu schreiten. Das bestätigt die in der Literatur bereits erwähnte Tatsache, dass sich Ammoniak dauerhaft in der Membran löst und einlagert und dadurch den Wasserstoffionentransport durch die Membran behindert. Ein nach geschalteter Betrieb mit reinem, NH_3 -freiem Wasserstoffgas ist nicht in der Lage das in die Membran eingelagerte Ammoniak wieder zu entfernen. Damit bleibt die Schädigung der Membran dauerhaft bestehen. Als Konsequenz muss entweder die Bildung von Ammoniak während der Reformierung verhindert werden, oder es muss eine Reinigungsstufe vor die PEM-Brennstoffzelle geschaltet werden, die das Ammoniak aus dem Reformatgasstrom entfernt.

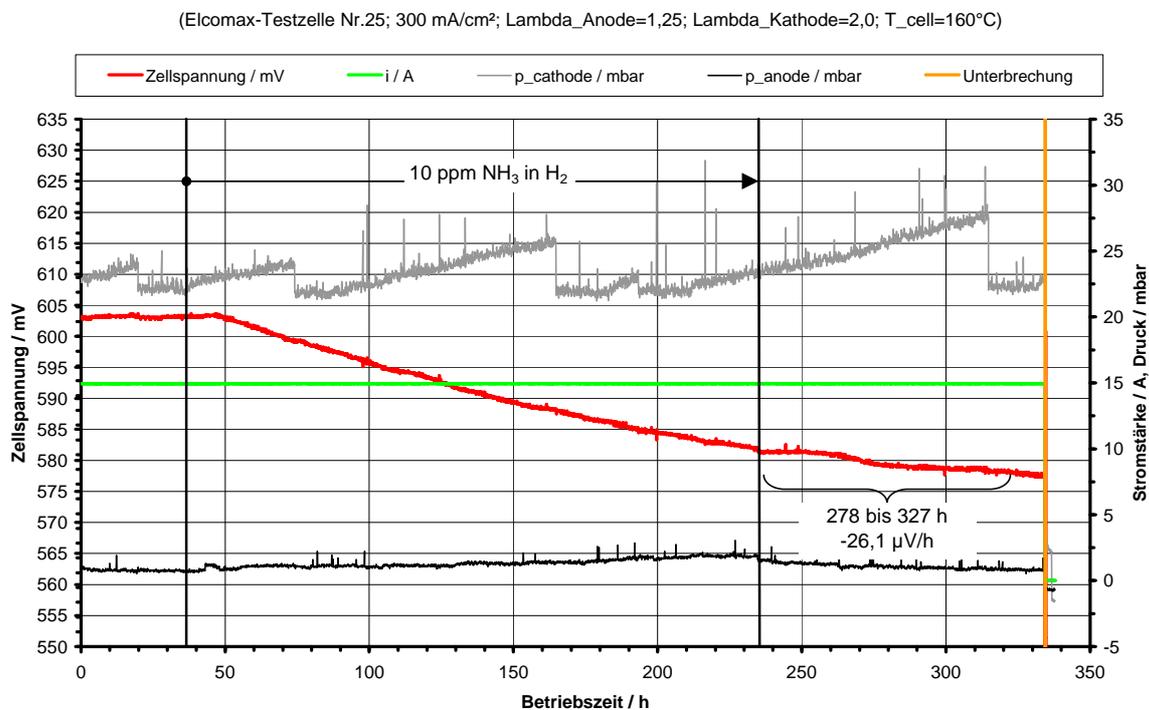


Abbildung 32: Beaufschlagung einer Testmembran der Firma elcomax GmbH mit einer Konzentration von 10 ppm NH_3 in Wasserstoff.

Toleranz gegenüber dem Schadgas CO

Bezüglich der Toleranz der HT-PEM Brennstoffzelle gegenüber Kohlenmonoxid sind in den vergangenen Jahren umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Im Rahmen dieses Projekts wurden sowohl eigene Tests durchgeführt, wie auch Informationen von einem Mitglied des Projektbegleitenden Ausschusses hinzugezogen. Die uns von der Firma elcomax GmbH zur Verfügung gestellten MEA's können nach eigener Aussage im normalen Betrieb mit einer CO -Konzentration von bis zu 1,2 % beaufschlagt werden, ohne dass es zu signifikanten Verlust in der Stackperformance kommt. Mit diesen Membran-Elektroden-Einheiten wurden in diesem Projekt keine Messungen bzgl. der Schadgastoleranz gegenüber Kohlenmonoxid durchgeführt.

Im Rahmen von Einzellzelltests wurden am ZBT jedoch Untersuchungen an verschiedenen kommerziell erhältlichen MEA's mit bis zu 10 % Kohlenmonoxid durchgeführt.

Abbildung 33 zeigt den Zellspannungsverlauf einer BASF Celtec P1000 über der Betriebstemperatur für die konstanten Betriebsbedingungen $0,2 \text{ A/cm}^2$ und den anoden- und kathodenseitigen Stöchiometrien von 1,2 und 2,0.

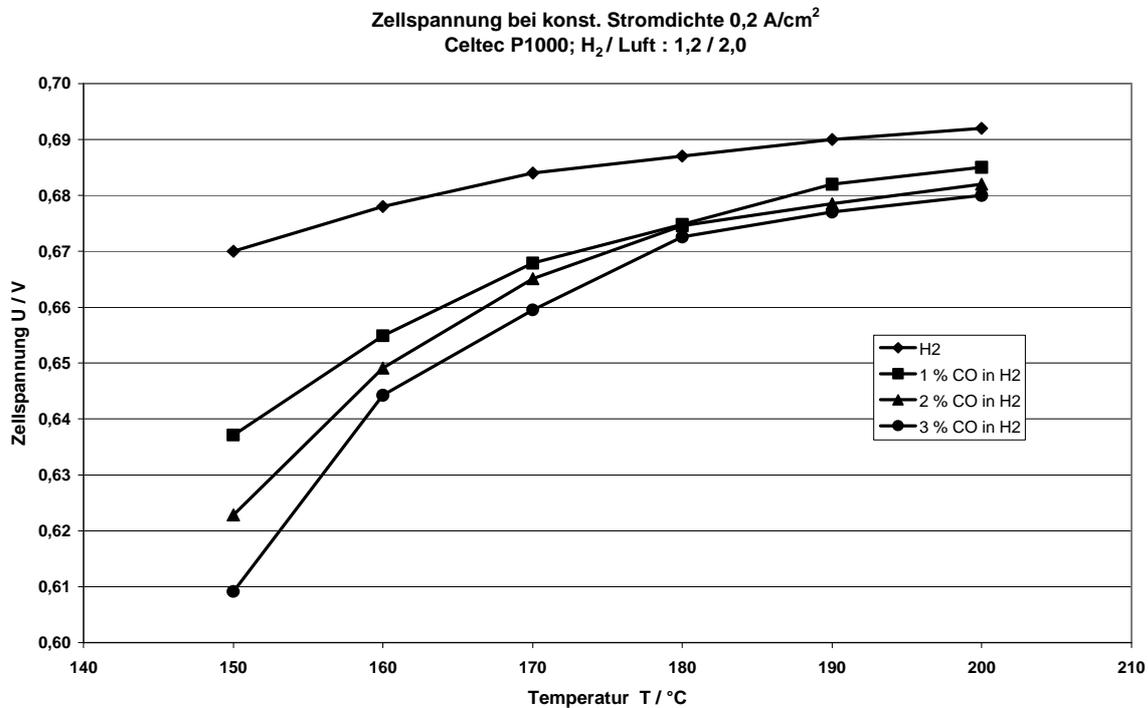


Abbildung 33: HT-PEM Zellspannung bei anodenseitiger CO-Beaufschlagung

Das Diagramm zeigt deutlich den Einfluss der CO-Konzentration auf das Spannungsniveau. Dieser Einfluss wird mit zunehmender Betriebstemperatur geringer. Aus der Differenz der Spannungskurven mit dem schadgasfreien Betrieb (reiner Wasserstoff) lässt sich der Zellspannungsverlust, wie er in Abbildung 34 dargestellt ist, berechnen. Dabei ist der durch Kohlenmonoxid bedingte Spannungsverlust reversibel und führt zu keinem bleibenden Performanceverlust.

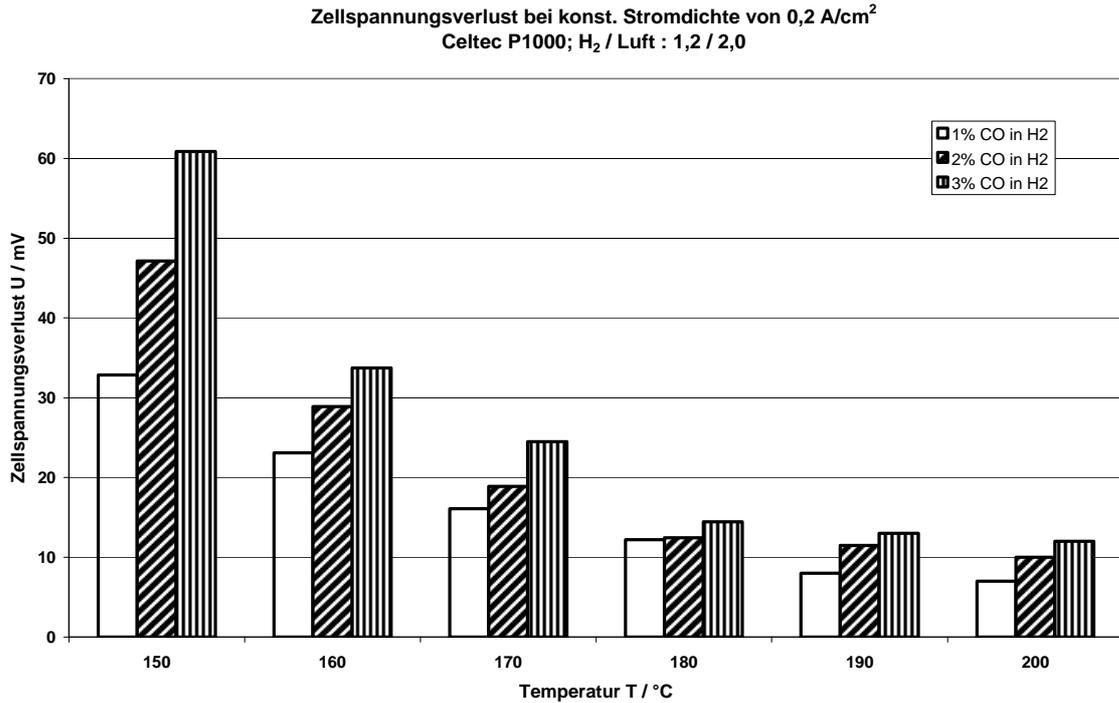


Abbildung 34: HT-PEM Zellspannungsverlust bei anodenseitiger CO-Beaufschlagung

Parallel dazu kann man den prozentualen Leistungsverlust eines mit Kohlenmonoxid beaufschlagten Stacks herleiten. Dieser ist in Abbildung 35 dargestellt..

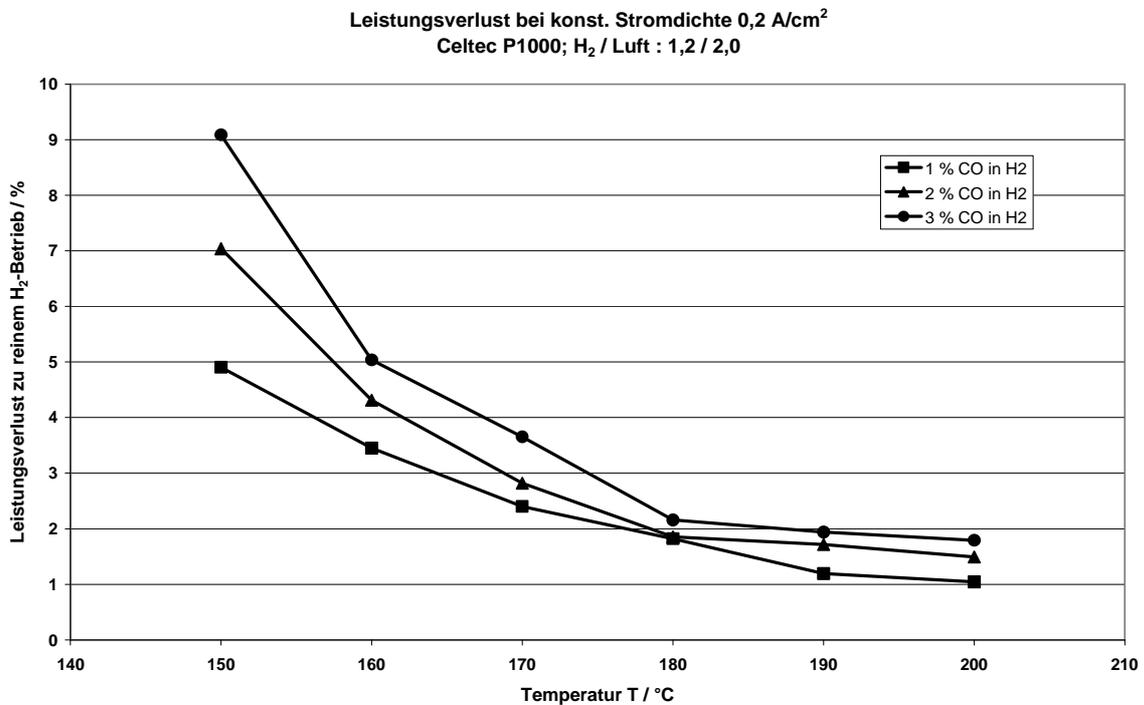


Abbildung 35: HT-PEM Leistungsverlust bei anodenseitiger CO-Beaufschlagung

Das Diagramm verdeutlicht, dass der durch Kohlenmonoxid bedingte Leistungsverlust mit steigender Betriebstemperatur deutlich reduziert wird. Dem stehen jedoch die Reglementierungen der MEA-Hersteller entgegen, die um eine forcierte thermische Degradation der MEA zu vermeiden, Betriebstemperaturen von 160-170°C empfehlen.

3.4 Aufbau HT-PEM-Brennstoffzellensystem

HT-PEM und Charakterisierungsteststand

Am ZBT wurde zunächst ein Teststand für die Charakterisierung des ZBT eigenen 2 kW_{el} HT-PEM-Stacks der Firma Sartorius Stedim Biotech GmbH eingerichtet. Der Brennstoffzellenstack ist aus 60 Einzelzellen aufgebaut und verfügt über eine Thermoölkühlung die es erlaubt, den Zellstapel während der Aufheizphase gleichmäßig zu temperieren und während des Betriebs die Reaktionswärme kontinuierlich abzuführen. Abbildung 36 zeigt den Brennstoffzellenstack und davor liegend die noch nicht montierte Leiste mit den Kontaktstiften für die Einzelspannungsüberwachung. Um Wärmeverluste und damit eine ungleichmäßige Temperierung einzelner Bereiche zu vermeiden wird der Stack komplett mit einem vorkonfektionierten Isolationsmantel der Horst GmbH isoliert.



Abbildung 36: 2 kW HT-PEM Stack von Sartorius

In Tabelle 2 sind einige Eckdaten des Herstellers zum Brennstoffzellenstack und Informationen bezüglich der optimalen Betriebsparameter und der Betriebsweise aufgeführt.

Tabelle 2: Betriebsparameter und Kenngrößen des 2 kW_{el}-Stacks (Quelle: Sartorius)

	Wert	Einheit	Bemerkungen
el. Kenngrößen			
Zellenzahl	60	Stck.	
Zellfläche	152	cm ²	
Lastpunkt	0,0 – 0,5	A/cm ²	
max. Zellspannungsdifferenz	80	mV	für Zellspannung < 0,7V
Betriebstemperatur			
Temperaturbereich	120 - 180	°C	
max. Temperaturspreizung	6	°C	
Brenngas			
Zusammensetzung	H ₂ / H ₂ -haltiges Reformatgas		schwefelfrei
Umsatz	65 - 80	%	bezogen auf H ₂
Auslassdruck	0	bar _{rel.}	
Taupunkt	< 75	°C	< Eintrittstemperatur
Oxidanz			
Zusammensetzung	Luft		
Umsatz	30-50	%	
Auslassdruck	0	bar _{rel.}	
Taupunkt	< 30°C		< Eintrittstemperatur
max. Differenzdruck	100	mbar	zwischen Anode und Kathode
Stacktemperierung			
Temperiermedium	Thermoöl Ucotherm S-15-A		Hersteller: Fragol GmbH
max. Druck Vorlauf	0,2	bar _{rel.}	
Druck Rücklauf	0	bar _{rel.}	
min. Temperatur Vorlauf	120	°C	
max. Temperatur Rücklauf	180	°C	
max. Volumenstrom	18	l/min	0,3 l/min pro Zelle
max. Heiz-/Kühlrate	5	°C/min	

Bezüglich der Toleranz gegenüber Ammoniak und H₂S liegen vom Hersteller Sartorius keine Informationen vor. Grundsätzlich wird eine Schwefelfreiheit des anodenseitigen Brenngases vorausgesetzt. In Bezug auf die maximal zulässigen Kohlenmonoxidkonzentrationen werden Konzentrationen von 0,1 Vol.-% bei 120°C und 1,2 Vol.-% bei Nenntemperatur aufgeführt.

Analog zum Biogasreformer war beabsichtigt auch den HT-PEM-Stack vor der Koppelung zu einem Gesamtsystem einzeln zu vermessen und zu charakterisieren. Das RI-Fließbild zur Vermessung des HT-PEM Stacks ist in Abbildung 41 dargestellt. Als Stromsenke diente eine luftgekühlte elektronische Last der Elektro-Automatik GmbH mit einer maximalen Dauerlast von 3 kW_{el}.

Aufgrund massiver Undichtigkeiten in den Abdichtungen des Thermoölkreislaufes und der Anoden- und Kathodenseite des Sartorius-Brennstoffzellenstacks konnte dieser für die geplante Charakterisierung und Kopplung des Gesamtsystems nicht eingesetzt werden. In Abbildung 37 ist die massive Gasundichtigkeit des 2 kW Stacks exemplarisch dargestellt. Für die Visualisierung der Leckstellen wurde der Stack nach Feststellung der massiven Undichtigkeit kurzzeitig und nur lokal begrenzt mit vollentsalztem Wasser benetzt. Die Undichtigkeit wurde nicht nur punktuell, sondern linear den Dichtungen folgend festgestellt.

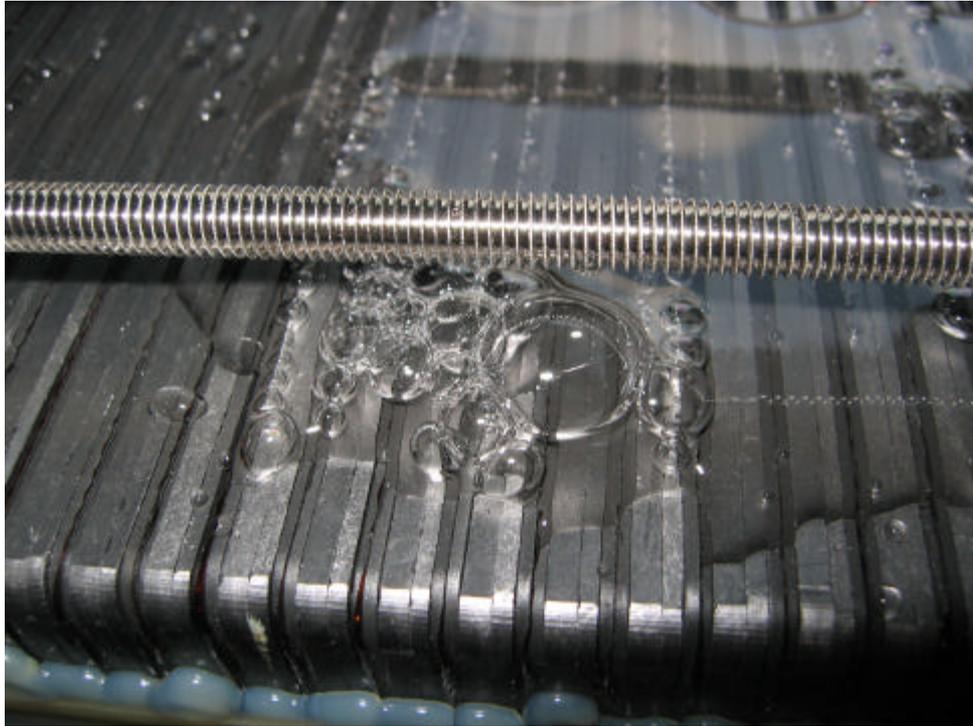


Abbildung 37: 2 kW HT-PEM Stack von Sartorius

Wie sich später herausstellte waren die vom Hersteller eingesetzten Dichtungen einerseits nicht dauerhaft resistent gegenüber dem Thermoöl und dem Phosphorsäureelektrolyten und andererseits verlor das Dichtungsmaterial bei Betriebstemperatur seine Elastizität. Dadurch konnten Thermospannungen während der Aufheizphase nicht mehr kompensiert werden und es kam zu Undichtigkeiten des Stacks. Das austretende Öl drang aufgrund seiner hohen Fließfähigkeit und der Kapillarkräfte an den Undichtigkeiten der Dichtflächen auch auf die Anoden- bzw. Kathodenseite der Membran-Elektroden-Einheiten und deaktivierte die aufgebrauchte Katalysatorschicht. Eine Reparatur durch Zerlegung, Reinigung und ggfs. Austausch beschädigter Zellen war nicht möglich, da die Herstellerfirma den Geschäftsbereich HT-PEM vor dem Start des Projekts bereits aufgegeben hatte. Mehrere Versuche die Probleme der Abdichtung im eigenen Haus zu beheben waren nicht erfolgreich. Auch Mitarbeiter der Firma elcomax GmbH, Mitglied des Projektbegleitenden Ausschusses, konnten den HT-Stack der Sartorius AG trotz mehrfacher Bemühungen nicht reparieren. Die Schädigung der MEAs durch das ausgetretene Thermoöl waren zu stark.

Folglich musste ein Ersatzstack für den weiteren Projektverlauf gefunden werden. Das gestaltete sich deshalb schwierig, da die (flüssigkeitsgekühlte) HT-PEM-Brennstoffzelle sich noch in der Entwicklung befindet und es kaum Firmen bzw. Forschungsinstitute gibt, die einen funktionsfähigen Stack zur Verfügung stellen können. Damit das Projekt weiter geführt werden konnte wurde dem ZBT von der Universität Duisburg Essen, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (Energietechnik) ein HT-PEM-Stack der Firma elcomax GmbH zur Verfügung gestellt. Ein Foto des Stacks mit zum Teil entfernter Isolation ist in Abbildung 38 zu sehen. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten wird der Stack in Betrieb vollständig isoliert. Anders als der zuvor vorgestellte 2 kW Sartorius Stack der noch über eine extern aufgesetzten Verteiler für das Thermoöl verfügt (Bipolarplatten werden nur parallel durchströmt) ist der 1 kW Stack der elcomax GmbH bereits mit einer internen Verteilung des Thermoöls ausgestattet (Verteilung erfolgt senkrecht durch die Bipolarplatten).

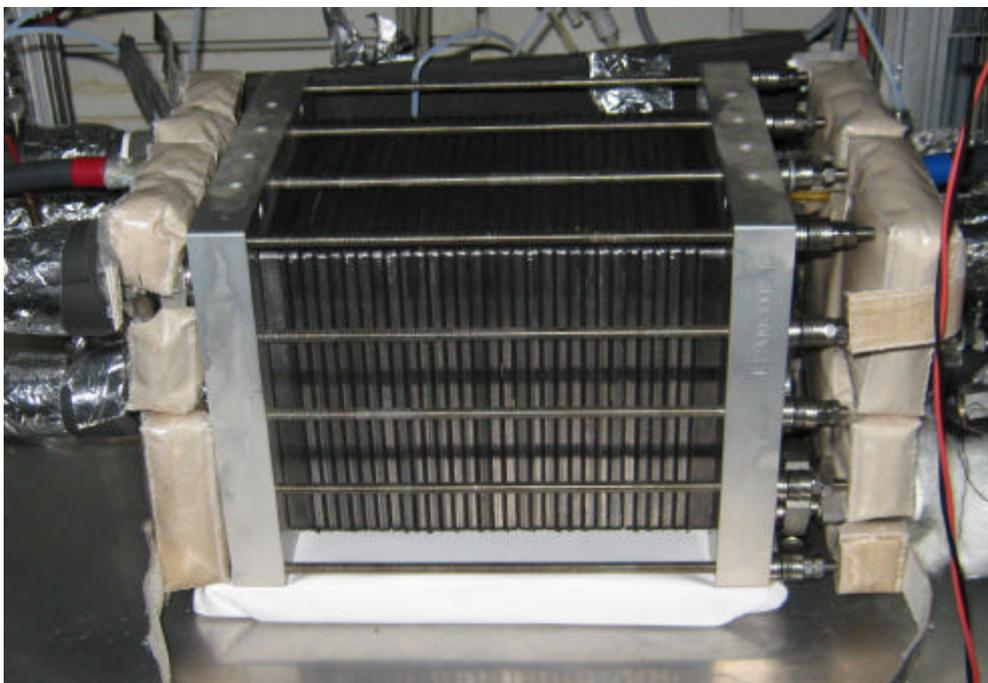


Abbildung 38: 1 kW HT-PEM Stack der elcomax GmbH

Folgend sind in Tabelle 3 sind die wichtigsten Eckdaten des Stacks der elcomax GmbH aufgeführt.

Tabelle 3: Betriebsparameter und Kenngrößen des 1 kW_{el}-Stacks (Quelle: elcomax GmbH)

	Wert	Einheit	Bemerkungen
el. Kenngrößen			
Zellenzahl	30	Stck.	
Zellfläche	153	cm ²	
Lastpunkt	0,0 – 0,5	A/cm ²	
el. Leistung P _{el}	1	kW	bei 0,5 V Zellspannung
max. Zellspannungsdifferenz	80	mV	für Zellspannung < 0,7V
Betriebstemperatur			
Temperaturbereich	120 - 170	°C	
max. Temperaturspreizung	6	°C	
Brenngas			
Zusammensetzung	H ₂ / H ₂ -haltiges Reformatgas		
Umsatz	= 80	%	bezogen auf H ₂
Schadgastoleranz CO	= 1,2	%	H ₂ S, NH ₃ keine Angaben
Anodeneinlassdruck	= 10	mbar	
Anodenauslassdruck	0	mbar	
Oxidanz			
Zusammensetzung	Luft		unbefeuhtet
Umsatz	= 50	%	
Kathodeneinlassdruck	= 30	mbar	
Kathodenauslassdruck	0	mbar	
max. Differenzdruck	100	mbar	zwischen Anode und Kathode
Stacktemperierung			
Temperiermedium	Thermoöl Ucotherm S-15-A		Hersteller: Fragol GmbH
max. Druck Vorlauf	0,2	bar _{rel.}	
Druck Rücklauf	0	bar _{rel.}	
min. Temperatur Vorlauf	120	°C	
max. Temperatur Vorlauf	170	°C	
max. Temperatur Rücklauf	180	°C	
max. Volumenstrom	5	l/min	
Abmaße (ohne Isolierung und Anschlüsse)	197 x 182 x 243	mm	Breite x Höhe x Tiefe

Da der dem ZBT von der Universität zur Verfügung gestellte HT-PEM-Stack in vielen Details noch auf dem Konzept der Sartorius AG beruhte, nur ein sehr geringes gaseitiges Druckniveau zuließ und bisher nur im Labor des Herstellers mit reinem Wasserstoff getestet worden war konnte nicht sicher gesagt werden, ob der Betrieb mit einem Reformatgas, respektive die Kopplung mit einem Reformersystem, überhaupt durchführbar wäre.

Zur Eingangskontrolle des neuen Stackes zählte dabei im Besonderen eine Dichtigkeitsprüfung von Anoden- und Kathodenseite. Der Ölkreislauf wurde für die Durchführung der Dichtigkeitsprüfung nicht angeschlossen. Aufgrund der restriktiven

Vorgaben seitens des Herstellers hinsichtlich z.B. der max. zulässigen Betriebsdrücke von 10 mbar anodenseitig und 30 mbar kathodenseitig wurde vorab mittels Handbalg und Manometer versucht, einen Druck von 10 mbar aufzuprägen. Hier zeigte sich jedoch, dass der Stack aufgrund höherer Leckraten den Druck nicht halten konnte.

In Abbildung 39 ist beispielhaft die Eingangskontrollmessung auf Gasdichtigkeit der Kathodenseite des Stacks dargestellt.

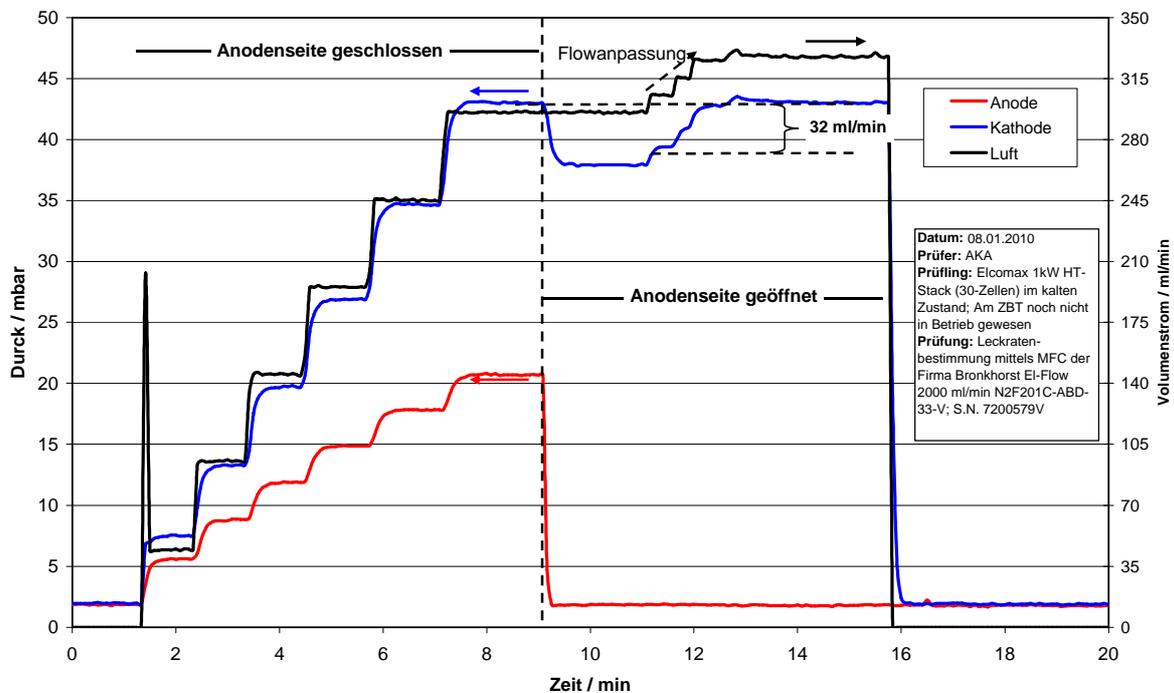


Abbildung 39: Leckagetest Kathodenseite elcomax 1 kW HT-PEM-Stack

Um den Umfang der Undichtigkeit genau quantifizieren zu können, wurde entsprechend der DIN IEC 62282 - 2 Abschnitt 5.2 eine Gasleckprüfung durchgeführt. Dazu wurde ein MFC der Firma Bronkhorst mit einem Flowbereich von 40-2000 ml/min Luft in den Teststand integriert und mit der Kathodeneingangsseite des Stacks verbunden. Der Kathodenausgang wurde mittels eines Stopfens gasdicht verschlossen. Das Diagramm zeigt die Messzeit auf der Abszisse in Minuten, auf der linken Ordinate den Gasdruck von Anode und Kathode und auf der rechten Ordinate den momentan zugeführten Luftvolumenstrom.

Zu Beginn des Lecktests waren beide Gasanschlüsse auf der Anodenseite verschlossen. Die Reaktion des Anodendrucks bei sukzessiver Erhöhung des kathodenseitig zugeführten Luftvolumenstroms zeigt, dass offensichtlich auch ein Cross-Over, das heißt eine interne Undichtigkeit zwischen Anoden- und Kathodenseite, existiert. Da der Kathodendruck jedoch nicht das Niveau des Anodendrucks erreicht, scheint auch die Anode zur Umgebung undicht zu sein. Das Öffnen eines Anodenanschlusses führt bei 9 Minuten somit unmittelbar zu einem Druckabfall der Kathodenseite um ca. 5 mbar. Um kathodenseitig bei offener Anodenseite wiederum einen Druck von 43 mbar aufzuprägen muss der zugeführte Luftvolumenstrom um ca. 32 auf 327 ml/min erhöht werden.

Die am ZBT durchgeführte Gasleckprüfung zeigte, dass der 1 kW HT-PEM-Stack massive Undichtigkeiten aufweist.

Bei den anoden- und kathodenseitigen Gasleckprüfungen ergaben sich Leckraten von $Q_L = 5,8 \cdot 10^0 \frac{\text{mbar} \cdot \text{l}}{\text{s}}$ ($?p = 40 \text{ mbar}$). Damit ist der Stack undicht. In Abbildung 40 wird exemplarisch eine der kathodenseitigen Leckagestellen gezeigt.

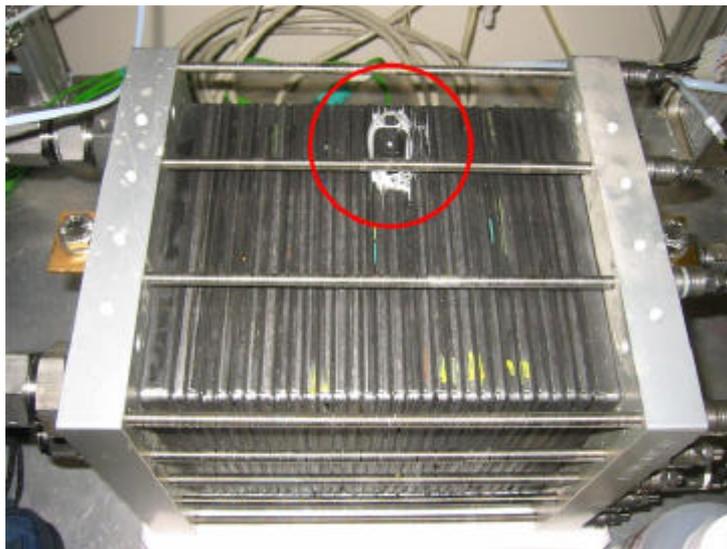


Abbildung 40: Gasseitige Undichtigkeit nach außen

Nach Rücksprache mit dem Hersteller und wegen des Fehlens einer Alternative wurde entschieden den HT-PEM-Stack dennoch einzusetzen.

Das Fließbild des HT-PEM-Charakterisierungsteststandes ist in Abbildung 41 dargestellt. Die für die Charakterisierung des Brennstoffzellenstacks notwendigen Medien werden mit Massendurchflussmessern der Firma Bronkhorst dosiert. Zur Messung des geförderten Thermoölvolumens und damit zur Regelung der Thermoölpumpe wird am ZBT erstmals ein hoch genauer Schraubenspindeldurchflussmesser der Kobold Messring GmbH eingesetzt.

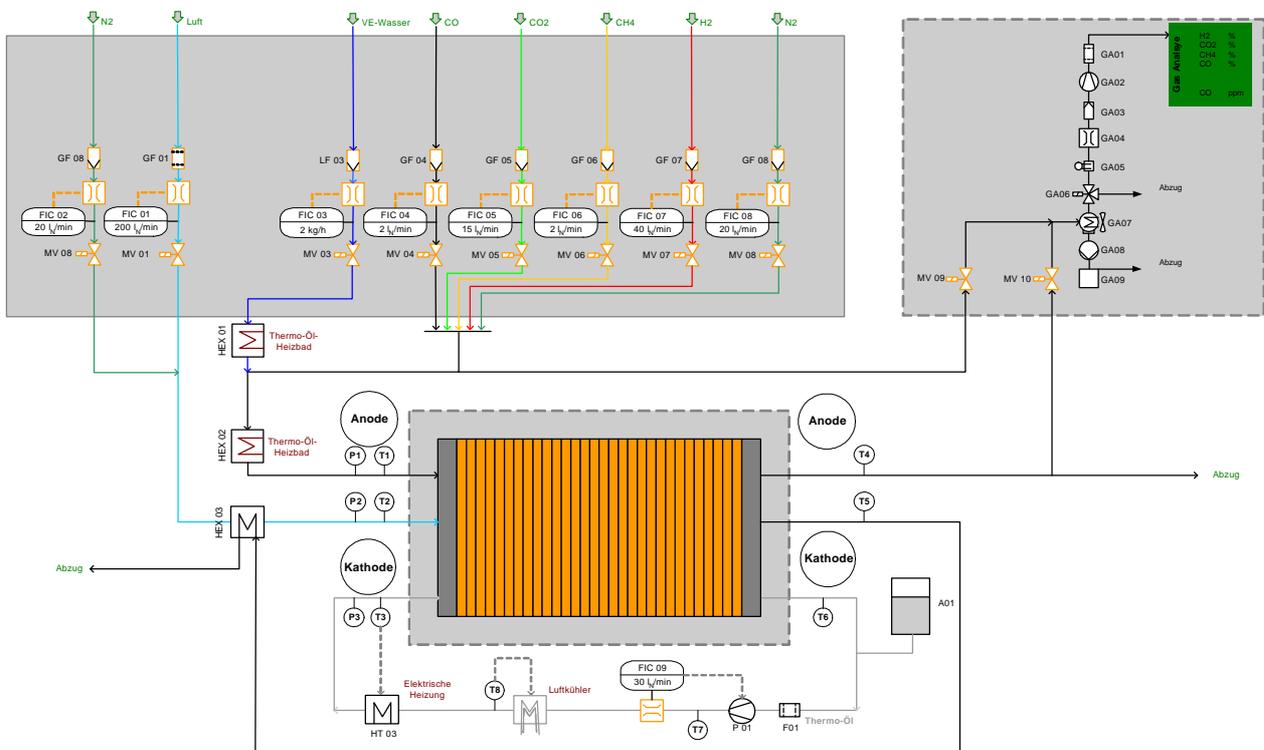


Abbildung 41: Fließbild des HT-PEM Charakterisierungsteststand

Besonderes Sorgfalt wurde bei der Konzeptionierung des Teststands auf den Temperierkreislauf gelegt, der zum einen den Stack während des Anfahrvorgangs hinreichend schnell aufheizen und zum anderen im Betrieb des Stacks bis zu 3 kW_{th} abführen sollte. Ferner sollte der Zellbetrieb auch thermisch bilanziert werden können, daher werden im Thermoölkreislauf ausschließlich PT100 Thermolemente mit Vierleiteranschluss eingesetzt.

In Abbildung 42 sind die charakteristischen Eigenschaften des vom Brennstoffzellenhersteller empfohlenen Thermoöls der Fragol Schmierstoff GmbH über der Temperatur dargestellt. Bei dem verwendeten Thermoöl Fragol UCOTHERM[®] S-15-A handelt es sich um eine Wärmeträgerflüssigkeit aus Polyalkylenglykol-Derivaten. Das Diagramm zeigt die Verläufe der Dichte, spezifischen Wärmekapazität und dynamischen Viskosität über der Temperatur. Mit Hilfe der linear gefitteten Verläufe von $c_p(t)$ und $\rho(t)$ lassen sich somit bei Kenntnis des geförderten Volumenstroms und der Temperaturdifferenz zwischen Aus- und Eintrittstemperatur des Thermoöls an der Brennstoffzelle der abgeführte Wärmestrom \dot{Q}_{BZ} online nach Gl. 3-9 berechnen.

$$\dot{Q}_{BZ} = \dot{m} \cdot c_p(t) \cdot (\Delta t_{\text{Thermoöl}_{BZ}}) = \dot{V}_{\text{Thermoöl}} \cdot \rho(t) \cdot c_p(t) \cdot (t_{\text{Thermoöl}_{\text{aus}}} - t_{\text{Thermoöl}_{\text{ein}}}) \quad \text{Gl. 3-9}$$

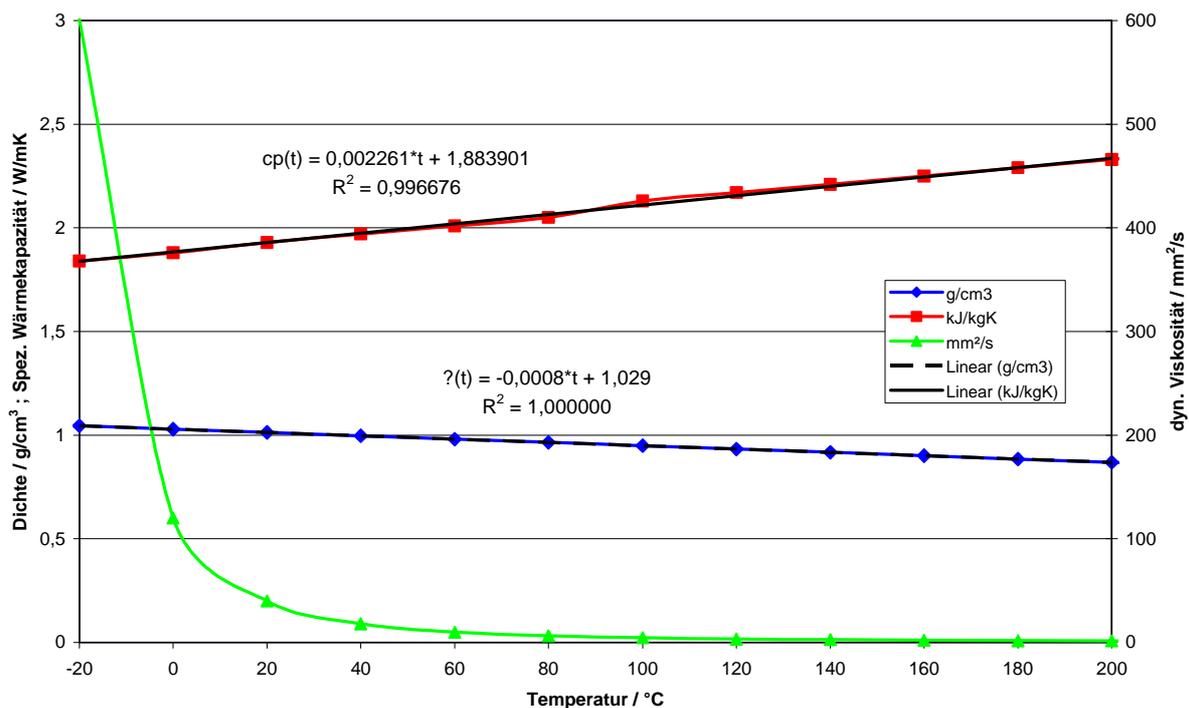


Abbildung 42: Charakteristische Kenndaten Fragol Ucotherm[®] SA 15

Aufgrund der Verringerung der Dichte des Thermoöls bei steigender Temperatur wurde im Thermoölkreislauf ein Ausgleichgefäß vorgesehen, um die Volumenzunahme von bis zu 15 % bei der Erwärmung von 20 auf 180 °C aufnehmen und eine Druckerhöhung im Thermoölkreislauf ausschließen zu können. Das Ausgleichgefäß des Thermoöls wurde am höchsten Punkt des Kühlreislaufes platziert und wird nicht direkt vom Thermoöl durchströmt, sondern wurde in Form einer Stichleitung in ausreichendem Abstand vom „heißen“ Bereich integriert. Dies ermöglicht zum einen eine automatische Entgasung des Öls und zum anderen die Verringerung der Gefahr der Oxidation des Thermoöls durch die Umgebungsluft,

da die Öltemperatur im Gefäß deutlich unter der Betriebstemperatur des eigentlichen Ölkreislaufes liegt.

Abbildung 43 zeigt den HT-PEM Charakterisierungsteststand in der Laborumgebung der ZBT GmbH. Der Übersichtlichkeit halber sind die Positionen der Kernkomponenten des Teststandes einzeln aufgeführt. Bei dem Brennstoffzellen-Stack auf dem Foto handelt es sich noch um den 2 kW HT-PEM-Stack der Sartorius AG samt Isolationsmantel der Horst GmbH.

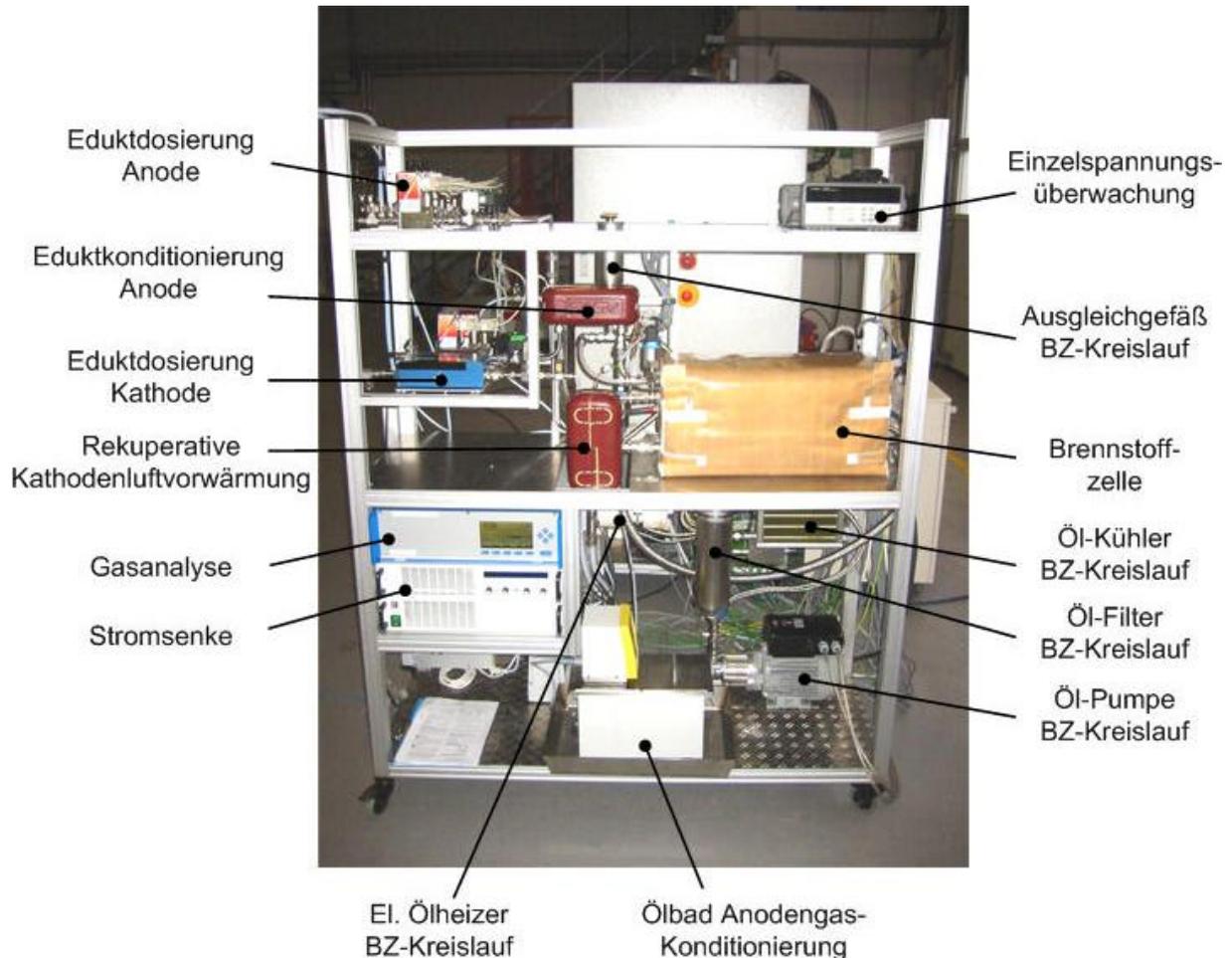


Abbildung 43: HT-PEM Charakterisierungsteststand

Im Folgenden sind einige Kenndaten des HT-PEM Charakterisierungsteststands aufgeführt:

- Dauerbetrieb bis 3 kW_{el}
- Bereitstellung synthetischer, feuchter Reformatgase bis zu einer Leistung von 7 kW_{H₂}
- Thermische Bilanzierung über den Thermoölkreislauf
- Online Berechnung charakteristischer Betriebsdaten (FU von Anode und Kathode, sowie η_{el})
- Einzelspannungsüberwachung von bis zu 80 Einzelzellen
- Online ex-situ Gasanalyse der Anodengase am Ein- und Ausgang der Brennstoffzelle
- Voll automatisierter Thermoölkreislauf mit sehr genauer thermischen Bilanzierung der Wärmeströme

- Automatisierter Betrieb und Datenlogging
- Wärmetaucher zur rekuperativen Vorwärmung der Kathodenluft

Abbildung 44 zeigt eine exemplarische U-I-Kennlinie des 1 kW HT-PEM Stacks. Zusätzlich ist auf der rechten Ordinate die elektrische Leistung der Brennstoffzelle aufgetragen. Die Messung wurde mit reinem Wasserstoff, unbefeuchteter Anoden- und Kathodenseite und bei Verwendung der vom Hersteller empfohlenen Stöchiometrien durchgeführt.

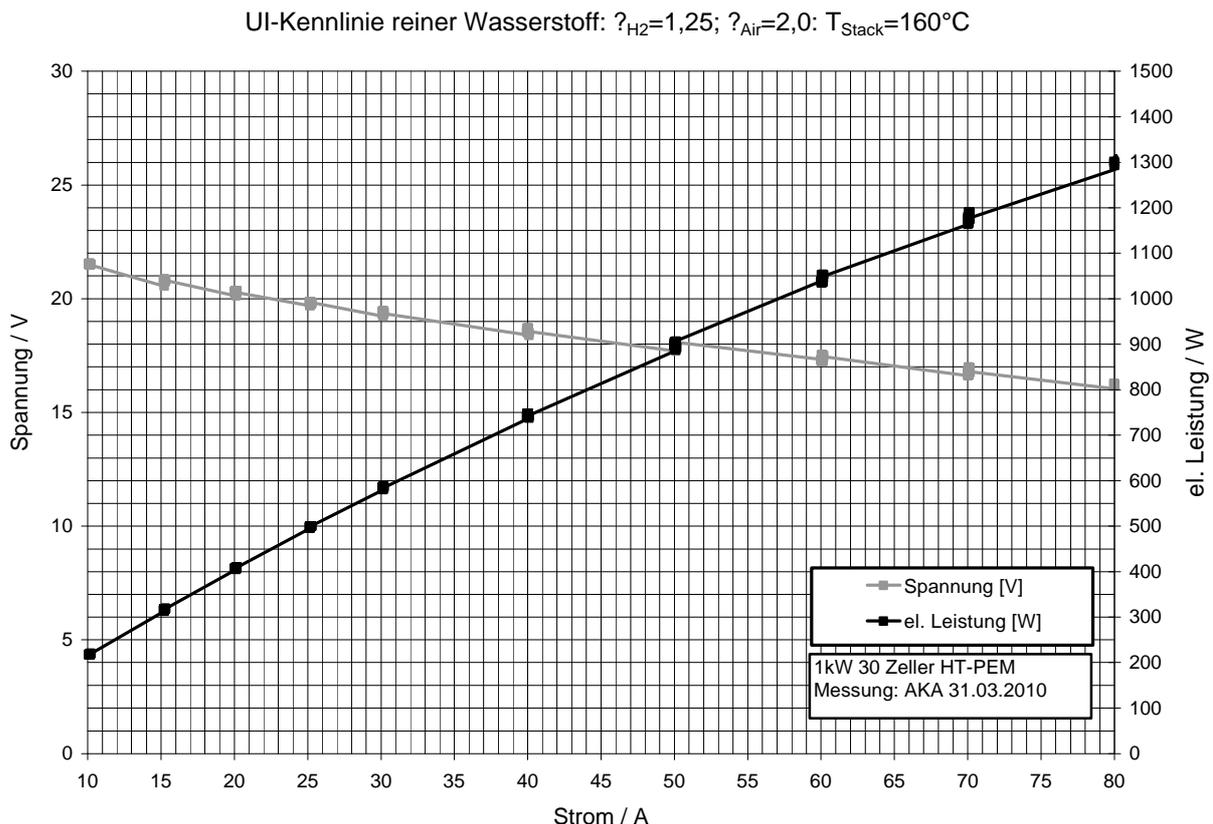


Abbildung 44: U-I-Kennlinie elcomax 1 kW HT-PEM Stack

Als obere Grenze wurden bei 80 Ampere maximale Stromdichten der MEA von 522 mA/cm^2 erzielt. Leider zeigte sich, dass sich die Performance des Stacks mit zunehmender Betriebsdauer verschlechterte. Augenscheinlichstes Merkmal war, dass eine der 30 erfassten Einzelspannungen deutlich unter das mittlere Spannungsniveau der anderen fiel. Dieses Phänomen beschleunigte sich mit jedem Anfahrvorgang des Stacks, so dass letztendlich die Entscheidung getroffen wurde den Stack so nicht weiter einzusetzen. Diese Entscheidung wurde vor allem vor dem Hintergrund getroffen, dass die bis dato durchgeführten Messungen nur mit reinem Wasserstoff und nicht mit Reformatgas durchgeführt wurden. Diese Entscheidung wurde in Absprache mit dem Hersteller des Stacks getroffen, der aufgrund der übermittelten Messdaten von einer Schädigung durch auf die Gasseite übergetretenes Thermoöl ausging.

Folgend ist in Abbildung 45 der Einzelspannungsverlauf des 30 Zellers bei nur geringer Stromdichte von 200 mA/cm^2 im Wasserstoffbetrieb dargestellt. Das entspricht dem Lastzustand bei 35 A (ca. 0,95 KW) in Abbildung 44.

Hier zeigt sich schon bei der Temperierung des Stacks, also vor dem eigentlichen Betrieb, dass eine Zelle und zwar Zelle Nr. 11 ein Spannungspotential aufbaut. Das gleiche Phänomen zeigte sich wiederholt bei jedem Anfahrvorgang. Erst das erneute Spülen der Kathodenseite mit Stickstoff führte dazu, dass sich die Spannung abbaute. Im dargestellten Betrieb liegt die Zellspannung von Zelle Nr. 11 um ca. 100 mV unter dem Mittelwert der Zelleinzelspannungen.

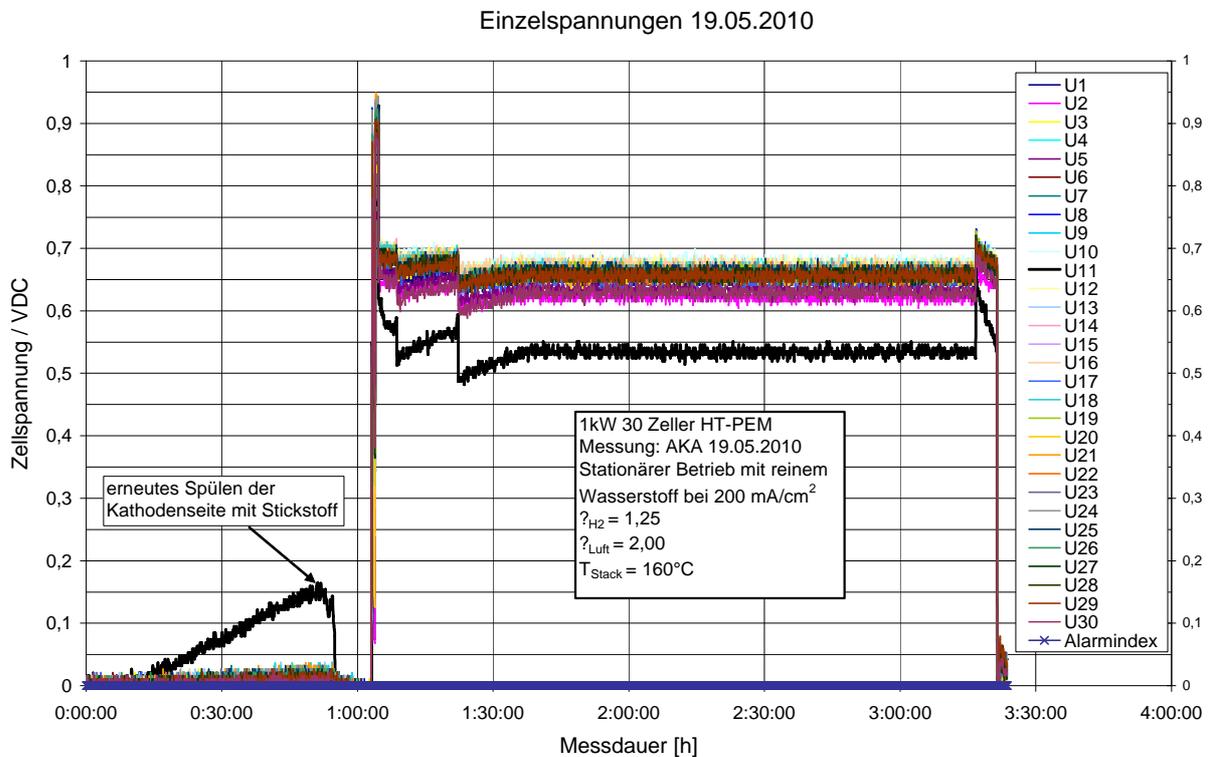


Abbildung 45: Einzelspannungsverlauf elcomax 1 kW HT-PEM Stack

Eine erneute Inaugenscheinnahme der Brennstoffzelle zeigte, dass der Stack im Bereich der schadhaften Zelle 11 eine thermoölseitige Undichtigkeit aufwies. Abbildung 46 zeigt den Ölaustritt im besagten Bereich der Brennstoffzelle.

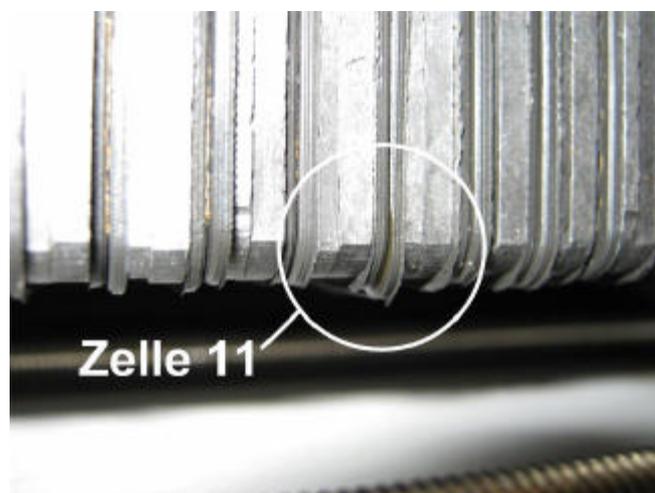


Abbildung 46: Ölaustritt an Zelle 11 am elcomax 1 kW HT-PEM Stack

Es wird vermutet, dass bei jedem Anfahrvorgang Thermoöl austrat und aufgrund der hohen Kriechfähigkeit des Thermoöls auf die Gasseiten des Stacks gelangt ist. Hier hat das Thermoöl dann eine irreversible, von Start zu Start fortschreitende Schädigung verursacht. Mit den bereits bei der Eingangskontrolle festgestellten Gasundichtigkeiten und den sehr restriktiven Vorschriften des Herstellers bezüglich des anodenseitigen Betriebsdruckes ($p_{\text{ein}} = 10 \text{ mbar}$ und $p_{\text{aus}} = 0 \text{ mbar}$) wäre eine Kopplung mit einem der Brennstoffzelle nach geschalteten Systembrenner eines Gasprozessors ohnehin kaum umsetzbar gewesen. Da der Betrieb eines Brennstoffzellengesamtsystems ohne die Nutzung des AOG im Systembrenner energetisch nicht sinnvoll ist wird folgend nur noch formal auf die ursprünglich geplante Umsetzung des HT-PEM Gesamtsystem eingegangen.

3.5 HT-PEM Gesamtsystem

Für die Vermessung des HT-PEM Gesamtsystems am Standort der Biogasanlage wurde das in Abbildung 47 dargestellte Konzept erarbeitet. Das RI-Fließbild beinhaltet eine Biogaskonditionierung in Form einer Trocknung und einer redundanten Entschwefelung. Anschließend wird das Biogas mittels eines Gaskompressors in einen Biogasdruckspeicher verdichtet. Dadurch wird der Einsatz von Massendurchflussmessern ermöglicht.

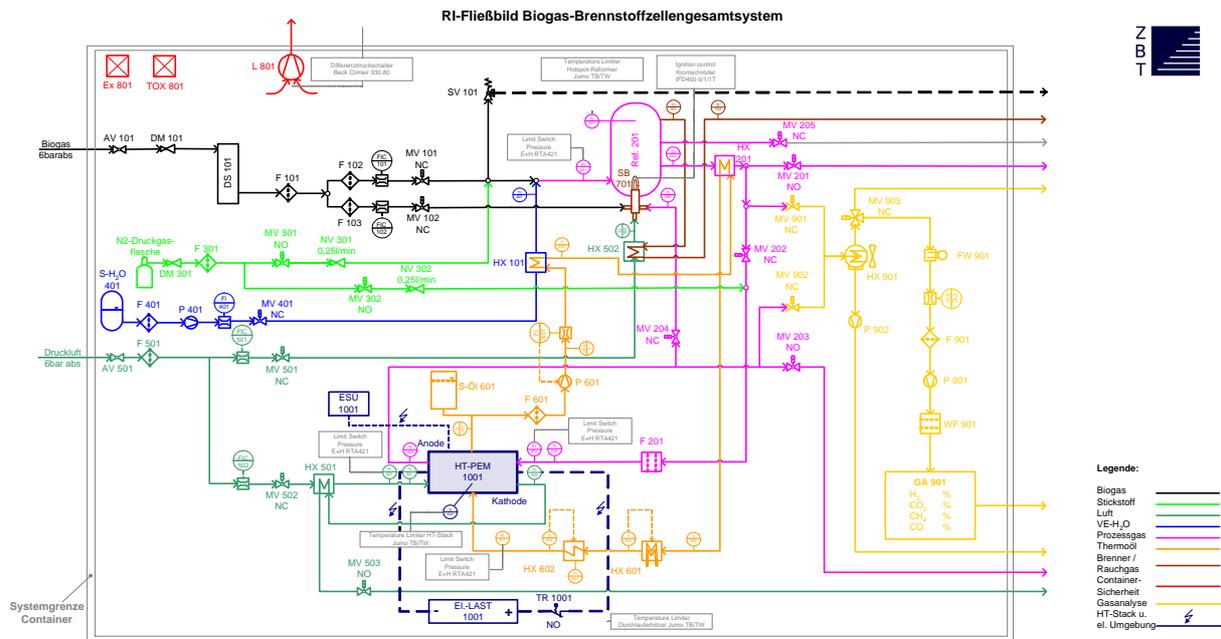


Abbildung 47: RI-Fließbild HT-PEM Gesamtsystem

Aufgrund einer am Standort der Biogasanlage vorhandenen Druckluftversorgung wurde die Luftversorgung von Brennstoffzelle und Systembrenner ebenfalls über Massendurchflussmesser realisiert. Für die Prozesswasserversorgung wurde ein Füllstandüberwacher 50 l VE-Wassertank in Kombination mit Membranpumpe und induktiv arbeitenden Schwebekörperdurchflussmesser vorgesehen. Die Stickstoffversorgung dient der kontrollierten Spülung des Systems im Falle einer Notabschaltung und soll eine Kondensation von Prozesswasser in Brennstoffzelle und Gasprozessor verhindern.

Das dargestellte Konzept beinhaltet bereits einen hohen Grad an wärmetechnischer Integration der HT-PEM Wärme in den Gasprozessor. Leider konnte es aus den zuvor genannten Problemen mit den vorhandenen Brennstoffzellenstacks nicht umgesetzt werden.

Folgend wird das aufgrund des Fehlens eines einsatztauglichen flüssigkeitsgekühlten HT-PEM-Stacks umgesetzte Konzept vorgestellt. Abbildung 48 zeigt das RI-Fließbild des

Da das System am Standort einer Biogasanlage eingesetzt und hier auch über einen längeren Zeitraum automatisiert und ohne Überwachung durch Bedienpersonal betrieben werden sollte, wurde von Beginn an ein sehr hoher Sicherheitsstandard angesetzt.

Abbildung 50 zeigt alle sicherheitsrelevanten Baugruppen die zum Teil in redundanter Ausführung verbaut wurden.

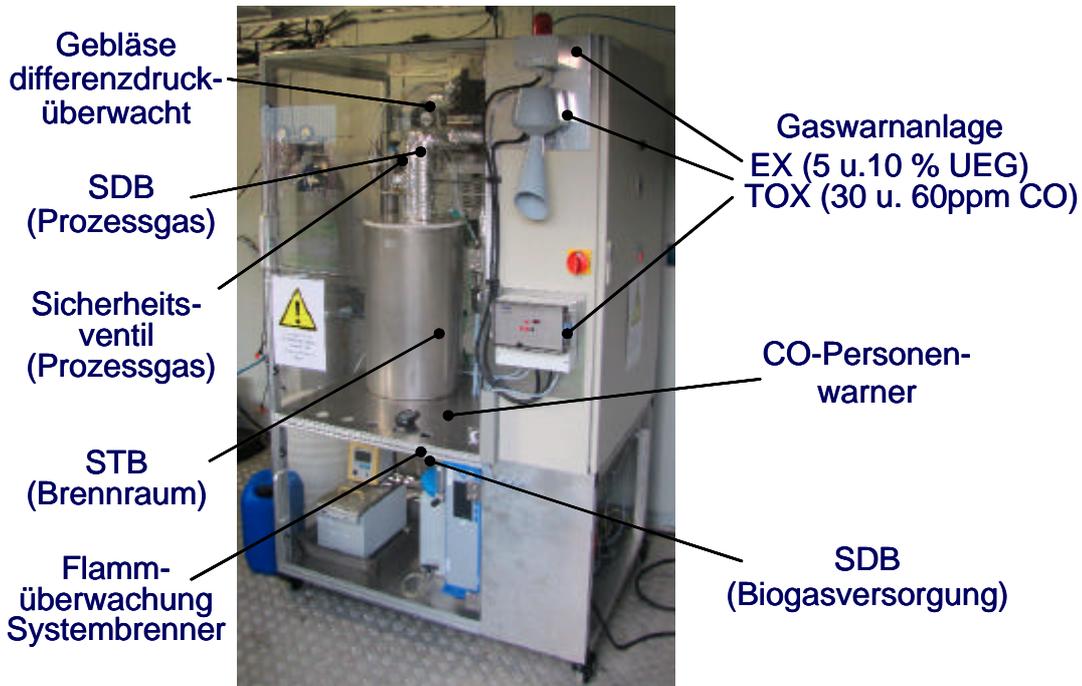


Abbildung 50: Sicherheitsrelevante Bauteile des HT-PEM Reformersystems (in Braunschweig)

Vor der eigentlichen Überführung der Anlage an den Standort in Braunschweig wurde in Zusammenarbeit mit dem TÜV eine ausführliche Sicherheitsanalyse („SABINE“) durchgeführt und die Funktion der sicherheitsrelevanten Bauteile der Anlage noch im ZBT Labor überprüft und dokumentiert.

Die TÜV-Begutachtung durch den TÜV Rheinland bezog sich auf die folgenden Punkte:

- Sicherheitsanalyse (SABINE) des Gasprozessor-Teststandes:
 - Qualitative Aussagen zu Ausfallmöglichkeiten und Ausfallwahrscheinlichkeiten
 - Beurteilung der Auswirkungen beim Ausfall / Fehlfunktion einzelner Komponenten im Hinblick auf eine Gefährdung von Personen
- Beratung hinsichtlich zusätzlicher Maßnahmen
- Überprüfung der umgesetzten Sicherheitseinrichtungen

Abschließend wurde die Anlagensicherheit in Form des Berichts Nr. ET 372 2010 F1 dokumentiert und die Ergebnisse der Überprüfung beurteilt

(Auszug aus der Dokumentation: „Es wurde aus der Sicht des TÜV Rheinland keine Fragestellung gefunden, die dem sicheren Betrieb des Gerätes entgegensteht.“).

Leider konnte der Betrieb des Reformersystems, bis auf den Tag der Inbetriebnahme in Braunschweig, nicht länger nachgewiesen werden. Aufgrund der fortgeschrittenen Jahreszeit und den daraus resultierenden temperaturbedingten Problemen in der Biogas-Versuchsanlage konnte kein Druckbiogas mehr bereitgestellt werden.

4 Ergänzende Erläuterungen zum Forschungsvorhaben

4.1 Soll-Ist-Vergleich

Die Forschungsaufgaben der Forschungsstelle 1 umfassten gemäß dem Zeit- und Arbeitsplan, die Simulation des Biogasreformers, die Entwicklung und Fertigung inkl. Vermessung des Reformers mit verschiedenen Biogasqualitäten, Schadgastoleranzmessungen an HT-PEM Einzelzellen, den Aufbau eines HT-PEM Brennstoffzellensystems und den Betrieb des Funktionsmusters am Standort der Forschungsstelle 2 in Braunschweig.

Der Aufbau des Reformersystems, die Messungen zur Schadgastoleranz, eine teilweise Qualifizierung der zur Verfügung stehenden HT-PEM Brennstoffzellenstacks konnten während der Laufzeit des Forschungsvorhabens erfolgreich abgeschlossen werden. Alle Arbeiten zur erfolgreichen Kopplung des Reformersystems mit der Biogasanlage und die Kopplung der beiden Anlagen wurden ebenfalls durchgeführt. Vor Auslieferung und Aufstellung am Standort der Biogasanlage wurde das Reformersystem vom TÜV begutachtet und die Betriebssicherheit wurde attestiert.

Das Gesamtsystem-Funktionsmuster, bestehend aus Biogas-Reformersystem und HT-PEM Brennstoffzelle konnte aufgrund von Undichtigkeiten in beiden dem ZBT zur Verfügung stehenden Brennstoffzellenstacks leider nicht durchgeführt werden, so dass nur eine Kopplung von Biogasanlage und Reformersystem möglich war. Durch Verzögerungen bei der sicherheitstechnischen Abnahme des Biogasreformersystems musste der ursprünglich geplante Langzeitversuch am Standort Braunschweig erheblich verkürzt werden.

Seitens des projektbegleitenden Ausschusses wurden die erzielten Ergebnisse als wichtige Basis für die zukünftige Nutzung von Biogas in Brennstoffzellen bewertet. Für eine Verstromung von Biogas in HT-PEM Brennstoffzellen unter Praxisbedingungen sind jedoch weitere Anstrengungen im Bereich der HT-PEM Entwicklung notwendig. Insbesondere die Probleme bei der Abdichtung Thermoöl gekühlter Brennstoffzellen müssen gelöst werden, um diesen Brennstoffzellentyp zukünftig bei der Verstromung von Gasen unterschiedlicher Herkunft einsetzen zu können. Die Dampfreformierung hingegen hat bereits ein hohes Niveau erreicht, das durch die excellenten Wirkungsgrade in allen Laststufen auch unter Verwendung niederkalorischer Biogase in diesem Projekt nachgewiesen wurde.

4.2 Erläuterungen zum zahlenmäßigen Nachweis

Die Personalkosten dienten ausschließlich zur Finanzierung des wissenschaftlichen Projektbearbeiters, der neben der Berechnung, Auslegung, Konstruktion und dem Aufbau des Biogas-Dampfreformersystems auch für die Qualifizierung und Ermittlung der Betriebsparameter sowie der Versuchsauswertung zuständig war. Des Weiteren wurde der Projektbearbeiter für die Schadgastoleranzmessung an HT-PEM-Einzelzellen, die Qualifizierung der HT-PEM-Stacks und den Teststands auf- und Umbau eingesetzt. Die Kosten für die Gerätebeschaffung dienten ausschließlich der Beschaffung einer Brennerstrecke mit einem Anoden-Offgas Brenner zur Ergänzung des Dampfreformersystems. Die Mittel für Leistungen Dritter wurden im Rahmen der sicherheitstechnischen Beratung durch den TÜV teilweise verausgabt. Die Kosten für die Beratung fielen etwas niedriger aus als im Projekt beantragt. Die Pauschale für sonstige Ausgaben diente überwiegend zur Abdeckung der Kosten für den Labortestbetrieb des Reformersystems, der Brennstoffzellen und der Messungen zur Schadgastoleranz der HT-PEM Einzelzellen, sowie der Beschaffung notwendiger Betriebsmittel und Laborverbrauchsmaterialien.

5 Zusammenfassung und Ausblick Forschungsstelle 1

Im Rahmen des Projekts wurde von der Forschungsstelle ZBT ein hocheffizientes Reformersystem entwickelt, das unterschiedliche Gasqualitäten, ausgehend von Biomethan über CO₂-haltiges Biogas bis hin zu sauerstoffhaltigem Biogas, zu einem wasserstoffreichen und brennstoffzellentauglichen Reformatgas umsetzen kann. Selbst bei hohen Ballastgasanteilen von über 40 Vol.% und Sauerstoffgehalten von etwa 3 Vol.% wird noch ein Wirkungsgrad von über 75 % erreicht. Unter optimalen Bedingungen, d.h. mit reinem Biomethan und optimierter Wärmeintegration, konnte ein Wirkungsgrad der Wasserstoffherzeugung von etwa 85 % erreicht werden.

Das Reformersystem wurde so konzipiert und gefertigt, dass es unabhängig von der Laborumgebung am Standort der Biogasanlage in Braunschweig (Forschungsstelle 2) betrieben werden konnte. Dazu wurde eine Sicherheitsanalyse zusammen mit dem TÜV-Rheinland durchgeführt, die der Anlage einen sicheren Betrieb bescheinigte. Nach der Überführung der Anlage zum Standort der Biogasanlage wurde das Biogas-Reformersystem mit der Biogasanlage gekoppelt und in Betrieb genommen.

Während der Projektlaufzeit wurden parallel zur Entwicklung des Biogas-Reformersystems Untersuchungen zur Schadgastoleranz von HT-PEM-Einzelzellen durchgeführt. Im Fokus standen die Schadgase NH₃, H₂S und CO. Durch die Untersuchungen konnte ein irreversibles Schädigungspotential von NH₃ auf die HT-PEM-Brennstoffzellenmembranen nachgewiesen werden. Anders als bei H₂S und CO ist die Schädigung von NH₃ weder aufzuhalten noch reversibel. Selbst nach dem Abschalten der Exposition mit NH₃ scheint der Degradationsprozess der MEAs noch fortzuschreiten. Die Untersuchungen geben Anhaltspunkte dafür, dass die Schädigung unabhängig von der Konzentration des NH₃ im Eduktgas ist, sondern direkt von der Menge des NH₃ abhängt, die die Membran während des Betriebs ausgesetzt wird. Im Gegensatz dazu scheint der Leistungsverlust einer HT-PEM-Brennstoffzelle bei der Exposition mit H₂S oder CO vollständig reversibel zu verlaufen. Anhand von NH₃-Messungen an dem Biogas-Dampfreformer gibt es Anzeichen dafür, dass sich bei geeigneter Katalysatorauswahl die NH₃-Bildung bei der Reformierung von stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen unterdrücken lässt. Der hier verwendete Platinkatalysator bildet nennenswerte NH₃-Konzentrationen erst ab einer Temperatur oberhalb von 800 °C.

Bezüglich des Entwicklungsstands flüssigkeitsgekühlter HT-PEM-Brennstoffzellenstacks sieht die Bilanz etwas nüchterner aus. Anhand der zur Verfügung stehenden HT-PEM-Stacks müssen wir zu dem Schluss kommen, dass die Entwicklung bzgl. der flüssigkeitsgekühlten Stacks noch in den Anfängen steckt. Die Dichtungstechnik ist noch nicht ausgereift genug, um dauerhaft die Dichtigkeit zu garantieren. Dem ZBT standen mehrere HT-PEM-Stacks zur Verfügung, von denen aber alle Undichtigkeiten aufwiesen, die nicht zu beheben waren. Parallel dazu traten Deaktivierungen der Katalysatorbeschichtung der MEAs durch austretendes Thermoöl auf. Diese verschmutzten MEAs ließen sich nicht wieder aktivieren. Durch diese Probleme bei der Brennstoffzelle konnte die angestrebte Kopplung des Reformer- und des Brennstoffzellensystems leider nicht durchgeführt werden.

Grundsätzlich sind die Erfolgsaussichten eines Reformer-Brennstoffzellensystems auf HT-PEM-Basis jedoch gut. Aufgrund der hohen Wärmeintegration steht nach Projektabschluss bereits ein sehr gutes Reformersystem zur Verfügung, das mit den unterschiedlichsten Gasqualitäten problemlos betrieben werden kann. Die Probleme in der Abdichtung der HT-PEM-Stacks sollten ingenieurtechnisch ebenfalls zeitnah lösbar sein, so dass ein Gesamtsystem mit einem höheren elektrischen Systemwirkungsgrad als vergleichbare NT-PEM-Systeme in Kürze verfügbar sein sollte.

6 Beschreibung der bestehenden Versuchsanlage zu Beginn der Forschungsarbeiten

Bei der bestehenden Versuchsanlage am Standort Braunschweig handelte es sich um eine 50 kW-Biogasanlage, an die eine Versuchsanlage zur Wasserstoffproduktion und Verstromung in einer NT-PEM-BZ angeschlossen war. Beide Anlagen sind über eine Gastrasse miteinander verbunden.

Wie aus Abbildung 51 zu ersehen ist, setzt sich die Versuchsanlage aus fünf Containern sowie einer Tropfkörperkolonne, für die biologische Entschwefelung, zusammen. In direkter Nachbarschaft befindet sich die landwirtschaftliche Biogasanlage, in der Biogas aus Rindergülle gewonnen wird (Abbildung 52).



Abbildung 51: Überblick über die Versuchsanlage am Standort des vTI in Braunschweig

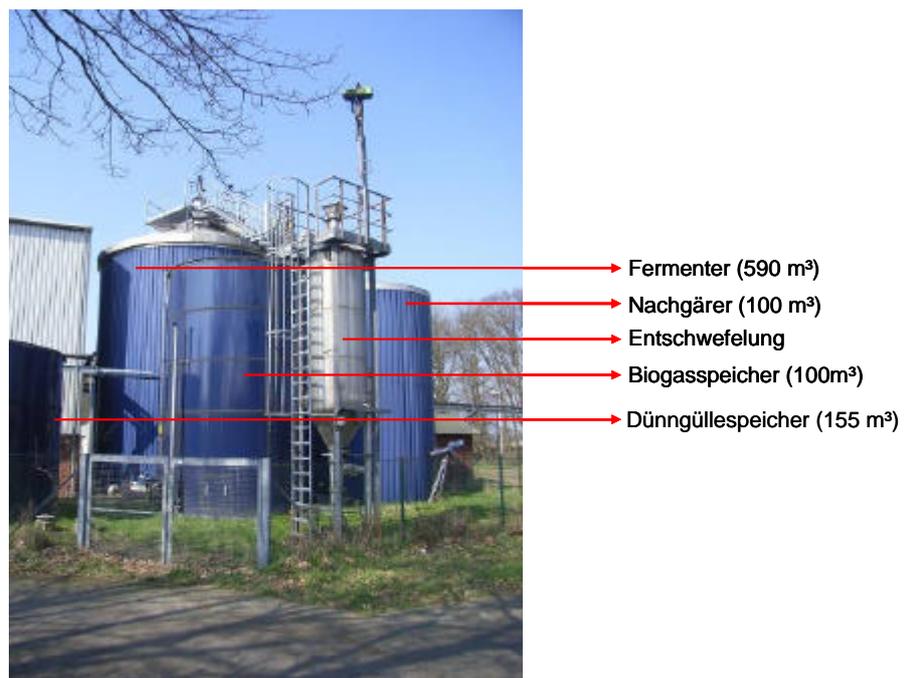


Abbildung 52: 50 kW-Biogasanlage auf dem Gelände des vTI in Braunschweig

Um die durchgeführten Arbeiten an der Versuchsanlage zu verdeutlichen, wird an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung der Verfahrensschritte aus einem abgeschlossenen Projekt, für welches die Anlage ursprünglich errichtet wurde, gegeben. Für eine detaillierte Beschreibung des abgeschlossenen Projektes sei auf den Endbericht des Forschungsvorhabens verwiesen (Ahrens und Weiland 2004).

Das Biogas wurde von der Biogasanlage kommend im Rohgasspeicher des Gasspeichercontainers (Abbildung 51) zwischengespeichert und gelangte von dort in die Tropfkörperkolonne der biologischen Entschwefelung. Anschließend erfolgte die Speicherung des biologisch entschwefelten Biogases in einer zweiten Gasblase im Speichercontainer. Für die weiteren Aufbereitungsschritte des Biogases zur Verstromung in einer Brennstoffzelle ist es zwingend erforderlich alle Schwefelverbindungen zu entfernen, damit nachfolgende Anlagenteile, wie Reformier und Brennstoffzelle, nicht irreversibel beschädigt werden. Hierzu wurde das biologisch entschwefelte Biogas mittels Aktivkohle feinent Schwefelt und in einem Druckbehälter gespeichert. Anschließend erfolgte die Reformierung des feinent Schwefelten Biogases zu einem wasserstoffreichen Synthesegas. Dieses wurde vor der Verstromung in der NT-PEM-BZ mittels Druckwechseladsorption (DWA) aufbereitet, um bis auf H_2 alle übrigen Komponenten zu entfernen. Als letzter Schritt erfolgte die Verstromung in der NT-PEM-Brennstoffzelle. Abbildung 53 zeigt das Verfahrenstechnische Fließbild der Versuchsanlage vor den Umbaumaßnahmen.

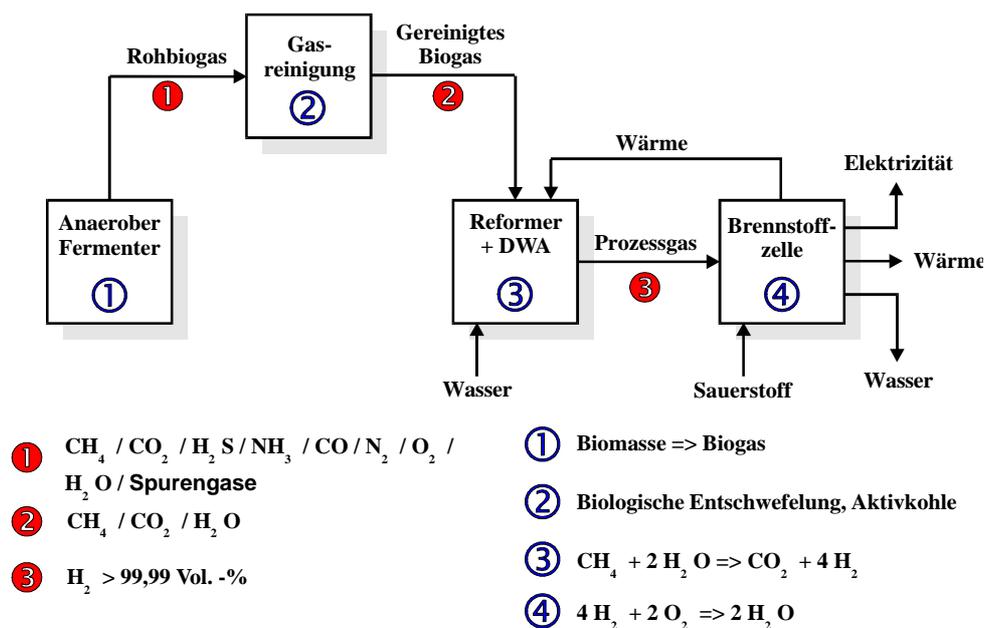


Abbildung 53: Verfahrenstechnisches Fließbild der Versuchsanlage zur Verstromung von Biogas in einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle (Ahrens und Weiland 2004)

6.1 Aufbau einer Biogaskonditionierung

Die bereits existierenden Bestandteile biologische Entschwefelung und Feinreinigung wurden nicht verändert. Es erfolgte lediglich eine Überholung und Anpassung auf den aktuellen Stand der Technik. Dies bedeutet, dass neue Kondensatfallen eingebaut, Probenahmestellen erneuert oder neu eingebaut, eine Rohrbegleitheizung verlegt, und die Feinent Schwefelung neu ausgelegt wurde. Fernerhin wurden an allen Komponenten Dichtigkeitsprüfungen durchgeführt.

Der in der Vergangenheit existierende Pfad, Reformierung von Biogas und Gasaufbereitung von Wasserstoff mittels Druckwechseladsorption, wurde dahingehend verändert, dass das Methan im Biogas nun mittels Druckwechseladsorption aufkonzentriert wird und

anschließend die Reformierung in ein wasserstoffreiches Synthesegas erfolgt. Hierfür erfolgte der Rückbau des Reformers, welcher für den geänderten Verfahrensschritt nun im Container für die Brennstoffzelle eingebaut wurde (vgl. Abbildung 51, gestrichelt). Das Verfahrensfliessbild (Abbildung 54) zeigt den neuen Prozessverlauf. Da es ein Ziel des Projektes war, neben Biomethan mit unterschiedlichem Methangehalt auch die Eignung von gereinigtem Rohbiogas zur Verstromung in einer Brennstoffzelle zu erforschen, wurde eine Leitung, nach der Gasreinigung zum Reformer hin, neu verlegt. Der Umbau der Druckwechseladsorptionsanlage (DWA) wird detailliert in Kapitel 8 beschrieben.

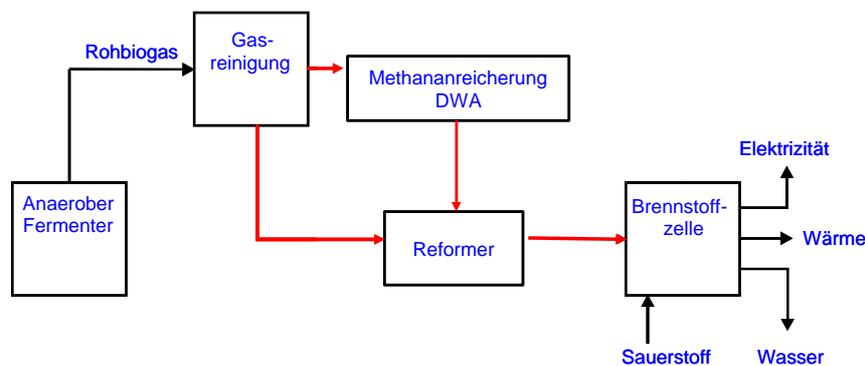


Abbildung 54: Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage am Standort Braunschweig

6.2 Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte zur Biogaskonditionierung

Nach den Umbaumaßnahmen ergibt sich nun folgender Prozessverlauf. Das von der Biogasanlage über eine Trasse kommende Rohgas wird zunächst in einem Folienspeicher mit einem Fassungsvermögen von 27 Nm³, welcher sich im Gasspeichercontainer befindet, zwischengespeichert. Zu Beginn der Aufbereitung des Rohbiogases wird dieses über eine Tropfkörperkolonne im Gegenstromverfahren mit einem Nährmedium (Suspension) biologisch entschwefelt. Das Nährmedium (Suspension) für die Mikroorganismen sowie ein Boiler und Wärmetauscher, zum Einhalten der mesophilen Prozessbedingungen, befinden sich im Container „Biologische Entschwefelung“ (vgl. Abbildung 51). Das dabei erzeugte Reinbiogas wird in einem zweiten Folienspeicher im Gasspeichercontainer, ebenfalls mit einem Fassungsvermögen von 27 Nm³, gespeichert. Um sicherzustellen, dass kein Schwefelwasserstoff mehr im Gas vorhanden ist, erfolgt nach der biologischen Entschwefelung zusätzlich noch eine Feinentschwefelung mittels Aktivkohle. Für die Bereitstellung von gereinigtem Biogas für die Reformierung, wurde eine Leitung nach der Feinentschwefelung zum Container Brennstoffzelle verlegt.

Für die nachfolgende Methananreicherung wird das Gas mit einem Kompressor verdichtet und anschließend den Kolonnen der Druckwechseladsorptionsanlage zugeführt. Das gewonnene Biomethan mit unterschiedlichen Methangehalten wird in einem Druckspeicher zwischengespeichert bevor die Umwandlung in wasserstoffreiches Synthesegas mittels Reformer erfolgt.

7 Entschwefelung von Biogas

Biogas besteht zu einem großen Teil aus den Komponenten Methan (CH₄), Kohlendioxid (CO₂) und Schwefelwasserstoff (H₂S). Problematisch ist vor allem H₂S, welcher beim Abbau von schwefelhaltigen Eiweißstoffen entsteht, da er für katalytische Prozesse hoch giftig und zusätzlich korrosiv ist. Die Konzentration von H₂S im Biogas hängt stark vom eingesetzten Substrat ab. Dabei werden in Biogasanlagen regelmäßig toxische Konzentrationen erreicht. Um Gefahren für den Menschen und vor allem Beschädigungen nachfolgender

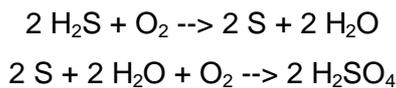
Komponenten zu vermeiden, muss H_2S durch eine Entschwefelung entfernt werden. Das dabei am häufigsten eingesetzte Verfahren ist die biologische Entschwefelung, die sowohl intern im Fermenter als auch extern in einer Tropfkörperkolonne oder durch einen Biowäscher durchgeführt werden kann. Diese biologischen Verfahren dienen zur Grobentschwefelung und liefern bei der Verwendung von Biogas, z.B. in einem Motor-BHKW, eine ausreichende Reinheit des Gases mit H_2S -Konzentrationen von < 500 ppm. Für die Verwendung von Biogas in einer Brennstoffzelle dürfen jedoch keine Restkonzentrationen von H_2S vorhanden sein (< 1 ppm), weshalb nach der biologischen Grobentschwefelung eine Feinentschwefelung nachgeschaltet wird. In der eingesetzten Versuchsanlage erfolgt die Feinentschwefelung mittels imprägnierter Aktivkohle.

Biologische Entschwefelung

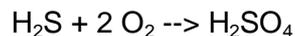
Durch die einfache Realisierbarkeit der biologischen Entschwefelung ist dieses Verfahren heute weit verbreitet, so dass die meisten Biogasanlagen eine biologische Entschwefelung zur Entfernung des H_2S einsetzen.

Grundsätzlich basiert dieses Verfahren auf der Fähigkeit von Schwefelbakterien, z.B. *Sulfobacter oxidans*, H_2S unter Einwirkung von Sauerstoff in elementaren Schwefel und Schwefelsäure umzuwandeln (Jäkel et al., 2008).

Hierbei laufen folgende Reaktionen ab:



Die Schwefelsäure (H_2SO_4) kann aber auch direkt über einen Reaktionsschritt gebildet werden.



Da Thiobacillen omnipräsent sind, müssen diese dem System nicht extra zugeführt werden.

Innerhalb der Versuchsanlage wird die biologische Entschwefelung über eine Tropfkörperkolonne realisiert (Abbildung 55). Hierbei wird der im Biogas enthaltene Schwefelwasserstoff direkt in der Tropfkörperkolonne oxidiert. Diese ist mit Füllkörpern gefüllt, auf denen sich die Schwefelbakterien ansiedeln. Durch die Verwendung von Füllkörpern vergrößert sich die Oberfläche, wodurch eine hohe Anreicherung von Mikroorganismen und somit hohe Abbauraten erreicht werden.

Zur Versorgung der Mikroorganismen mit Nährstoffen und zur Schaffung idealer Lebensbedingungen wird die Füllkörperschüttung bei konstanter Temperatur von 35°C und einem pH-Wert zwischen 1,3 und 1,5 mit einer Nährlösung (Suspension) berieselt. Wöchentlich wurden zur Versorgung der Mikroorganismen mit Nährstoffen 100 ml eines handelsüblichen NPK-Düngers in die Suspension gegeben. Zum Einhalten eines konstanten pH-Wertes wurde bei Erreichen von $\text{pH} < 1,3$ Suspension abgelassen und durch Wasser ersetzt. Der zur H_2S -Oxidation notwendige Sauerstoffgehalt von 1,5 Vol.-% wird dem Rohgas schon vor dem Eintritt in die Tropfkörperkolonne in Form von Luft durch einen Kompressor zugeführt. Das Rohgas-Luft-Gemisch strömt vom unten nach oben durch die Kolonne und die Nährlösung wird im Gegenstrom geführt.



Abbildung 55: Tropfkörperkolonne mit Schaufenster (Füllkörper) zur biologischen Entschwefelung

Nach der Inbetriebnahme der biologischen Entschwefelungsanlage (BEA) zeigte sich, dass der gemessene Sauerstoffgehalt großen Schwankungen unterlag. Bei diesem Messwert geht es vor allem darum, die Regeltechnik so einzustellen, dass zu jedem Zeitpunkt eine gute H_2S -Oxidation erreicht wird, und das Biogas nicht durch eine zu hohe Luftzufuhr zu stark verdünnt wird. In Abbildung 56 ist das Einspielen der Luftzufuhr dargestellt. Zu Beginn der Messungen zeigte sich, dass neben dem Sauerstoffgehalt auch der gemessene Gehalt an Schwefelwasserstoff stark schwankte, was sich durch die Inbetriebnahme des Methananreicherungsmoduls weiter verstärkte (Abbildung 56, links). Als Ursache zeigte sich, dass durch die Inbetriebnahme des Kompressors vor der Methananreicherung der Volumenstrom für Rohbiogas (Abbildung 56, rechts) stark anstieg, was zu einem höheren Durchsatz durch die Tropfkörperkolonne und zu einer schlechteren biologischen Entschwefelung führte.

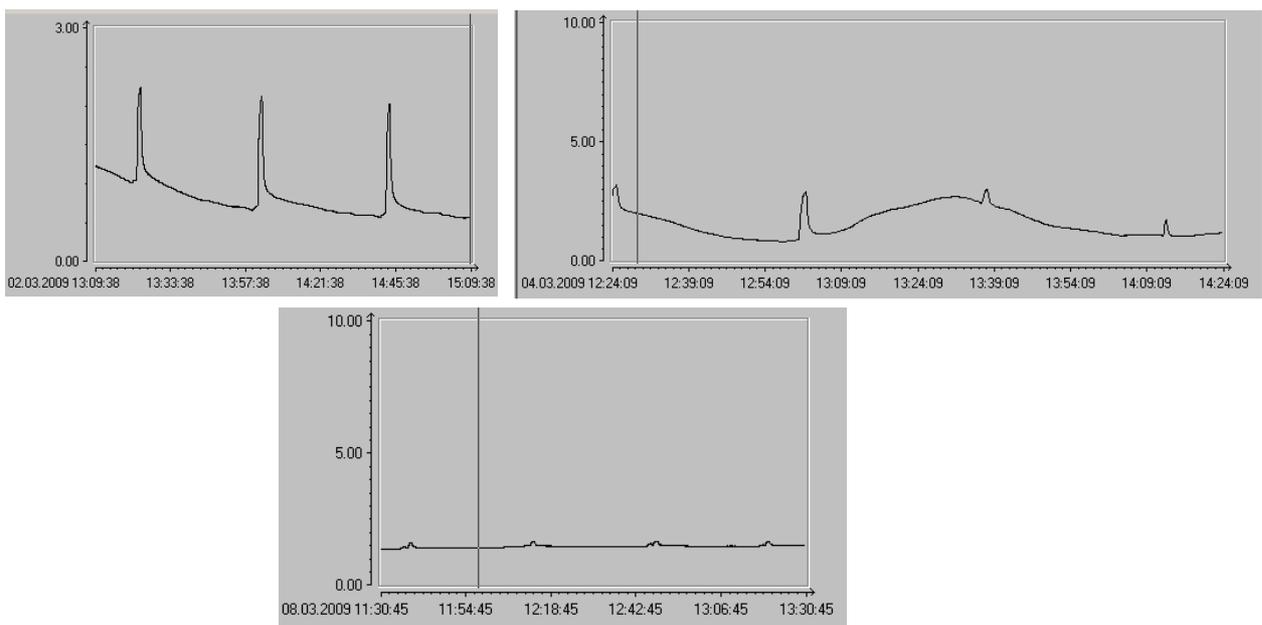


Abbildung 56: Einspielen der Sauerstoffregelung

Diese Schwankungen führten bei niedrigem Sauerstoffgehalt zu einer schlechten biologischen Entschwefelung und bei hohen Sauerstoffgehalten zu einer Verdünnung des Biogases von bis zu 20 % CH₄. Durch ein genaues Einspielen aller Komponenten konnte der Sauerstoffgehalt im biologisch entschwefeltem Gas auf 1,4 % konstant eingestellt werden und somit eine optimale Entschwefelungsleistung von 98 % realisiert werden.

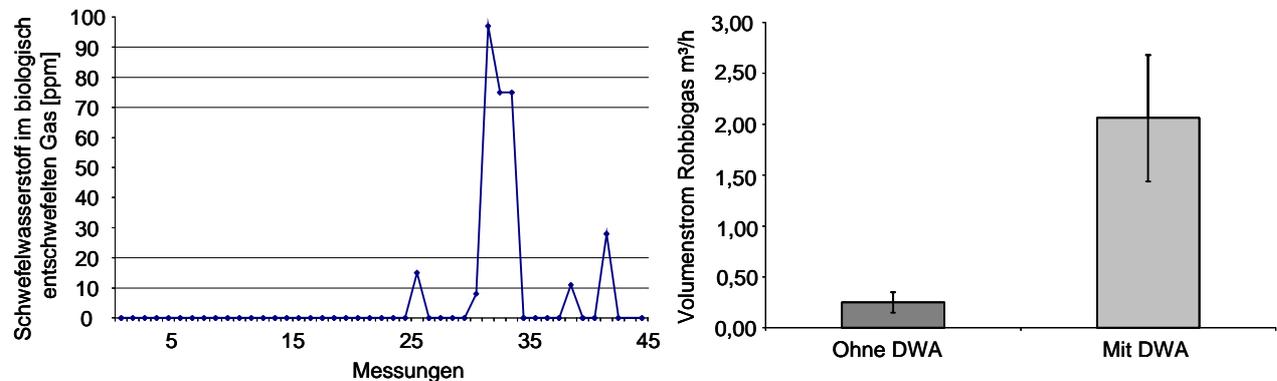


Abbildung 57: Einfluss des Volumenstroms von Rohbiogas auf den Schwefelwasserstoff im biologisch entschwefeltem Gas.

Ferner zeigte sich mit der Inbetriebnahme des Methananreicherungsmoduls, dass für eine kontinuierliche Produktion von Biomethan der Volumenstrom von großer Bedeutung ist. Durch die Größe Folienspeicher von 27 Nm³, mussten die Volumenströme so angepasst werden, dass ein Druck von mindestens 0,1 mbar vorhanden ist, da die biologische Entschwefelung sich sonst automatisch abstellt. Auf das Zusammenspiel aller Anlagenkomponenten zum Erreichen eines kontinuierlichen Anlagenbetriebs wird in Kapitel 9 noch einmal gesondert eingegangen.

7.1 Entschwefelungsgrad der biologischen Entschwefelung

Um zu bestimmen, wie effizient die biologische Entschwefelung H₂S aus dem Rohbiogas entfernt, werden die durchschnittlichen Ein- und Ausgangskonzentrationen verglichen und der Entschwefelungsgrad bestimmt. Für die Berechnung wurde der H₂S Gehalt nach dem Rohbiogaszähler und vor dem Eintritt in die Tropfkörperkolonne (Rohgas) sowie direkt am Speicher des biologisch entschwefeltem Biogases (Reingas) gemessen. Der Entschwefelungsgrad berechnet sich nach Gl. 3-1 wie folgt:

$h_{(H_2S)} = \left[1 - \frac{c(H_2S)_{Reingas}}{c(H_2S)_{Rohgas}} \right] * 100$	Gl. 7-1
--	----------------

$h_{(H_2S)}$ = Entschwefelungsgrad der BEA im Bezug auf H₂S

$c(H_2S)_{Reingas}$ = H₂S-Konzentration im Reinbiogas

$c(H_2S)_{Rohgas}$ = H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die H₂S-Konzentrationen im Reingas schwankten für den betrachteten Zeitraum der Probenahmen zwischen 0 und 87 ppm, wobei Konzentrationen von über 20 ppm nur bei Störungen der Anlage, z.B. zu geringe Sauerstoffgehalte, aufgetreten sind. Für den

betrachteten Zeitraum ergab sich ein Durchschnittswert von 36 ppm. Das Rohbiogas wies eine Schwankungsbreite der H₂S-Konzentration von 300 ppm auf und enthielt im Durchschnitt ungefähr 1700 ppm H₂S. Somit ergibt sich für die biologische Entschwefelung ein Entschwefelungsgrad von 98 %.

$$h_{(H_2S)} = \left[1 - \frac{36 \text{ ppm}}{1700 \text{ ppm}} \right] * 100\% = \underline{\underline{98\%}}$$

7.2 Bilanzierung der biologischen Entschwefelung

Der Energiebedarf der biologischen Entschwefelungsanlage (BEA) wurde mit Kilowattstundenzählern erfasst. Mit dem Energiebedarf kann der Wirkungsgrad η der BEA nach Gleichung Gl. 7-2 berechnet werden.

$$h_{BEA} = \frac{E_{Reingas}}{E_{Rohgas} + E_{BEA}} \quad \text{Gl. 7-2}$$

h_{BEA} = energetischer Wirkungsgrad der biologischen Entschwefelungsanlage (BEA)

E_{BEA} = Energiebedarf der BEA

$E_{Reingas}$ = im Reingas enthaltene Energie

E_{Rohgas} = im Rohgas enthaltene Energie

$$E_{BEA} = \sum E_{Verbraucher}$$

$$\sum E_{Verbraucher} = E_{Luftgebläse} + E_{Suspen.} + E_{Rücklaufp.} + E_{Warmw.} + E_{Abluft} + E_{Umwälzp.} + E_{O_2-Messung} + E_{pH/Temp}$$

Der Energiebedarf aller Verbraucher wurde bis auf die Wochenenden täglich notiert, um einen kontinuierlichen Stromverbrauch der biologischen Entschwefelung geben zu können.

$$\sum E_{Verbraucher} = (13,07 + 0,27 + 1,14 + 1,15 + 4,96 + 1,08 + 1,10 + 0,18) \text{ kWh}$$

$$\sum E_{Verbraucher} = E_{BEA} = \underline{\underline{22,95 \text{ kWh}}}$$

Bei der Auswertung der Daten zeigte sich, dass vor allem die Energieverbraucher Suspensionspumpe, Rücklaufpumpe und Warmwasserboiler stark schwankten (Abbildung 58). Für den Boiler lassen sich die Schwankungen auf den langen Messzeitraum von einem Jahr und die Größe der Tropfkörperkolonne zurückführen. Die Suspensions- sowie die Rücklaufpumpe mussten während der Messperiode mehrmals auf die Suspensionsmenge angepasst werden, sodass sich hier die Laufzeit der Pumpen mehrmals änderte und zu einer großen Schwankungsbreite im Verbrauch führte.

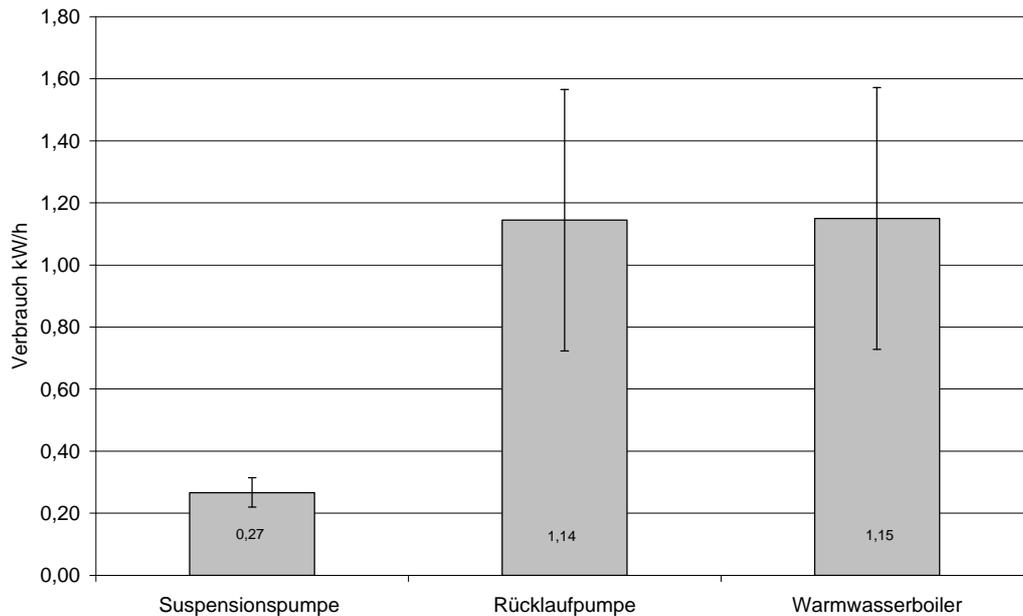


Abbildung 58: Verbraucher der biologischen Entschwefelung für den Zeitraum Oktober 2009 bis Oktober 2010.

Die im Biogas enthaltene Energie ergibt sich aus der nun folgenden Gleichung Gl. 7-3. Hierzu wird die im Biogas enthaltene Leistung P_{Biogas} berechnet und diese anschließend mit der Laufzeit multipliziert.

$$E_{Biogas} = P_{Biogas} * t \quad \text{Gl. 7-3}$$

E_{Biogas} = im Biogas enthaltene Energie [kWh]

$$P_{Biogas} = \dot{V}_{Biogas} * w_{Methan} * H_{uMethan} \quad \text{Gl. 7-4}$$

P_{Biogas} = im Biogas enthaltene Leistung [kW]

\dot{V}_{Biogas} = Volumenstrom Biogas [m³/h]

w_{Methan} = Methangehalt [Vol.-%]

$H_{uMethan}$ = unterer Heizwert von Methan 35,883 [MJ/m³]

Der Methangehalt im Rohbiogas betrug während des Messzeitraums mit Mittel 60 % mit einer Schwankung von 5 %. Somit ergibt sich eine Leistung im Rohbiogas von 11,96 kW. Der Volumenstrom des Gases wurde mittels eines eingebauten Zählers regelmäßig erfasst.

$$P_{Biogas(Rohgas)} = 2 \frac{m^3}{h} * 0,6 * 35,883 \frac{MJ}{m^3}$$

Das biologisch entschwefelte Gas hatte im Mittel 55 % Methan mit 6 % Schwankung und enthielt somit eine Leistung von 10,96 kW.

$$P_{\text{Biogas(Reingas)}} = 2 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * 0,55 * 35,883 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$$

Die im Gas enthaltene Leistung multipliziert mit der Zeit ergibt den Energiegehalt des Gases in kWh. Wird alles in Gl. 7-2 eingesetzt ergibt sich ein Wirkungsgrad h_{BEA} von 85 %.

$$h_{\text{BEA}} = \frac{263,04 \text{ kWh}}{287,04 \text{ kWh} + 22,95 \text{ kWh}} = 0,85 = \underline{\underline{85\%}}$$

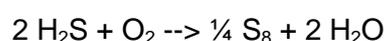
Dieser Wirkungsgrad spiegelt den realen Betrieb der biologischen Entschwefelung innerhalb der Versuchsanlage wider. Da es ein Ziel des Forschungsvorhabens war, eine kontinuierliche Produktion von Biomethan zu erreichen, mussten geringe Volumenströme gewählt werden, um ein Abschalten der Versuchsanlage zu verhindern (vgl. Kapitel 9). Mit größeren Volumenströmen ließe sich der Wirkungsgrad weiter steigern. Auch der Energiebedarf der biologischen Entschwefelung kann durch eine kleinere Tropfkörperkolonne, die weniger Energie zum Beheizen benötigt, weiter reduziert werden.

7.3 Feinentschwefelung mittels Aktivkohle

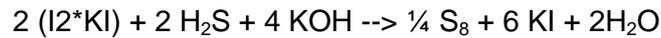
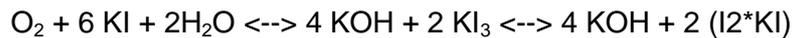
Da bei der biologischen Entschwefelung H₂S oftmals nicht komplett entfernt werden kann, wird zusätzlich die Entschwefelung über Aktivkohle als Feinentschwefelungsverfahren eingesetzt. Die Betriebskosten dieses Verfahrens sind im Vergleich zur biologischen Entschwefelung viel höher, so dass sich ihr Einsatz im Einzelbetrieb ohne vorherige Grobentschwefelung nicht rechnet. In der Versuchsanlage kann die H₂S-Konzentration des Biogases nach der Tropfkörperkolonne bereits unter die Nachweisgrenze gesenkt werden. Die Ergebnisse zeigen aber, dass dies nicht immer sichergestellt werden kann. Daher wird die Aktivkohle hier als „Polizeifilter“ eingesetzt. So kann sichergestellt werden, dass bei nachfolgenden Prozessen keine Beeinträchtigungen entstehen und die Reinheit des Gases gegeben ist.

Das Verfahren beruht auf der Adsorption von H₂S und eine katalytische Oxidation an der Oberfläche der Aktivkohle. Als Katalysator werden Kaliumjodid oder Kaliumcarbonat eingesetzt und durch Imprägnierung der Aktivkohle aufgetragen. Die Verwendung von Katalysatoren führt zu einer höheren Beladungskapazität der Aktivkohle und zu einer schnelleren (Klinski, 2006).

In der Versuchsanlage kam eine kaliumjodierte Aktivkohle zum Einsatz. Diese kann nur dann verwendet werden, wenn Sauerstoff und Wasserdampf (in Form von Luftfeuchtigkeit) vorliegen. Der Sauerstoff ist nach der biologischen Entschwefelung bereits vorhanden. Die Luftfeuchtigkeit bildet einen Wasserfilm auf der Aktivkohlenoberfläche in dem sich H₂S und O₂ lösen. Der O₂ reagiert anschließend bei einer Temperatur von 50 °C – 70 °C und einem Betriebsdruck von 9 bar mit H₂S zu elementarem Schwefel und Wasser.



Die folgenden Gleichungen zeigen den genauen Reaktionsablauf.



Der elementare Schwefel wird an der inneren Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert. Dabei kann diese mit bis zu 100 Gew.-% Schwefel beladen werden (Urban et al., 2009). Die Aktivkohle muss nach einer gewissen Zeit ausgetauscht werden.

Die Vorteile in der Feinentschwefelung mit Kaliumjodid imprägnierter Aktivkohle liegen in der hohen Beladungskapazität und einer hohen Endreinheit des Gases. Die hohe Endreinheit zeigt sich auch in den durchgeführten Spurengasmessungen. Nachteilig ist die Notwendigkeit von Sauerstoff zur optimalen Entschwefelung (Urban et al., 2009).



Abbildung 59: Kolonne zur Feinentschwefelung (1), Druckspeicher für feinentschwefeltes Biogas (2)

Die Feinentschwefelung der Versuchsanlage und führte zu einem H_2S Gehalt von 0 ppm. Das vom Reingasspeicher kommende Gas wurde mittels eines zweistufigen Hubkolbenverdichters auf 11 bar verdichtet (Abbildung 60), passierte die Feinentschwefelung und wird im Vorfeld der Methananreicherung in einem Druckspeicher zwischengespeichert (Abbildung 59 (2)).



Abbildung 60: Hubkolbenverdichter

8 Umbauarbeiten an der DWA

Wie bereits erwähnt, wurde die DWA in der Vergangenheit zur Aufbereitung des im Vorfeld generierten Wasserstoffes eingesetzt. Da es ein Forschungsziel dieses Projektes war, die Eignung einer HT-PEM-Brennstoffzelle zur Verstromung von Biogas mit unterschiedlichen CH_4 -Qualitäten aufzuzeigen, wurde die Funktionsweise der DWA angepasst. Sie dient nun zur Anreicherung von Methan im Biogas, wobei Methangehalte bis auf Erdgasqualität angestrebt werden. Die Anreicherung von Biogas zu Biomethan gewinnt in Zukunft immer mehr an Bedeutung, da Biomethan eine kostengünstige Alternative zum Erdgas darstellt.

Die DWA setzt sich aus vier einzelnen Adsorberkolonnen, mit einem Volumen von jeweils 32 Litern, zusammen. Diese befinden sich in einem Mantelbehälter, welcher gleichzeitig als Pufferbehälter dient (Abbildung 61).

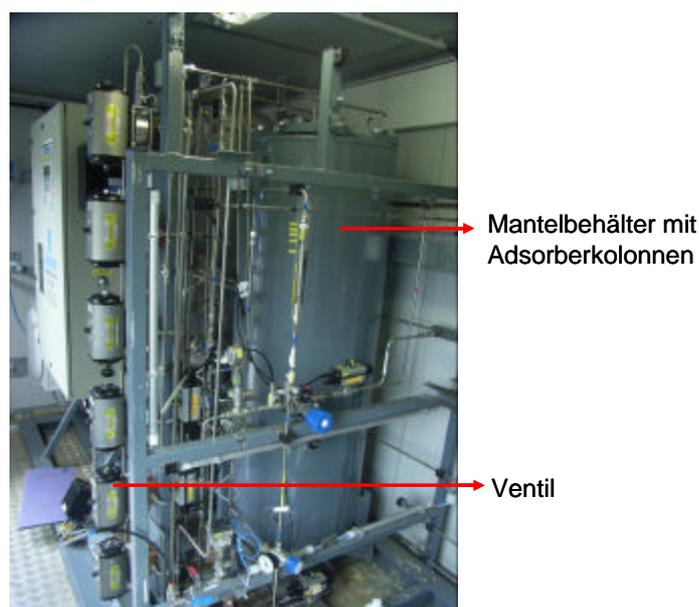


Abbildung 61: Druckwechseladsorptionsanlage

Um die Umbaumaßnahmen zu verdeutlichen erfolgt an dieser Stelle noch einmal eine kurze Darstellung der früheren Funktionsweise.

In den Adsorbern der DWA wurde ein Druck von ca. ungefähr 7 bar aufgebaut, welcher es nur bestimmten Komponenten ermöglichte an der Oberfläche der Adsorbentien zu adsorbieren. Da Wasserstoff nicht adsorbiert werden sollte, musste auf den Durchbruch der am leichtesten adsorbierbaren Komponente, hier Kohlenmonoxid, gewartet werden, welche zur Kontrolle der Zyklen am Ausgang der Adsorber detektiert wurde.

Sobald Kohlenmonoxid am Ausgang wahrgenommen wurde, folgte die Unterbrechung des Adsorptionsprozesses, das bedeutet, dass die Produktleitung vorübergehend durch ein Ventil verriegelt und der Adsorber im Gegenstrom entspannt wurde. Nachdem der Druck im Adsorber auf den ungefähren Umgebungsdruck abgefallen war, wurde mit reinem Wasserstoff, welcher zuvor gewonnen wurde, gespült. Die Spülung wurde im Gegenstrom gefahren, was bedeutet, dass von oben nach unten gereinigtes Gas in den Adsorber geführt wurde. Während des Spülvorganges sollten möglichst alle adsorbierten Stoffe wieder desorbiert werden. Im Anschluss an die Spülung wurde erneut der Druck aufgebaut, um den Adsorptionsprozess wieder im Gleichstromprozess beginnen zu lassen. Zeitgleich zur Regeneration wurde der benachbarte Adsorber eingeschaltet, sodass kein Stillstand in der Produkterzeugung entstand. Insgesamt sorgten vier Adsorber, die immer paarweise betrieben wurden, für eine konstante Wasserstoffversorgung der Brennstoffzelle.

Das zu Wasserstoff reformierte Biogas wurde von oben auf das Feed-Ventil gegeben. Von diesem Ventil aus wurde das Biogas jeweils auf einen der vier Adsorber geleitet. Die Adsorber wurden zeitlich versetzt betrieben, damit ein kontinuierlicher Volumenstrom gewährleistet werden konnte. Nachdem in den DWA-Kolonnen aus dem Reformatgas Wasserstoff angereichert wurde, wurde das Produktgas über das Produktventil zum Wasserstoffspeicher geleitet. Eine Abgasleitung, mit der das gespülte Schlechtgas abgeführt wurde, befand sich unterhalb der DWA, da die Regeneration im Gegenstromverfahren betrieben wurde. Die Gegenstromentspannung war im oberen Bereich zu finden. Sie dient zum Druckaufbau in einem neuen Adsorber, um den vorhandenen Druck nicht ungenutzt über die Abgasleitung abzulassen. Ebenfalls im oberen Bereich war die Gleichstromentspannung angebracht, die mit Hilfe der Druckaufbauleitung für den nötigen Betriebsdruck sorgte. Die vier Adsorber verfügen jeweils über eine Druckmessstelle, über die der jeweilige Betriebszustand überwacht werden kann. Eine weitere Druckmessstelle war vor dem Wasserstoffspeicher zu finden.

Zu Beginn der Umbauarbeiten wurden alle Adsorberkolonnen neu befüllt (Abbildung 62). Das dabei eingesetzte Adsorptionsmittel hat eine einheitliche Porenstruktur, so dass nur Moleküle mit einem bestimmten Durchmesser adsorbiert werden. Beim Durchströmen eines Adsorbers mit Biogas wird aufgrund der kleineren Molekülstruktur hauptsächlich CO_2 , N_2 , O_2 und H_2O adsorbiert (vgl. Abbildung 65). Die größeren CH_4 -Moleküle werden nur sehr wenig an das Kohlenstoffmolekularsieb gebunden, da sie wegen ihrer Molekülgröße nicht in die Poren des Adsorbers passen. Dadurch hierdurch ergibt sich in Strömungsrichtung der Adsorberkolonne eine Anreicherung von Methan. Am Adsorberkopf kann so bei optimaler Strömungsgeschwindigkeit und Adsorptionszeit sowie eines optimalen Adsorptionsdrucks von 5 bar bis 7 bar ein Methangehalt des angereicherten Gases bis auf Erdgasqualität erreicht werden.



Abbildung 62: Befüllen der Adsorberkolonnen zur Abtrennung von Kohlendioxid.

Um die Adsorber nach jedem erfolgten Zyklus wieder zu Reinigen erfolgte der Einbau einer Vakuumpumpe (Abbildung 63). Diese erzeugt den notwendigen Unterdruck, um das abgetrennte CO_2 wieder vollständig zu desorbieren. Ferner ermöglicht der Einsatz einer Vakuumpumpe eine nahezu unbegrenzte Funktionsfähigkeit des Kohlenstoffmolekularsiebes.



Abbildung 63: Vakuumpumpe zur Desorption von Kohlendioxid.

Fernerhin mussten Leitungen neu verlegt, umgebaut und die ursprüngliche Programmierung der Ventile auf die neue Funktionsweise angepasst werden. Nach den erfolgten Umbauarbeiten ergibt sich nun folgende Funktionsweise der DWA. Die neue Programmierung ermöglicht ein manuelles Einstellen von Ventilschaltzeiten, sodass unterschiedliche CH_4 -Gehalte erzielt werden können.

Das vollständig entschwefelte, entwässerte und verdichtete Biogas strömt von unten nach oben durch einen der vier Adsorber. Anhand des erstellten R & I Fließbildes (Abbildung 64) ist zu sehen, wie das feinentschwefelte Biogas im neuen Betriebszustand in den unteren Bereich der DWA geleitet wird. Von dort aus wird das Gas über das Feed-Ventil der Feedleitung (FEED) auf eine der 4 verschiedenen Kolonnen der DWA verteilt. Dabei ist zu beachten, dass die Kolonnen zeitlich versetzt angeströmt werden, sodass ein quasi-kontinuierlicher Betrieb der Biogasaufreinigung gewährleistet werden kann. Der erforderliche

Druck für den Feedstrom wird durch die ebenfalls neu verlegte Druckaufbauleitung (DA) gegeben. Neben der Leitung für die Gegenstromentspannung (GEE) wurde noch eine weitere Leitung, die Evakuierungsleitung (EVAK), am Fußende der DWA eingebaut. Während die Gegenstromentspannungsleitung lediglich für das Ablassen des Druckes im Adsorber zuständig ist, trägt die Evakuierungsleitung mit einer Vakuumpumpe zusätzlich zur Desorption von CO₂ bei.

Wie aus Abbildung 64 ersichtlich ist, sind die vier genannten Leitungen bzw. Anschlüsse am Fuß der DWA vorzufinden. Am oberen Kopfende führen 2 Leitungen (Produktgasleitung und Gleichstromentspannungsleitung) hinaus. Dabei führt die Gleichstromentspannungsleitung vom Kopfende der DWA zur Druckaufbauleitung am Fußende, damit der abzulassende Überdruck des einen Adsorbers gleichzeitig zum Druckaufbau eines anderen genutzt wird und somit diese Energie in Druckform nicht verloren geht.

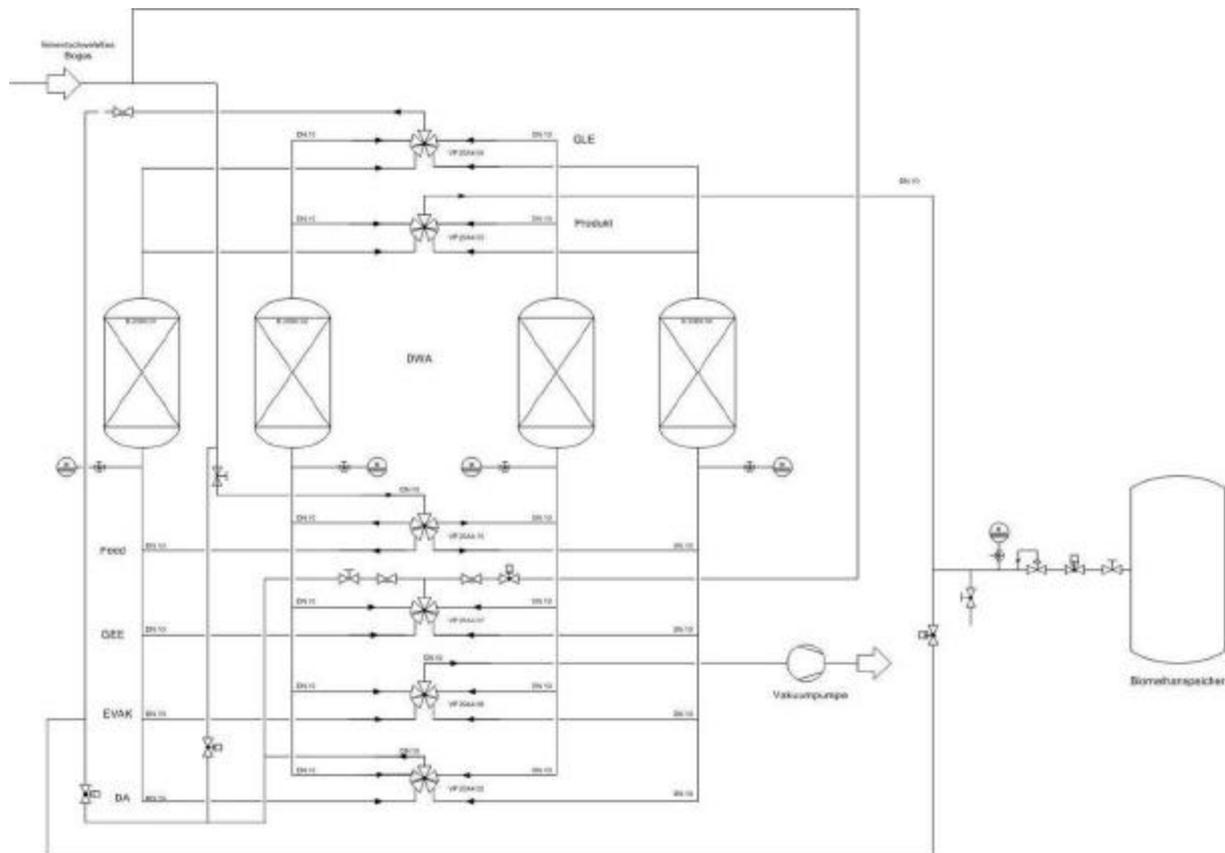


Abbildung 64: R & I – Fließbild der Druckwechseladsorption zur Anreicherung von Methan.

8.1 Einfahrbetrieb der Druckwechseladsorptionsanlage zur Methananreicherung

Die Druckwechseladsorption (DWA) wird in den meisten Fällen zur Trennung oder Aufbereitung eines Gasgemisches verwendet. Das Verfahren ist weltweit in großer Zahl im Einsatz und technisch ausgereift (Urban et al., 2009). Es wird vor allem zur Anreicherung von Sauerstoff oder Wasserstoff aber auch zur Abtrennung von Stickstoff oder Kohlendioxid aus Erdgas oder Biogas verwendet. Hohe Drücke und tiefe Temperaturen verbessern die Adsorption.

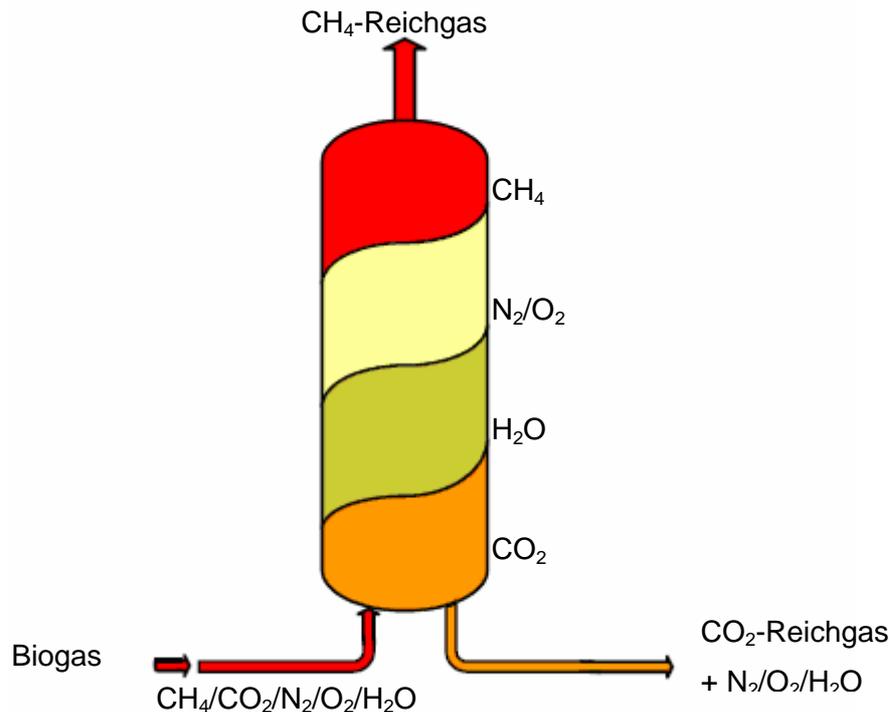


Abbildung 65: Adsorptionsverhalten einer DWA-Kolonne gefüllt mit Kohlenstoffmolekularsieb (Schulte-Schulze Berndt, 2003)

Wie in Abbildung 65 zu sehen ist, brechen bei zu großer Adsorptionszeit nach dem CH_4 zunächst N_2 und O_2 durch und anschließend H_2O und CO_2 .

Kurz vor dem Durchbruch, wird die Adsorption beendet. Durch Druckminderung beginnt die Regeneration (Desorption). Nach Reduzierung des Drucks auf Umgebungsniveau wird mit Hilfe der Vakuumpumpe ein Unterdruck erzeugt. Dadurch werden die zuvor adsorbierten Gase wieder desorbiert und das Adsorptionsmittel regeneriert. Die Nutzungsdauer des eingesetzten Kohlenstoffmolekularsiefs ist theoretisch unbegrenzt, da es nach der Regeneration wieder vollkommen frei von adsorbierten Substanzen vorliegt.

Die Verschaltung verlief zu Beginn über vier Phasen mit insgesamt 16 Schaltschritten. Vier Phasen zusammen ergaben einen Zyklus. Dabei durchläuft jede Kolonne die folgenden Vorgänge jeweils 4 Schaltschritte lang. Über die Einstellung der Schaltzeiten kann die Länge der Adsorption sowie der Desorption bestimmt werden.

Die vier Phasen gliedern sich in:

1. Druckaufbau
2. Adsorption
3. Druckausgleich
4. Evakuierung

Nachdem das gereinigte Rohgas mit Hilfe eines Kompressors auf 10 bar verdichtet wurde, wird in der Startphase ein Druck von 5 bar bis 6 bar in der ersten Kolonne aufgebaut. Ist dieser erreicht, entsteht in der zweiten Phase ein Produktstrom mit CH_4 -reichem Gas. In der dritten Phase wird zunächst ein Druckausgleich mit der übernächsten Kolonne durchgeführt. In der dann bereits ein Anfangsdruck von 2,5 bar aufgebaut wird. Anschließend wird der Druck auf Umgebungsniveau entspannt. Da dieses Gas noch eine relativ hohe Restkonzentration an Methan besitzt, geschieht die letzte Druckentspannung über eine Rezirkulationsleitung. Das Gas gelangt so wieder in den Biogasstrom vor dem Kompressor

und kann erneut angereichert werden. In der vierten Phase wird die Adsorptionskolonne evakuiert, um eine vollständige Regeneration zu erreichen. Anschließend steht die Kolonne zum erneuten Druckaufbau in der folgenden Phase zur Verfügung. Da Schwefelwasserstoff die Adsorptionsleistung des Kohlenstoffmolekularsiebs verringern kann, war auch hier die Feinentschwefelung mittels Aktivkohle notwendig.

Da die Druckwechseladsorption ein trockenes Adsorptionsverfahren ist, hat dieses Verfahren große Vorteile gegenüber anderen Anreicherungsverfahren. Dazu gehören die Vermeidung von Prozessabwässern, der nicht notwendige Einsatz von Chemikalien sowie das Vermeiden von Korrosionsschäden. Ein weiterer Vorteil ist die Adsorption von Verunreinigungen neben CO_2 , N_2 , O_2 und H_2O . So kann ein Produktgas mit sehr hoher Reinheit gewonnen werden.

Nach ersten Versuchen zeigte sich eine Methananreicherung von bis zu fast 70 %. Diese Anreicherung ist für unterschiedlichen Ventilschaltzeiten in Abbildung 66 dargestellt. Somit konnte lediglich eine Anreicherung von maximal 17 % erreicht werden. Um die Qualität von Erdgas zu erhalten, sind aber Anreicherungen von über 40 % CH_4 notwendig.

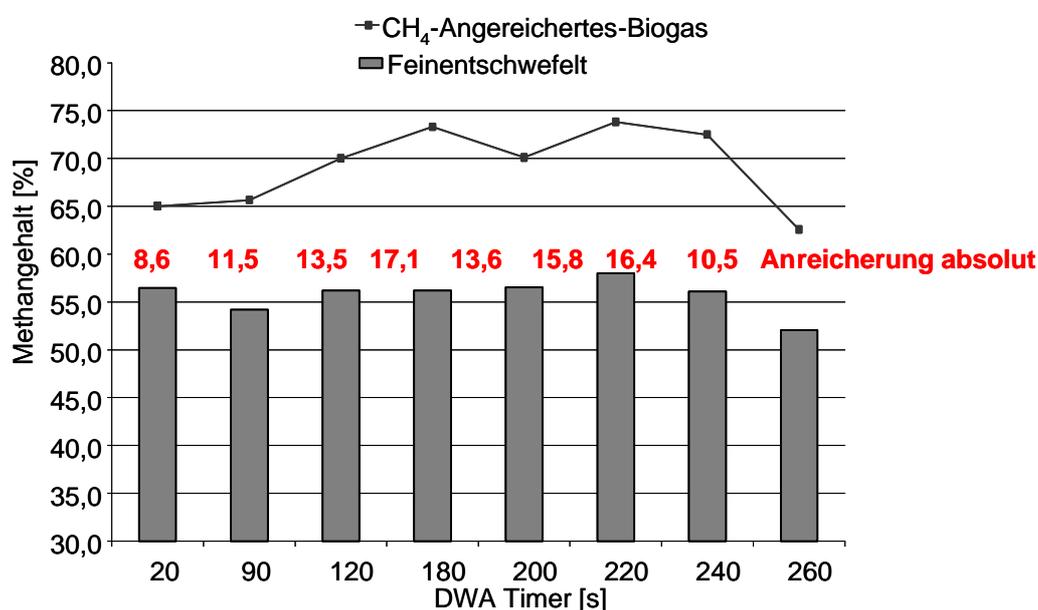


Abbildung 66: Anreicherung von Methan mittels Druckwechseladsorption.

Aus diesem Grund wurden alle Schaltschritte einer erneuten Überarbeitung unterzogen. Es zeigte sich, dass hier noch weitere Anpassungen erfolgen mussten. Folgende Arbeiten wurden anschließend durchgeführt:

Erstellen eines neuen Ventilschaltplans (Tabelle 4)

Reduzierung der Schaltschritte von 16 auf 8

Neuordnung der Kolonnenreihenfolge

Änderung der Ventilstellungen

Tabelle 4: Ventilschaltplan der DWA zur Anreicherung von Methan

		Zyklus 1			Zyklus 2				Zyklus 3				Zyklus 4				
		Adsorption	Totzeit	Totzeit	GLE	GEE	Totzeit	Totzeit	Evakuierung	Totzeit	Totzeit	Totzeit	Da	Totze	Totzeit		
B20B4.01		Da	Totzeit	Totzeit	Adsorption	Totzeit	Totzeit	GLE	GEE	Totzeit	Evakuierung	Totzeit	Da	Totze	Totzeit		
B20B4.02		Evakuierung	Totzeit	Totzeit	Da	Totzeit	Totzeit	Adsorption	Totzeit	Totzeit	GLE	Gee	Totzeit	Evakuierung	Totzeit		
B20B4.03		GLE	GEE	Totzeit	Evakuierung	Totzeit	Totzeit	Da	Totzeit	Totzeit	Adsorption	Totzeit	GLE	Gee	Totzeit		
B20B4.04		GLE	GEE	Totzeit	Evakuierung	Totzeit	Totzeit	Da	Totzeit	Totzeit	Adsorption	Totzeit	GLE	Gee	Totzeit		
		Timer1	Timer 2 3 4			Timer1	Timer 2 3 4			Timer1	Timer 2 3 4			Timer1	Timer 2 3 4		
Schritt		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
FEED	VP20A4.10	1		1		2		2		3		3		4		4	
Da	VP20A4.05	2		2		3		3		4		4		1		1	
EVAK	VP20A4.06	3		3		4		4		1		1		2		2	
GEE	VP20A4.07	3	4	4		4	1	1		1	2	2		2	3	3	
GLE	VP20A4.04	4		4		1		1		2		2		3		3	
Prod	VP20A4.03	1		1		2		2		3		3		4		4	
DaFeed	VP20A4.14	o		o		o		o		o		o		o		o	
DaProd1	VP20A4.12	o		o		o		o		o		o		o		o	
DaProd2	VP20A4.09	x	o	o		x	o	o		x	o	o		x	o	o	
Rez.	VP20A4.08	o	x	x		o	x	x		o	x	x		o	x	x	

0 = Ventil geschlossen

x = Ventil geöffnet

Die Timer 2 bis 4 wurden zusammengefasst. Dies bedeutet für die Zeiteinstellung für jeden Zyklus, dass die Summe aller drei Timer gleich der Ventilschaltzeit von Timer 1 ist. Im oberen Drittel sind die Phasen der einzelnen Kolonnen aufgelistet (B20B4. 01-04). Im unteren Teil befinden sich die angesteuerten Ventile mit den dazugehörigen Kolonnen (1-4). Die Kennzeichnungen 0 und x bezeichnen den Zustand der Druckluftventile einzelner Leitungen im jeweiligen Schaltschritt. Dieser erneute Umbau führte zu einer optimalen Methananreicherung.

8.2 Einfahrbetrieb der Druckwechseladsorption nach erneuten Umbaumaßnahmen

8.2.1 Totzeiterfassung

Zur Erfassung der Totzeit wurde die Druckwechseladsorptionsanlage mit dem Inertgas Stickstoff gespült. Hierdurch wurde das im System befindliche Biogas verdrängt, so dass bei einer Probenahme keine Gasrückstände von CH₄, CO₂, O₂ und H₂S zu ermitteln waren. Anschließend wurde eine Adsorption bei Umgebungsdruck über die erste Adsorptionskolonne durchgeführt. Dabei wurde in regelmäßigen Abständen eine Probe des Produktgases entnommen. Durch Messen der Gaskonzentrationen in den jeweiligen Proben konnte ermittelt werden, wann der Stickstoff vom Biogas vollständig aus dem System verdrängt wird.

In Abbildung 67 ist der Anstieg der Methankonzentration über die Zeit dargestellt. Dieser gibt die Zeitspanne zwischen Einströmen des Feed-Stroms und Austreten eines Produktstroms wider. Dabei ist zu erkennen, dass erst nach einer Adsorptionszeit von 64 Sekunden die Methankonzentration im Produktgas deutlich ansteigt. Erst nach einer Zeit von 96 Sekunden ist die Konzentration im Produktgas auf einem gleichbleibenden Niveau. Bei Adsorptionszeiten kleiner 64 Sekunden enthielten die Gasproben fast ausschließlich Stickstoff. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde mit der Probenahme zur Erfassung von Durchbruchkurven erst bei 96 Sekunden begonnen.

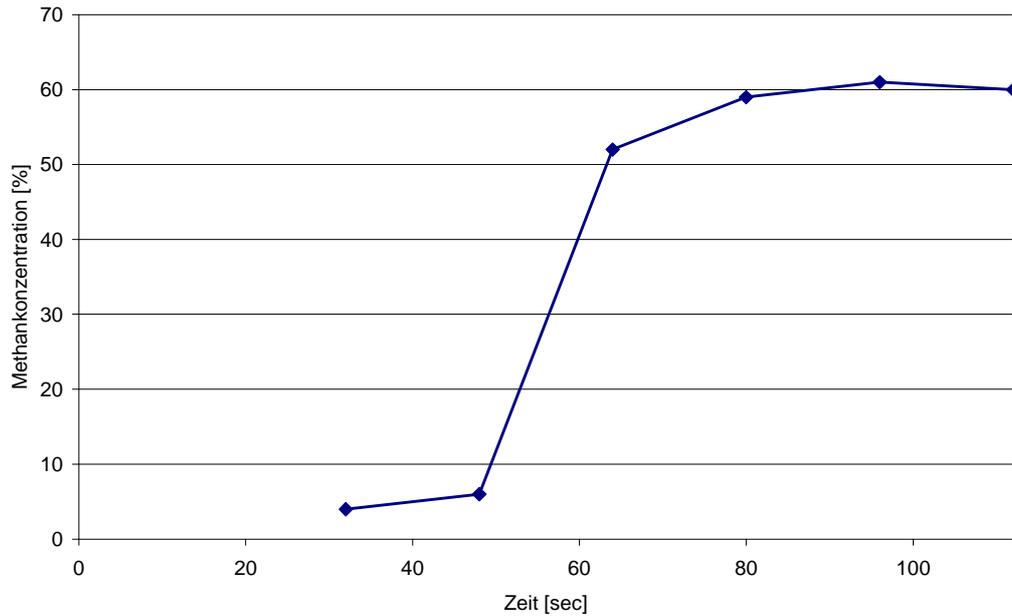


Abbildung 67: Totzeiterfassung der Druckwechseladsorptionsanlage

8.2.2 Methananreicherung und Kohlendioxid-Durchbruchkurve zur Bestimmung der maximalen Adsorptionszeit

In Abbildung 68 und Abbildung 69 ist die Methananreicherung sowie die Durchbruchkurve von CO₂ dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass erst nach 300 Sekunden ein Produktstrom vorliegt, da der hierfür nötige Druck von 5 bar erst aufgebaut werden muss. Die höchste Methananreicherung wird direkt zu Beginn zwischen einer Adsorptionszeit von 300 Sekunden und 540 Sekunden erhalten. Während dieser Zeit enthält das Produktgas bis zu 99 % Methan. Bei einer Adsorptionszeit größer 540 Sekunden sinkt der Methangehalt im Produktgas stetig bis auf ca. 80 % ab. Dieser bleibt dann bis zu einer Zeit von 2100 Sekunden konstant.

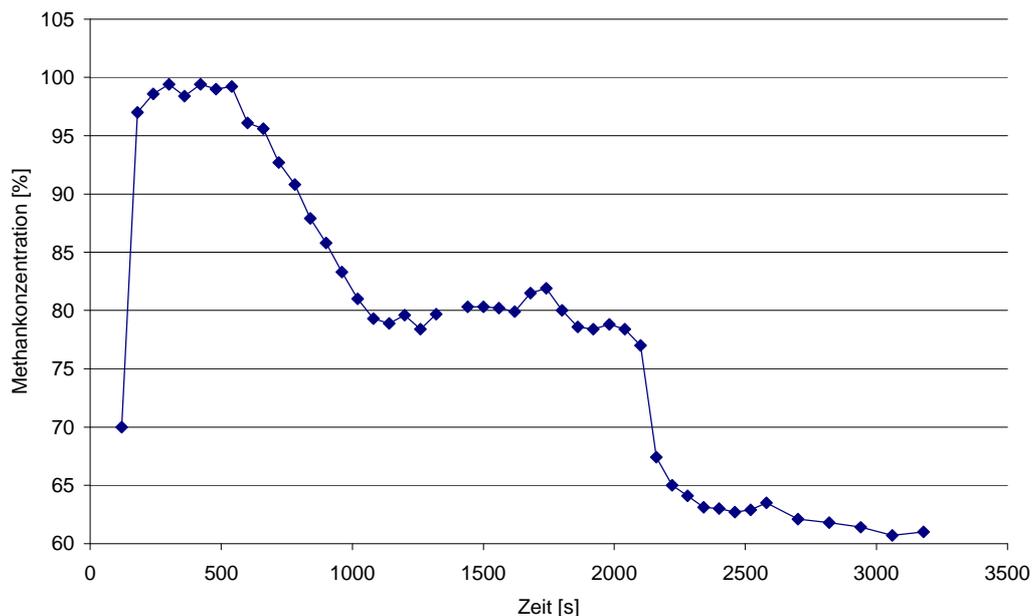


Abbildung 68: Methananreicherung zur Bestimmung der maximalen Adsorptionszeit

Ursache hierfür ist der Durchbruch von Stickstoff und Sauerstoff, die auf Grund ihres größeren Moleküldurchmessers bereits bei kleineren Adsorptionszeiten durchbrechen (siehe Abbildung 65). Steigt die Adsorptionszeit über 2100 Sekunden bricht auch das Kohlendioxid durch, so dass die Methankonzentration im Produktgas bis auf 60 % abfällt.

Durch die Messung der CO₂-Konzentration im Produktgas konnte der Zeitpunkt des Durchbruchs genauer bestimmt werden (Abbildung 69). Dieser war zunächst nur leicht bei einer Adsorptionszeit von 1860 Sekunden, dann deutlich bei einer Zeit von 2100 Sekunden zu erkennen. Hier stieg die CO₂-Konzentration schlagartig von 4 % auf 26 % an. Auf Grund der gemessenen Durchbruchkurven ist eine Adsorptionszeit zwischen 300 Sekunden und 540 Sekunden zur vollständigen Methananreicherung am besten geeignet.

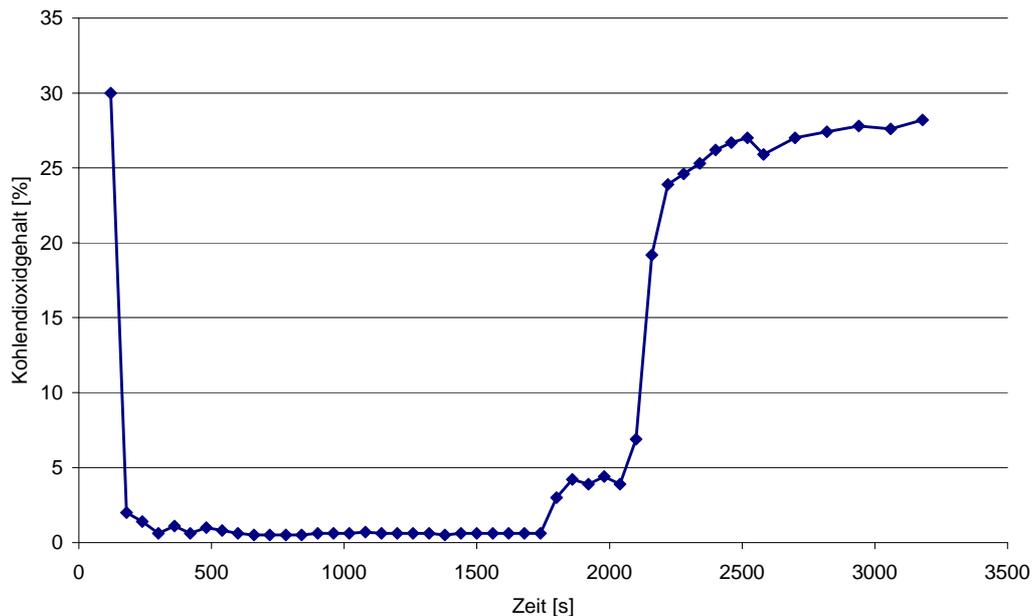


Abbildung 69: CO₂-Durchbruchskurve der ersten Adsorptionskolonne

8.2.3 Ermittlung der optimalen Ventilschaltzeit

Ziel einer Druckwechseladsorption ist es, Biomethan mit einer möglichst hohen CH₄-Konzentration kontinuierlich zu erzeugen. Dies ist nur möglich, wenn die Adsorptions- und Desorptionszeiten jeder einzelnen Kolonne optimal eingestellt sind. Wird eine zu hohe Adsorptionszeit gewählt, brechen zunächst Stickstoff, Sauerstoff, Wasser in Form von Wasserdampf und Kohlendioxid durch. Dadurch sinkt die Methanausbeute erheblich. Zusätzlich ist das Adsorptionsverhalten stark vom Durchfluss des Feedstroms abhängig. Wurde dieser auf einen Wert von <2 m³ pro Stunde eingestellt, konnten die zur Adsorption notwendigen 5 bar in der jeweiligen Adsorptionskolonne nur bei sehr großen Ventilschaltzeiten erreicht werden. Dadurch war auch die Ausbeute des Produktstroms geringer. Wird ein sehr großer Durchfluss gewählt, bricht die Adsorptionskurve schnell durch. Ferner muss darauf geachtet werden, dass ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage sichergestellt ist. Innerhalb der Versuchsanlage ist die Durchflussrate durch die Entschwefelungsleistung der biologischen Entschwefelung reglementiert. Dadurch kann die DWA mit einem maximalen Durchfluss von 3 m³ bis 4 m³ betrieben werden. Zur Ermittlung der optimalen Ventilschaltzeiten wurde die DWA bei verschiedenen Schaltzeiten betrieben. Hierbei wurde zunächst mit einer kurzen Zeitspanne von 180 Sekunden begonnen und anschließend schrittweise bis auf 300 Sekunden erhöht. Zur Ermittlung des Methangehalts im angereicherten Biomethan wurde dann nach jeder Ventilschaltung eine Gasprobe entnommen. Es zeigte sich, dass ein Durchfluss von 3 m³/h sowohl eine kontinuierliche Produktion von Biomethan als auch hohe Methangehalte im Biogas ermöglicht.

Optimale Ventilschaltzeit bei einem Gasdurchfluss von 3 m³ pro Stunde

Durch die Variation der Ventilschaltzeiten kann die Gesamtadsorptionszeit gesteuert werden. Hierbei gibt es insgesamt vier verschiedene Schaltzeiten, die unterschiedlich eingestellt werden können. Wie bereits erwähnt, müssen die Ventilschaltzeiten der Timer 2-4 in Summe der Ventilschaltzeit von Timer 1 entsprechen (vgl. Tabelle 4). In den hier dargestellten Versuchsreihen wurden die vier Zeiten der Timer, hier am Beispiel von 180 s (Abbildung 70), für Timer 1 auf 180 s und für die Timer 2-4 auf 60 s eingestellt. Somit ergibt sich für den Durchlauf für einen Zyklus eine Zeit von 360 s und für den gesamten Durchlauf aller Adsorberkolonnen eine Zeit von 1440 s. In Abbildung 70 ist die CH₄-Anreicherung bei unterschiedlichen Ventilschaltzeiten (Timer 1) dargestellt. Die höchsten CH₄-Gehalte von im Mittel 97 % wurden bei einer Ventilschaltzeit von 240 s erzielt, was einer Gesamtzykluszeit von 1920 s entspricht.

Wurde die Ventilschaltzeit auf 300 Sekunden verlängert, sank der Methangehalt im Produktstrom. Die Ursache hierfür liegt in dem Durchbruch von CO₂, wodurch die CH₄-Konzentration im Produktgas verringert wird.

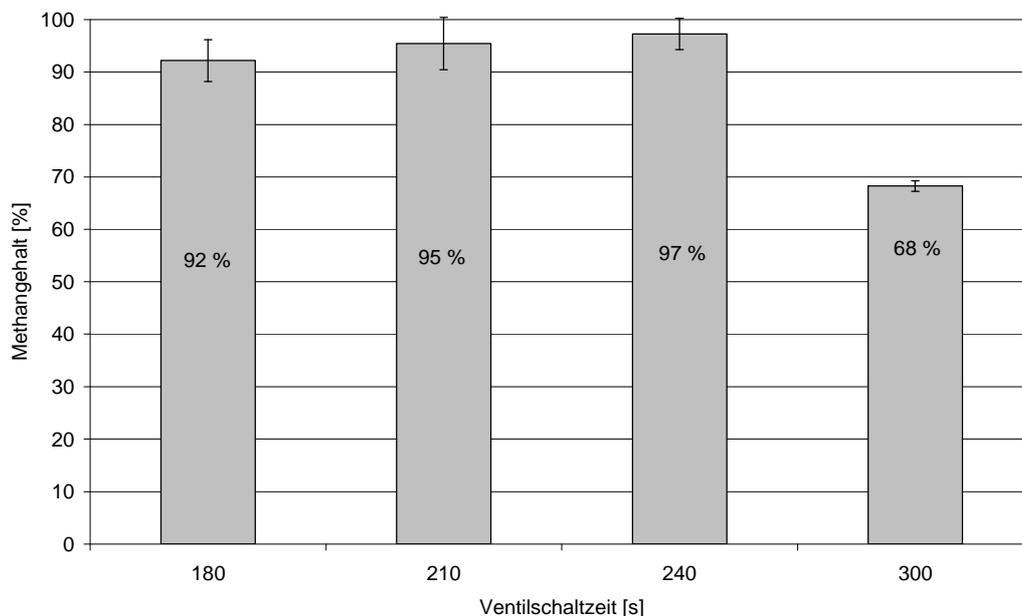


Abbildung 70: Methankonzentrationen in Abhängigkeit von der Ventilschaltzeit

In Abbildung 71 ist zur besseren Übersicht die absolute Methananreicherung in Abhängigkeit von der Ventilschaltzeit dargestellt. Dabei zeigt sich, dass bei der hier vorliegenden Ventilschaltung eine Methananreicherung um etwa 48 % möglich ist.

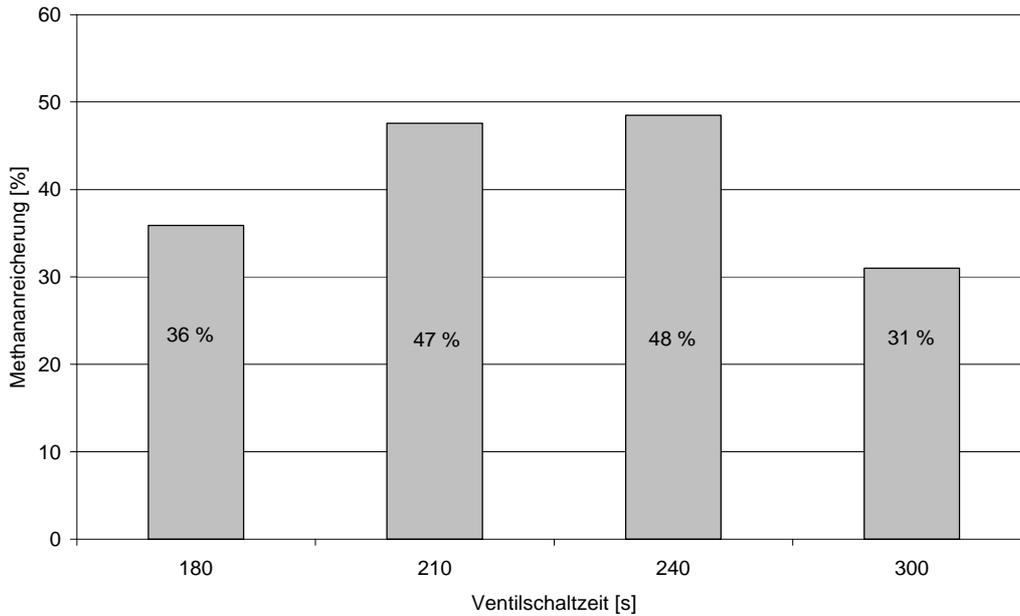


Abbildung 71: Methanreicherung in Abhängigkeit von der Ventilschaltzeit

Das Biomethan erreichte bei einer Ventilschaltzeit von 240 s einen CH_4 -Gehalt von durchschnittlich 97 % mit einer Schwankung von 4 %. Betrachtet man die Eingangsgelhalte im fein entschwefelten Biogas zeigt sich, dass dieses sehr unterschiedliche Konzentrationen aufzeigte und im hier dargestellten Zeitraum von 21 Tagen zwischen 44 % und 62 % CH_4 schwankte (vgl. Abbildung 72). Ferner zeigen diese Daten sehr deutlich, dass diese Schwankungen im Eingangsgas der DWA sich nur gering auf die Produktqualität auswirken.

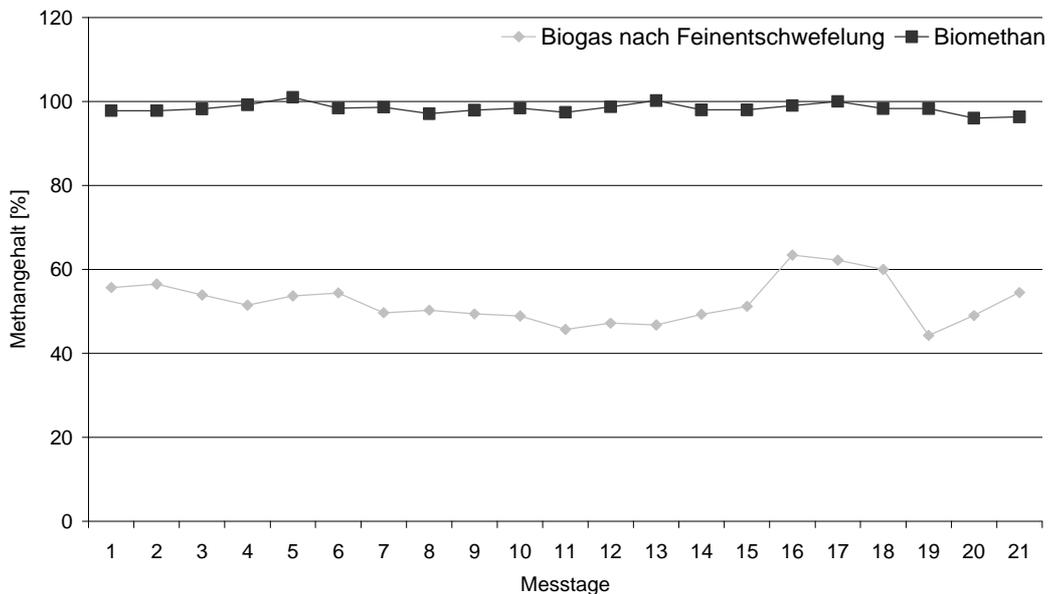


Abbildung 72: Schwankungen der Methangehalte von feinentschwefeltem Biogas und Biomethan (Ventilschaltzeit von 240 s)

Dies lässt auf eine sehr gute Adsorptionsleistung der DWA schließen. Vor allem für den Betrieb von Reformersystem und Brennstoffzelle sind konstante Gaszusammensetzungen wichtig.

8.3 Bilanzierung der Druckwechseladsorption (DWA)

Der Wirkungsgrad der DWA lässt sich mit den Heizwerten von Biogas und Biomethan sowie dem Energieaufwand für die Biomethananreicherung nach der folgenden Gleichung Gl. 8-1 berechnen.

$$h_{BEA} = \frac{E_{Biomethan}}{E_{Biogas} + E_{DWA}} \quad \text{Gl. 8-1}$$

h_{DWA} = energetischer Wirkungsgrad der Druckwechseladsorptionsanlage (DWA)

E_{DWA} = Energiebedarf der DWA

$E_{Biomethan}$ = im Biomethan enthaltene Energie

E_{Biogas} = im feinentschwefelten Biogas enthaltene Energie

$$E_{DWA} = \sum E_{Verbraucher}$$

Als Verbraucher der DWA gingen der Kompressor und die Vakuumpumpe in die Berechnung mit ein.

$$\sum E_{Verbraucher} = E_{Kompressor} + E_{Vakuumpumpe}$$

$$\sum E_{Verbraucher} = (0,85 + 1,1)kWh = \underline{\underline{1,95kWh}} = E_{DWA}$$

Die Energie des Biogases ergibt sich aus der im Biogas enthaltenen Leistung multipliziert mit der Zeit.

$$E_{Biogas} = P_{Biogas} * t \quad \text{Gl. 8-2}$$

E_{Biogas} = im Biogas enthaltene Energie [kWh]

Die Leistung des Biogases setzt sich aus dem Volumenstrom, dem Methangehalt sowie dem unteren Heizwert von Methan zusammen. Dieser beträgt 35,883 MJ/m³.

$$P_{Biogas} = \dot{V}_{Biogas} * w_{Methan} * H_{uMethan} \quad \text{Gl. 8-3}$$

P_{Biogas} = im Biogas enthaltene Leistung [kW]

\dot{V}_{Biogas} = Volumenstrom Biogas [m³/h]

w_{Methan} = Methangehalt [Vol.-%]

$H_{uMethan}$ = unterer Heizwert von Methan 35,883 [MJ/m³]

Der Volumenstrom wurde für eine optimale Methananreicherung bei kontinuierlichem Betrieb der DWA auf 3 m³/h eingestellt. Im Durchschnitt enthielt das entschwefelte Biogas einen CH₄-Gehalt von 47 %.

$$P_{(Biogas)} = 3 \frac{m^3}{h} * 0,47 * 35,883 \frac{MJ}{m^3}$$

Mit diesen Ausgangswerten ergibt sich eine Leistung von 14,05 kW für das feinentschwefelte Biogas. Das Biomethan verließ die DWA mit einem Produktstrom von 1 m³/h und enthielt im Mittel einen CH₄-Gehalt von 98 %.

$$P_{Biomethan} = 1 \frac{m^3}{h} * 0,98 * 35,883 \frac{MJ}{m^3}$$

Daraus ergibt sich eine Leistung im Biomethan von 9,77 kW. Beide Werte multipliziert mit der Zeit ergeben zusammen mit dem Energiebedarf der DWA eingesetzt in Gleichung Gl. 8-1, einen Wirkungsgrad von 69 %.

$$h_{BEA} = \frac{234,4kWh}{337,2kWh + 1,95kWh} = 0,69 = \underline{\underline{69\%}}$$

Es ist zu beachten, dass durch die Evakuierung mit der Vakuumpumpe ein Gasschlupf von durchschnittlich 4 % auftrat. Ferner ist auch hier, wie bei der Bilanzierung der biologischen Entschwefelung zu beachten, dass es hier um real gemessene Daten der betriebenen Versuchsanlage handelt. Durch höhere Durchflussraten kann der Wirkungsgrad erhöht werden.

9 Gewährleistung einer kontinuierlichen Biomethanproduktion

Ein Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, den Anlagenbetrieb über einen längeren Zeitraum zu betrachten. Hierbei stellte die Wahl des richtigen Entnahmepunktes seitens der Biogasanlage einen entscheidenden Einflussfaktor dar. Zu Beginn der Arbeiten lag der Entnahmepunkt für Rohbiogas am Nachgärer der Biogasanlage. Dies führte zu einer unzureichenden Gasversorgung in den Gasspeichern und bei Betrieb der DWA zu einem automatischen Abschalten der biologischen Entschwefelung.

Um die Gasversorgung sicherzustellen, wurde ein neuer Entnahmepunkt direkt hinter einem Druckerhöhungsgebläse gewählt. In diese Leitung wurde ein Druckminderer eingebaut, der einen konstanten Druck von 10 mbar lieferte. Nach dieser Baumaßnahme konnten alle Anlagenteile der Biogaskonditionierung kontinuierlich betrieben werden. Abbildung 73 zeigt die Druckschwankungen im Rohgasspeicher und im Speicher für biologisch entschwefeltes Biogas. Sehr deutlich ist die Aktivität des Kompressors zu erkennen. Dieser schaltete sich nach 90 min für ca. 30 min ein. Das Fassungsvermögen beider Speicher beträgt 27 Nm³. Aus diesem Zusammenspiel reglementierte sich der beaufschlagte Volumenstrom für die DWA auf 3 m³/h.

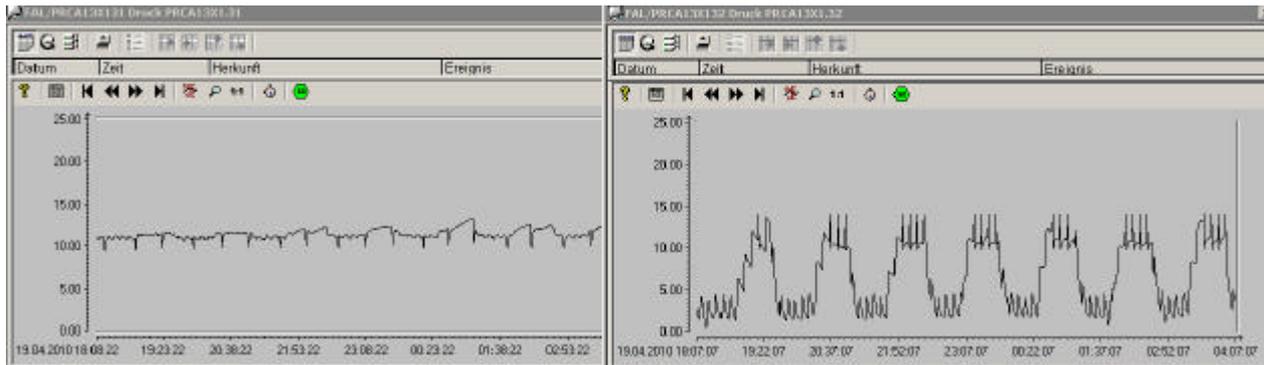


Abbildung 73: Zeitlicher Verlauf des Gasdrucks in den Speichern bei Dauerbetrieb der Versuchsanlage. (links: Rohgasspeicher, rechts: Speicher für biologisch entschwefeltes Gas)

Bei höherem Speichervolumen könnte auch der Durchfluss durch die DWA gesteigert und somit ein höherer Wirkungsgrad erreicht werden.

10 Analytik der Hauptkomponenten in Biogas

Alle Gasproben wurden in Gasmessbeuteln (Firma Tesseraux) gesammelt und an einer externen Gasmessstrecke vermessen (Abbildung 74).



Abbildung 74: Externe Gasmessstrecke zur Bestimmung von CH_4 , CO_2 , O_2 und H_2S , Firma Awite.

Dabei wurden die Komponenten CH_4 , CO_2 , O_2 und H_2S erfasst. Die Messung des CH_4 - und des CO_2 -Anteils erfolgte über ein Zweistrahl-Infrarot-Messverfahren. Hierbei wird die Eigenschaft einiger Gase genutzt, Licht in einem bestimmten Wellenlängenbereich zu absorbieren. Das von einer Strahlenquelle stammende Infrarotlicht durchquert eine Messstrecke in der sich das zu messende Gas befindet. Dieses absorbiert einen Teil des Lichtes in einem bestimmten Wellenlängenbereich, das dann von einem Sensor erfasst wird. Die Intensitätsabnahme ist proportional der Gaskonzentration im Messgas.

Zur Erfassung des O_2 - und H_2S - Anteils in der Probe wurde ein elektrochemisches Messverfahren eingesetzt. Das Verfahren beruht auf der chemischen Umsetzung des zu

messenden Gases. Die elektrochemische Messzelle besteht aus zwei Elektroden (Anode und Katode), die aus einer Membran mit Platin oder Gold bestehen, sowie einem Ionen leitenden Elektrolyt. Messgas und Elektrolyt sind durch eine Barriere voneinander getrennt. Die O_2 und H_2S Moleküle diffundieren durch die Barriere in den Elektrolyt und zur Elektrode, wo die zu messende Substanz elektrochemisch umgesetzt wird. Die dabei entstehenden Elektronen verursachen einen Stromfluss zwischen Anode und Kathode, dessen Stärke proportional zur umgesetzten Gasmenge ist.

11 Bestimmung der Spurengase

Der Einfluss von Spurengasen auf die Komponenten Reformer und Brennstoffzelle ist bisher noch weitestgehend unbekannt. Zum einen ist es wichtig alle Spurengase, welche sich im Biogas befinden kenntlich zu machen, damit Anlagenteile geschützt werden können. Um Aussagen über mögliche Spurengase treffen zu können, wurden ausgehend vom Rohgas nach jedem Verfahrensschritt die Spurengase ermittelt.

11.1 Das Messsystem

Die Trennung und Bestimmung der im Biogas vorhandenen Spurengase erfolgte mittels eines Gaschromatographen mit angeschlossenem Massenspektrometer (GC/MS-Typ: QP-5050A) des Herstellers Shimadzu. Mit einer entsprechenden Software wurden die Ergebnisse am PC ausgewertet. In diesem Kapitel soll kurz die zugrunde liegende Messtechnik beschrieben werden.

Das System besteht aus vier Komponenten (vgl. Abbildung 75):

AutoSampler: automatisches Probeaufgabesystem

Gaschromatograph: Trennung der Substanzen

Massenspektrometer: Detektion der Substanzen

PC: Datenakquisition (GCMS Solutions 1.02) und –auswertung (GCMS Solutions 2.50)

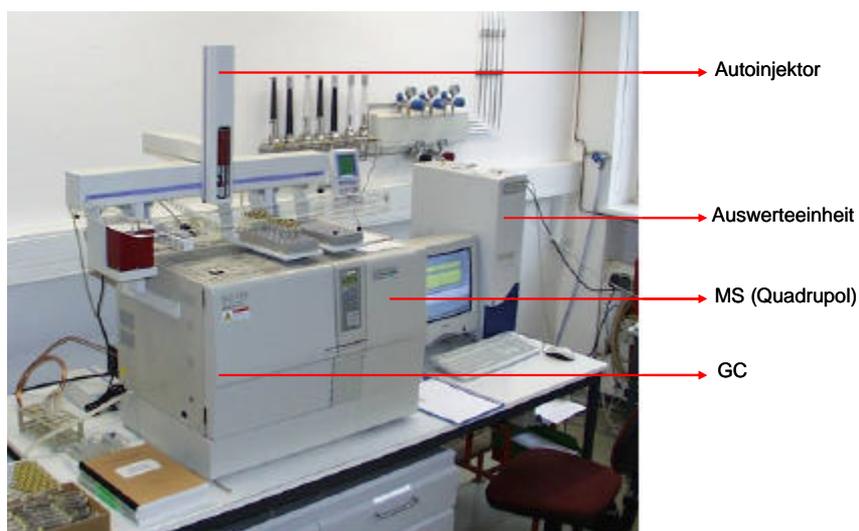


Abbildung 75: GC/MS QP 5050 A, Hersteller Shimadzu

Der Gaschromatograph ist mit einer Kapillarsäule vom Typ „GS-Gaspro“ der Firma Agilent Technologies/J&W Scientific bestückt. Diese besitzt die folgenden Eigenschaften (Tabelle 5):

Tabelle 5: Eigenschaften der Chromatographie-Säule GS-Gaspro, Fa. Agilent Technologies/J&W Scientific

Säulenlänge	60 m
Säulendurchmesser	0,32 mm
Temperaturbereich	-80 °C bis +260 °C

Das Probengas wird vom Trägergas, in diesem Fall Helium, durch die Säule geleitet. Die einzelnen Komponenten des Biogases treten hierbei in Wechselwirkung mit der Oberfläche der Kapillarsäule, der so genannten stationären Phase. Durch die Wechselwirkungen werden die Gaskomponenten ungleich stark zurückgehalten, wodurch sich eine Trennung ergibt. Jede Gaskomponente besitzt somit eine spezifische Retentionszeit. Aufgrund der geringen Probenkapazität der Kapillarsäulen ergibt sich die Notwendigkeit eines besonderen Probenaufgabesystems. Das Probengas wird zunächst über ein temperaturstabiles Silikongummi am Kopf der Kapillarsäule in den Trägergasstrom gebracht. Danach wird für die Spurengasanalyse nicht der gesamte Gasstrom, ein Gemisch aus Probengas und Trägergas, auf die Säule geleitet, sondern lediglich ein Teil davon. Der restliche Teil des Gasstromes wird an der Säule vorbeigeleitet. Dieses Probenaufgabesystem nennt sich „Splitting“ und die Split Ratio bezeichnet das Verhältnis der beiden geteilten Gasströme zueinander. Nach der Trennung im Gaschromatographen dient das Massenspektrometer als Detektor für die getrennten Komponenten. Die Moleküle werden durch Elektronenstoßionisation ionisiert. Der Zerfall eines ionisierten Moleküls wiederum liefert eine Reihe strukturspezifischer Fragmente, die entsprechend ihres „Masse- zu Ladungsverhältnisses“ (kurz: m/z-Verhältnis oder Massenspur) in einem Magnetfeld oder einem elektromagnetischen Feld getrennt werden können. Dies geschieht bei dem verwendeten Aufbau durch einen Quadrupolmassenfilter. Der Quadrupol besteht aus vier parallelen Stäben an die ein elektromagnetisches Feld mit Gleichspannungs- und Wechsellspannungsanteil angelegt wird. Nur Ionen eines bestimmten m/z-Verhältnisses können dieses Feld passieren, alle anderen treffen nach einer gewissen Distanz auf die Stäbe. Das elektromagnetische Feld lässt sich sehr schnell verändern, sodass alle Fragmente verschiedener m/z-Verhältnisse einer Substanz detektiert werden können. Die Detektion der Ionen erfolgt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher.

11.2 Probenvorbereitung und Probenahme

Zur Bestimmung der Spurengase wurde das in gasdichten Beuteln gesammelte Gas verwendet. Die Beutel wurden hierfür zunächst für ca. 24 h, mindestens aber mehrere Stunden, in einer Klimakammer bei 40°C gelagert. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da die Spurengase in dem Kondensat, welches bei Umgebungstemperatur entsteht, absorbiert werden können. Die Lagerung bei einer höheren Temperatur sorgt dafür, dass die Spurengase wieder in die Gasphase übergehen.

Nach der Lagerung wurde das Gas in 22 ml große Probenfläschchen (Vials) mittels einer Glaspritze überführt. Vor dem Einfüllen der Gasprobe wurden die Vials evakuiert. Über eine Pumpe wurde ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-3}$ hPa gezogen. Vor dem Befüllen der Vials wurde die Spritze mehrfach mit Probengas gespült, um Reste vorheriger Proben aus der Spritze zu entfernen. Für die Messung einer „Methode“ ist ein Vial nötig. Vor Beginn der analytischen Messung werden zudem zwei „Dummys“ vermessen. Diese sorgen dafür, dass in dem System des GC/MS keine Rückstände zuvor vermessener Gasproben mehr enthalten sind.

Um repräsentative Messergebnisse zu erhalten, sind im Vorfeld folgende Punkte zu berücksichtigen.

- Die Probenlagerung und der Transport erfolgt in Gasbeuteln und nicht in Vials, da diese nicht dauerhaft gasdicht sind.
- Das Gas im Probenbeutel wird vor Probenahme auf Originaltemperatur des Gases gebracht (Verringerung des Ad- und Absorptionseffektes der Spurengase auf der Beutelwand und im Kondensat).
- Im Messgerät werden maximal 7 Vials am Stück vermessen, da die Dauer der Lagerung im Vial, Einfluss auf das Messergebnis hat. Die maximale Lagerfähigkeit der Probe im Gasbeutel wird auf 5 Tage festgesetzt.

In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind verwendeten Messparameter für eine optimale Trennung der Komponenten des Biogases aufgeführt. Hierbei gab es drei Bereiche zu berücksichtigen: die Einstellungen des AutoSamplers, des Gaschromatographen sowie des Massenspektrometers. Für ein optimales Trennergebnis der Komponenten des Biogases lässt sich über die Software GCMS-Solutions ein Programm für die Säulenofentemperatur sowie ein Druckprogramm für den Trägergasdruck in der Chromatographiesäule einstellen.

Alle Proben wurden mit dem SIM-Modus (Single Ion Monitoring) untersucht. Dieser Modus zeichnet sich dadurch aus, dass der Anwender Zeitfenster bestimmen kann, in denen definierte Masse- zu Ladungsverhältnisse der Fragmente detektiert werden. Dies ermöglicht das Auffinden von Komponenten bis in einen Konzentrationsbereich von ppb, da die Empfindlichkeit des Detektors sehr hoch ist. Dabei muss beachtet werden, dass die Hauptkomponenten aufgrund ihrer hohen Konzentration nicht detektiert werden sollten. Ihre hohen Konzentrationen würden zu einem hohen Ionenstrom und somit zur Überlastung der Detektoren führen.

Tabelle 6: Messmethode zur Bestimmung von Spurengasen

Parameter GC/MS	biologisch entschwefeltes Gas
Injektion Initial Temperature	100°C
Interface Temperature	260°C
Control Mode	Split
Colum Inlet Pressure	22,9 kPa
Column Flow	0,9 ml/min
Carrier Gas	Helium
Linear Velocity	24,6 cm/sec
Split Ratio	6
Total Flow	7,4 ml/min
Equilibrium Time	1 min
GC/MS Acquisition Mode	SIM
Micro Scan Width	0,2 amu
Solvent Cut Time	2 min
Detector Gain Mode	Relativ
Detector Gain	0 kV
Samling Rate	0,2 sec
Injektion Volume	2ml

Tabelle 7: Einstellungen am Autosampler AOC 5000, Shimadzu

Parameter Auto Injector Methode:HS+	Beschreibung	biologisch entschwefeltes Gas
Cycle	Wahl der Verfahrensweise	HS-Inj
Syringe	Art der Spritze	2,5 ml-HS
Sampel Volume	Probenvolumen	2,00 ml
Incubate Temperature	Temperatur während der Inkubationszeit der Probe	55°C
Incubate Time	Verweilzeit der Probe im Agitator vor der Probennahme	00:05:00
Agi Speed	Agitator Rotationsgeschwindigkeit während der Inkubationszeit	0 rpm
Agi On Time	Zeitdauer der Schüttelintervalle des Agitators	0 s
Agi Off Time	Ruhezeit des Agitators zwischen den Schüttelintervallen	0 s
Syringe Temperature	Temperatur der Spritze beim Aufziehen der Probe	57°C
Fill Speed	Geschwindigkeit, mit der die Spritze aufgezogen wird	1 ml/s
Pull up Del	Wartezeit nach Aufziehen der Spritze	1,0 s
Inject to	Wahl des Injektors	GC Inj 1
Inject Speed	Geschwindigkeit, mit der die Probe injiziert wird	1 ml/s
Pre inj Del	Zeitraum zwischen Probenahme und Injektion der Probe	500 ms
Post inj Del	Wartezeit nach Probeninjektion	500 ms
Syr Flushing	Spülzeit der Spritze mit Inertgas	00:01:00
GC-Run Time	Zeit, die der GC benötigt, inklusive Abkühlphase	01:40:00

Die Bestimmung der Spurengase wurde in zwei Schritten vorgenommen. Die Komponenten des Biogases und somit die Masse/Ladungsverhältnisse (kurz: Massenspuren) der Fragmente sind weitgehend unbekannt. Eine gezielte Programmierung der Retentionszeiten mit den entsprechenden Massenspuren ist demnach nicht ohne weiteres möglich. Daher ist es notwendig einen großen Massenbereich über die gesamte Retentionszeit, mit Ausnahme der Retentionszeit der Hauptkomponenten, zu erfassen. Der Bereich der Massenspuren von 25 bis 200 wurde dabei in Intervalle von 20er-Schritten unterteilt. Dies bedeutet, dass Intervalle 25 bis 43, 41 bis 60, 61 bis 80, 81 bis 100 usw. bis 200 gescannt wurden.

Die auf diese Weise gemessenen Chromatogramme wurden auf Peaks in den einzelnen Massenspuren hin untersucht. Dabei wurde gleichzeitig die entsprechende Retentionszeit der Peaks notiert (Abbildung 76).

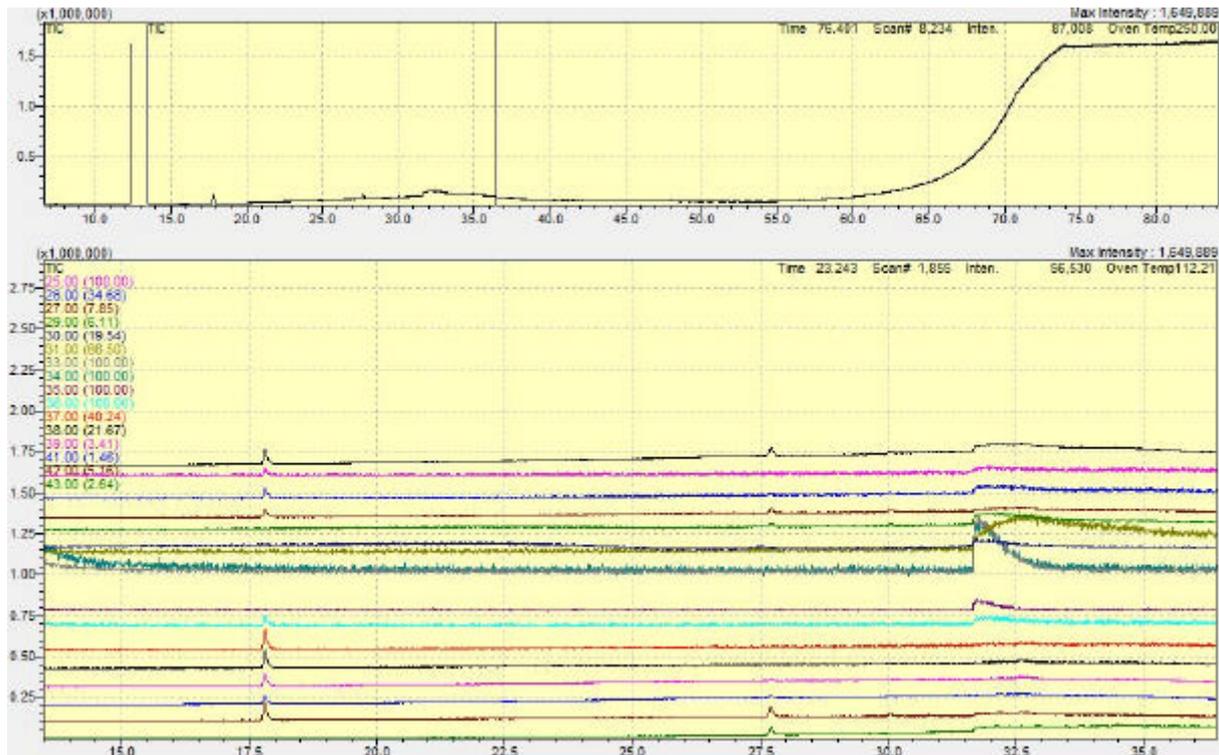


Abbildung 76: Screenshot eines Chromatogramms, aufgenommen für die Massenspuren des Intervalls 25 bis 43. Oben: Gesamtintensität, aufgetragen über der gesamten Messzeit, unten: Auszug aus der oberen Kurve; Peaks einzelner Massenspuren mit Retentionszeiten erkennbar.

In der weiteren Untersuchung konnten alle Fragmente einer Komponente mit ihren Massenspuren sowie der entsprechenden Retentionszeit erfasst werden (vgl. Abbildung 77). Das Sammeln der Massenspuren mit ihren entsprechenden Retentionszeiten erfolgte über mehrere Tage, um sicher zu gehen, dass alle Komponenten berücksichtigt werden.

Die auf diese Weise gefundenen Peaks wurden in der Software mit den Chromatogrammen der NIST-Datenbanken (NIST 21 und NIST 107) verglichen. Hierbei werden verschiedene Stoffe mit der berechneten Übereinstimmung, der Summenformel, sowie dem Molekulargewicht vorgeschlagen.

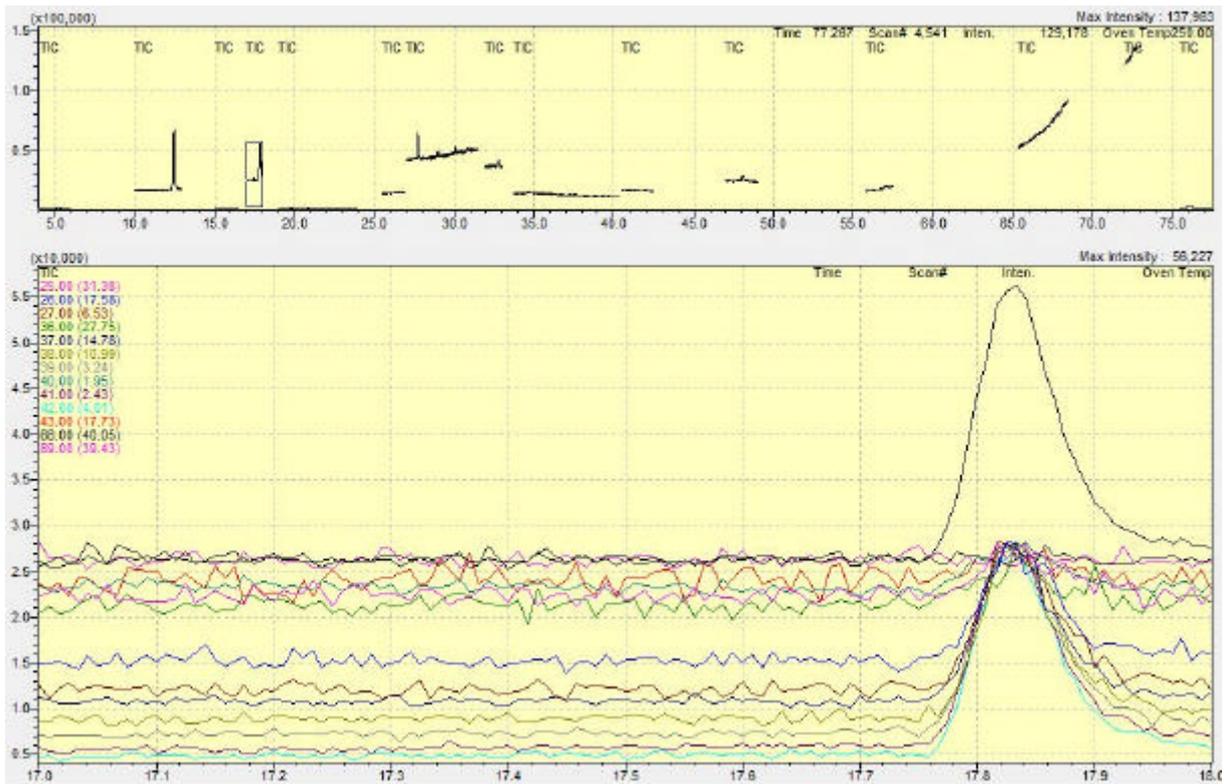


Abbildung 77: Chromatogramm nach Messung einer Probe mit angepasster Methode. Oben: Gesamtintensität über der gesamten Messzeit, unten: Peak für Propen, Retentionszeit 17,85 min

In Abbildung 78 ist die relative Intensität der Ionen in Abhängigkeit vom Masse/Ladungsverhältnis aufgetragen. Es ist zum einen das Strichspektrum der Messung abgebildet und zum anderen das Strichspektrum des vorgeschlagenen Stoffes aus der NIST-Datenbank. Es ist zu beachten, dass der Basispeak, also derjenige Peak mit der größten relativen Intensität, übereinstimmen sollte.

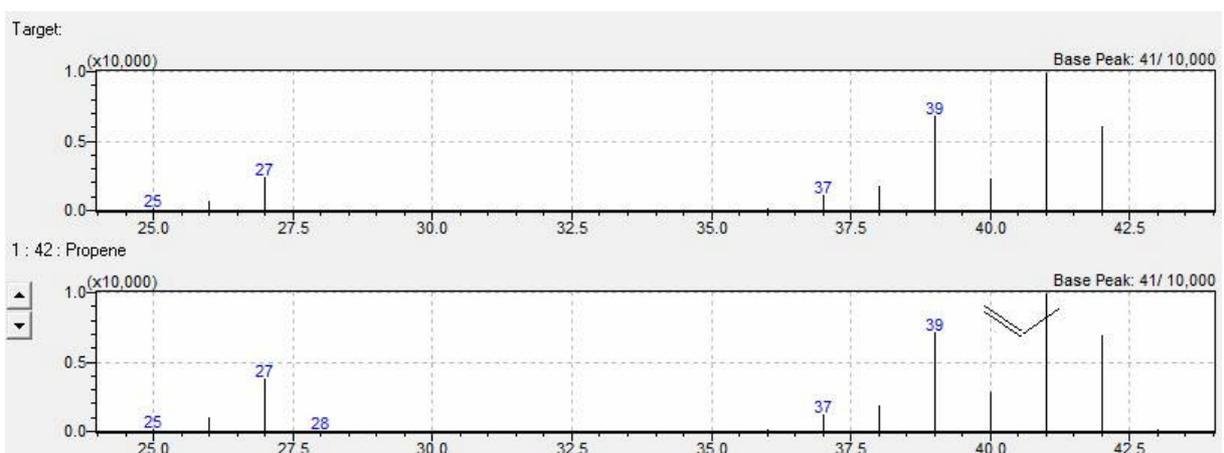


Abbildung 78: Vergleich des gemessenen Chromatogramms (oben) mit den Daten der NIST-Datenbank (unten). Dargestellt sind die zu dem Stoff Propene gehörenden Intensitäten der einzelnen Fragmente, Retentionszeit 17,8 min, Übereinstimmung mit Datenbank: 97 %.

11.3 Detektierte Spurengase

Die in Verlauf des Forschungsprojektes detektierten Spurengase sind in Tabelle 8 aufgeführt. Hierbei wurde das Gas nach jedem Aufbereitungsschritt analysiert. Sehr deutlich ist zu erkennen, dass viele Spurengase nach der Feinentschwefelung nicht mehr nachweisbar sind. Dies spiegelt die hohe Reinigungsleistung der verwendeten Aktivkohle wider.

Tabelle 8: Detektierte Spurengase im Rohgas und aufbereitetem Biogas. 1:Rohgas, 2: biologisch entschwefeltes Biogas, 3: feinentschwefeltes Biogas, 4: Biomethan

Spurengase	Summenformel	1	2	3	4
Chlorpropan	C3H7Cl	*	*	*	*
Phenyl-2-Phenylisopropyl-Sulfid	C15 H16 S	*	*	*	*
Propen	C3H6	*	*	*	
Kohlenstoffdisulfid	CS2	*	*		
Pentan	C5H12	*	*		
Methanthiol	CH4S	*	*		
2-Methyl-Furan	C5H6O	*	*		
Benzen	C6H6	*	*		
2-Methyl-Thiophen	C5H6S	*	*		
Methylbenzen	C7H8	*	*		
Brenztraubensäure-Ethylester	C5H8O3	*	*		
Carbonylsulfid	COS	*	*		
Carbonyldisulfid	COS2	*	*		
4-Methyl-1-Penten	C6H12	*	*		
Dimethylsulfid	C2H6S	*	*		
Dimethyldisulfid	C2H6S2	*	*		
2-Butanon	C4H8O	*	*		
Ethylbenzol	C8H10	*	*		
2-Methyl-1-Propen	C4H8	*	*		
Ethanthiol	C2H6S	*			
Propanthiol	C3H8S	*			
2,2-Dimethyl-3-Pentanol	C7H16O	*			
1,1-Difluorpropan	C3H6F2	*			
Cyclopropan	C3H6		*		
2-Methyl-3-Propyl-Hexan	C15H24			*	
2,4-Hexadien-1-ol	C6H10O				*
3-Pyridylacetonitril	C7H6N2				*
2-Cyclohexyl-Ethanol	C8H18O				*

Drei vorher nicht detektierte Verbindungen waren nach dem Durchströmen des Gases durch das Kohlenstoffmolekularsieb in den Proben vorhanden. Es ist zu vermuten, dass diese Verbindungen aus der DWA mitgeführt wurden. Um Aussagen treffen zu können, ob und wie stark die gemessenen Spurengase einen Einfluss auf Reformer und Brennstoffzelle ausüben, müssen in Zukunft weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

12 Ergänzende Erläuterungen zum Forschungsvorhaben

12.1 Soll-Ist-Vergleich

Die Forschungsaufgaben der Forschungsstelle 2 umfassten gemäß dem Zeit- und Arbeitsplan den Aufbau einer Methananreicherungsanlage auf Basis der Druckwechseladsorption, den Aufbau einer Gasreinigungsstation zur vollständigen Entschwefelung des Rohbiogases, die Inbetriebnahme und Optimierung der gesamten Gasaufbereitungsstrecke einschließlich der technologischen und energetischen Bewertung sowie die Beurteilung des Betriebs des gesamten Funktionsmusters.

Der Aufbau der einzelnen Stufen der Versuchsanlage sowie sämtliche Untersuchungsziele im Bereich der Gasreinigung und Methananreicherung konnten während der Laufzeit des Forschungsvorhabens erfolgreich abgeschlossen werden. Mit der errichteten Versuchsanlage können Gase unterschiedlicher Qualität bereitgestellt werden, um die Funktion und Effizienz von Reformer und HT-PEM-BZ zu untersuchen. Sämtliche im Biogas vorhandenen Spurengase, die möglicherweise Einfluss auf die Funktion und Leistung des Biogasreformers und eine HT-PEM Brennstoffzelle haben, wurden mittels Massenspektroskopie innerhalb der gesamten Prozesskette bestimmt. Fernerhin wurden die Wirkungsgrade der einzelnen Prozessstufen über einen ausreichend langen Versuchszeitraum ermittelt.

Einschränkungen gab es lediglich beim Betrieb des Gesamtsystem-Funktionsmusters aufgrund von Verzögerungen bei der sicherheitstechnischen Abnahme des von der Forschungsstelle 1 entwickelten Biogasreformers. Hierdurch musste der ursprünglich geplante Langzeitversuch erheblich verkürzt werden.

Seitens des projektbegleitenden Ausschusses wurden die erzielten Ergebnisse als wichtige Basis für die zukünftige Nutzung von Biogas in Brennstoffzellen bewertet. Für eine Verstromung von Biogas in HT-PEM Brennstoffzellen unter Praxisbedingungen sind jedoch weitere technische Verbesserungen bei sämtlichen Stufen der Gasaufbereitung und Verwertung notwendig. Insbesondere ist eine deutliche Reduzierung der Investitionskosten erforderlich, um gegenüber herkömmlichen Motor-BHKW's Konkurrenzfähigkeit zu erreichen.

12.2 Erläuterungen zum zahlenmäßigen Nachweis

Die Personalkosten dienten ausschließlich zur Finanzierung der wissenschaftlichen Projektbearbeiterin, die neben dem Aufbau der Versuchsanlage auch für den Routinebetrieb, die Messungen der Betriebsparameter und die Versuchsauswertung zuständig war. Die Kosten für die Gerätebeschaffung dienten ausschließlich zum Umbau und technischen Ergänzung der vorhandenen Gasaufbereitungsanlage, die für den neuen Versuchszweck konzeptionell vollständig umgestaltet werden musste. Die Pauschale für sonstige Ausgaben diente überwiegend zur Abdeckung der Kosten für den Anlagenbetrieb und die Beschaffung notwendiger Betriebsmittel und Laborverbrauchsmaterialien.

13 Zusammenfassung und Ausblick Forschungsstelle 2

Im Rahmen des durchgeführten Forschungsprojektes oblag dem Heinrich von Thünen-Institut (vTI) in Braunschweig der Aufbau einer variablen Biogaskonditionierung bis zur Schnittstelle Reformer-Brennstoffzelle. Dafür wurde eine bereits bestehende Versuchsanlage so umgebaut, dass eine kontinuierliche Gasproduktion mit unterschiedlichen Methangehalten

realisiert werden kann, um die Effizienz eines Reformers und einer HT-PEM-Brennstoffzelle bei unterschiedlichen Gasqualitäten bewerten zu können.

Zur Grobentschwefelung des Rohbiogases wurde ein biologisches Entschwefelungsverfahren gewählt, mit dem im Durchschnitt 98 % des Schwefelwasserstoffgehaltes eliminiert werden konnte. Um die vom Reformer und der HT-PEM-Brennstoffzelle geforderte hohe Gasreinheit von < 1 ppm H_2S zu erreichen, erfolgte ferner eine Feinreinigung mittels Aktivkohle. Durch die Kombination beider Entschwefelungsverfahren konnte ein schwefelfreies Biogas gewonnen werden. Zur Aufkonzentrierung des Methangehalts wurde eine Druckwechseladsorptionsanlage eingesetzt, die aus vier mit Molekularsieb gefüllten Säulen besteht. Durch Variation der Ventilsteuerzeiten konnte ein Brenngas mit Methangehalten zwischen 60 und 97 Vol-% Methan erzeugt werden.

Nach sämtlichen Aufbereitungsschritten wurden regelmäßig Gasproben gezogen und mittels GC/MS der Gehalt an Spurengasen bestimmt. Im Rohgas der landwirtschaftlichen Biogasanlage, die ausschließlich Rindergülle verarbeitet, wurden 24 unterschiedliche Spurengaskomponenten detektiert. Während die meisten Spurengase durch das biologische Entschwefelungsverfahren nicht eliminiert werden, wurden nach der Feinentschwefelung mittels Aktivkohle nur noch 4 Spurengase gefunden. Um Aussagen treffen zu können, ob die gemessenen Spurengase Einfluss auf Reformer und Brennstoffzelle ausüben, sind weitere Untersuchungen notwendig

14 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

14.1 Durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens

Maßnahme A:	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Vorstellung der Projektfortschritte bei der ZBT-Fachtagung zur Gasprozesstechnik	Bekanntmachung und sukzessive Vorstellung der Projektergebnisse vor einem breiten Fachpublikum.	A1 Vortrag vor einem Fachpublikum auf der Fachtagung zur Gasprozesstechnik für Brennstoffzellenanwendungen am ZBT.	Dez. 2009
Präsentation von Zwischenergebnissen bei dem 3. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz	Präsentation von Projektergebnissen.	A2 Posterpräsentation	Mai 2010
Maßnahme B:			
Projektbegleitender Ausschuss PA	Die Forschungsergebnisse sollen fortlaufend im PA ausführlich diskutiert werden.	B1 Erstes PA-Treffen: Vorstellung des Projektes und aktive Diskussion der geplanten Arbeiten B2 Zweites PA-Treffen: Abschlusspräsentation der Projektergebnisse der beiden Forschungsstellen und Diskussion der Projektergebnisse B3 kontinuierlicher Kontakt	II. Quartal 2009 (07.04.2009) IV. Quartal 2010 (08.12.2010) laufend
Maßnahme C			
Veröffentlichung Fachzeitschrift	Vorstellung von Projektergebnissen	C1 Beitrag im Statusbericht 2010 des ZBT (Auflage 500 Stck., Versand an kmU's und Forschungsstellen, pdf-Version zum herunterladen auf der Homepage des ZBT)	III. Quartal 2010

(siehe auch Zusammenfassung ab Seite 5)

14.2 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme D:	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag bei Fachtagung	Vorstellung der Abschlussergebnisse vor einem breiten Fachpublikum.	D1 Vortrag vor einem Fachpublikum auf der geplanten Fachtagung zur Gasprozesstechnik für Brennstoffzellenanwendungen am ZBT.	Nov./Dez. 2011
Maßnahme E:			
Veröffentlichung	Bereitstellung der Forschungsergebnisse einem breiten Fachpublikum aus Deutschland	E2 Download des Abschlussberichts von der ZBT-Homepage	I. Quartal 2011
Transfer in die Industrie	Aktives Zugehen auf KMUs außerhalb des PA, die sich mit der Fertigung von verfahrenstechnischen Anlagen beschäftigen. Akquisition neuer, innovativer Beschäftigungsfelder	E3 Versenden des Abschlussberichts und führen von Gesprächen mit Firmenvertretern aus den Bereichen Verfahrenstechnik, Brennstoffzellentechnik (speziell HT-PEM) und Biogasaufbereitung.	nach Projektende

15 Literatur

Fachverband Biogas e.V. (2010): Biogas Branchenzahlen 2009. zu finden unter: [http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/\\$file/Biogas%20Branchenzahlen%202009.pdf](http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/Biogas%20Branchenzahlen%202009.pdf).

FNR (2010): Biogaseinspeisung in das Erdgasnetz. zu finden unter: <http://www.bioenergie.de/biogas/biogasbiogasanlagen-in-deutschland/biomethananlagen/>

Ahrens und Weiland (2004): Technologische Bewertung der Gasaufbereitung und Verstromung von Biogas in einer Brennstoffzelle einschließlich der Beurteilung der Biogasqualität bei Einsatz unterschiedlicher nachwachsender Rohstoffe. FNR-Projekt FKZ 22009000

Jäkel et al. (2008): Jäkel K.; Mau S.; Wanker U.; Albert E.; Ott M.: Grundlagen der Biogasproduktion. Sächsisches Landesamt für Landwirtschaft – URL <http://info.fhwels.at/skripten/MKroeppf/Forschung/Biogas/Grundlagen%20der%20Biogasproduktion.pdf>. 15.05.2009.

Klinski (2006): Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, Studie. Institut für Energetik und Umwelt gGmbH, DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, Herausgegeben von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. FNR. 2. Auflage, Leipzig 2006 – URL http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_211pdf_211_einspeisestudie_endfassung.pdf. 11.05.2009

Schulte-Schulze Berndt (2003) Schulte-Schulze Berndt A.: Gasaufbereitung mittels Druckwechseladsorption, Gölzower Fachgespräch: Workshop „Aufbereitung von Biogas“, FAL Braunschweig 2003 – URL http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/GF_21_Biogas/Schulte-Schulze.pdf. 18.06.2009.

Urban et al. (2009): Urban W.; Girod K.; Lohmann H.: Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergänzte und Aktualisierte Fassung, Fraunhoferinstitut Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik UMSICHT, URL http://www.biogaseinspeisung.de/download/2008_UMSICHT_Technologien_und_Kosten_der_Biogasaufbereitung_und_Einspeisung_in_das_Erdgasnetz.pdf.01.07.2009