

# Einsatz von Biogas in PEM-Brennstoffzellen

**Bornimer Agrartechnische Berichte**

Heft 71

Potsdam-Bornim 2009

# **Einsatz von Biogas in PEM-Brennstoffzellen**

---

BORNIMER AGRARTECHNISCHE BERICHTE

Heft 71

Potsdam-Bornim 2009

## **Einsatz von Biogas in PEM-Brennstoffzellen**

Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 71

**Bearbeiter:** Dr.-Ing. Volkhard Scholz  
Dipl.-Ing. (FH) Ralf Schmersahl  
Dipl.-Ing. (FH) Janine Ellner

### **Herausgeber:**

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.  
Max-Eyth-Allee 100  
14469 Potsdam-Bornim

☎ (0331)-5699-0  
Fax.: (0331)-5699-849  
E-mail: atb@atb-potsdam.de  
Internet: <http://www.atb-potsdam.de>

**Juni 2009**

### **Redaktion:**

Dr.-Ing. Volkhard Scholz

### **Typografische Gestaltung:**

Christine Bronowski  
Andrea Gabbert

Ein großer Teil der diesem Bericht zugrundeliegenden Forschungsarbeiten wurde von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) im Auftrag und aus Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) unter dem Kennzeichen 22023303 gefördert.

Für die Entwicklung und Montage der Versuchs- und Messeinrichtungen gilt besonderer Dank Herrn Dr.-Ing. Jürgen Arnold, Schalt- und Regeltechnik GmbH Berlin (jetzt inhouse engineering GmbH), Herrn Dr.-Ing. Hartmut Krause, DBI Gasttechnologisches Institut gGmbH Freiberg und Frau Dr. Katrin Grosser, Riesaer Brennstoffzellentechnik GmbH, Glaubitz sowie ihren engagierten Mitarbeitern.

Für den Inhalt dieses Berichtes zeichnen die Autoren verantwortlich.

Die Bearbeiter der jeweiligen Kapitel sind im Inhaltsverzeichnis wie folgt gekennzeichnet:

\* Dipl.-Ing. (FH) Ralf Schmersahl

\*\* Dipl.-Ing. (FH) Janine Ellner

Eine Weiterveröffentlichung dieses Berichtes oder von Teilen davon ist nur unter Quellenangabe bzw. mit Zustimmung des Leibniz-Instituts für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. möglich.

ISSN 0947-7314

© Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB), 2009

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Problem und Zielstellung</b> .....	5
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung und Entwicklung</b> .....	8
2.1	Erzeugung und Eigenschaften von Biogas.....	8
2.1.1	Eigenschaften und Zusammensetzung von Biogas **.....	8
2.1.2	Spurengase im Biogas **.....	9
2.1.3	Einfluss der Substratzusammensetzung auf die Spurengasbildung **.....	10
2.1.4	Einfluss des Gärverfahrens auf die Spurengasbildung **.....	12
2.1.5	Methoden zur Messung von Spurengasen im Biogas **.....	13
2.2	Technische Systeme zur gekoppelten Energieerzeugung aus Biogas.....	15
2.2.1	Einführung *.....	15
2.2.2	Gas-Ottomotoren *.....	18
2.2.4	Stirlingmotoren *.....	22
2.2.5	Mikrogasturbinen *.....	24
2.2.6	Phosphorsäure Brennstoffzellen (PAFC) *.....	26
2.2.7	Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) *.....	28
2.2.8	Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) *.....	30
2.3	Nutzung von Biogas mit PEM-Brennstoffzellen.....	33
2.3.1	Aufbau und Funktion von PEM-Brennstoffzellen *.....	33
2.3.2	Stationäre PEM-Brennstoffzellenanlagen *.....	38
2.3.3	Wirkung von Spurengasen auf PEM-Brennstoffzellensysteme **.....	41
2.3.4	Biogasgespeiste PEM-Brennstoffzellen *.....	42
2.4	Reformierung.....	44
2.4.1	Reformierungsverfahren *.....	44
2.4.2	Reformierung von Biogas *.....	48
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	51
3.1	Biogasanalysen.....	51
3.1.1	Messprogramm zur Spurengasanalyse von Biogas **.....	51
3.1.2	Messeinrichtung zur Spurengasanalyse **.....	53
3.1.3	Biogas Probenahme- und aufgabe **.....	55
3.1.4	Probenstabilität in den PETP-Probenbeuteln **.....	55
3.1.5	GC-MS Methodenentwicklung **.....	56
3.1.6	Kalibrierung, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit des GC-MS **.....	58
3.1.7	Messdatenaufbereitung der Biogasanalysen **.....	60
3.1.8	Qualitätssicherung und technische Probleme der Spurengasanalysen **.....	60
3.1.9	Fehleranalyse **.....	62
3.2	Biogasreformierung und Brennstoffzellenkopplung.....	63
3.2.1	Versuchsprogramm *.....	63
3.2.2	Feed-Gase *.....	67
3.2.3	Versuchsaufbau *.....	69
3.2.4	Spezifikation des Versuchsreformers *.....	72
3.2.5	Betrieb des Versuchsreformers *.....	74
3.2.6	Spezifikation und Betrieb der PEM-Brennstoffzellenanlage *.....	78
3.2.7	Pronova Gasanalysator *.....	81
3.2.8	Berechnung von Kenngrößen und Bilanzierung *.....	82
3.2.9	Prozesssimulation der Dampfreformierung *.....	89

<b>4</b>	<b>Spurengase im Biogas - Ergebnisse und Diskussion</b> .....	90
4.1	Messergebnisse .....	90
4.1.1.	Punktuelle Anlagenbeprobung ** .....	90
4.1.2	Gärverlaufsmessungen ** .....	93
4.2	Einflussgrößen auf die Spurengasbildung .....	100
4.2.1	Substrate ** .....	100
4.2.2	Temperatur ** .....	103
4.2.3	Raumbelastung ** .....	106
4.2.4	Prozesstrennung ** .....	108
4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	111
<b>5</b>	<b>Biogasreformierung – Ergebnisse der Überblicksversuche</b> .....	112
5.1	Teilprozess Reformierung .....	112
5.1.1	Wasserstoffreinheit * .....	112
5.1.3	Methanumsatz * .....	116
5.1.4	Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Simulationsergebnissen * .....	117
5.1.5	Wirkungsgrade * .....	119
5.2	CO-Eliminierung .....	122
5.2.1	Reinigungsleistung der CO-Shift * .....	122
5.2.2	Selektive Oxidation * .....	125
5.2.3	Wirkungsgrade der CO-Eliminierung * .....	127
5.3	Gesamtreformer .....	127
5.3.1	Wasserstoffreinheit * .....	127
5.3.2	Wirkungsgrade des Reformers * .....	129
<b>6</b>	<b>Ermittlung optimierter Betriebsparameter für die Biogasreformierung</b> .....	130
6.1	Darstellung der Messergebnisse und Modellierung * .....	130
6.2	Kohlenmonoxidkonzentration * .....	132
6.3	Optimierung auf einen hohen Gaswirkungsgrad * .....	134
6.4	Optimierung auf einen hohen Wasserstoffwirkungsgrad * .....	135
<b>7</b>	<b>Gekoppelter Betrieb von Reformier und Brennstoffzelle</b> .....	138
7.1	Brennstoffzellenbetrieb mit Biogasreformat * .....	138
7.2	Optimierung des Reformierwirkungsgrades für ein PEM-Brennstoffzellen- system * .....	139
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	141
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	146
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	156
	<b>Formelzeichen</b> .....	157
	<b>Indizes</b> .....	158
	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	159
	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	163

## 1 Problem und Zielstellung

Der energiepolitische Diskurs zu Beginn des 21. Jahrhundert ist von einem weltweit rasch ansteigendem Bedarf an Energie, begrenzten Förderkapazitäten und Reserven fossiler Brennstoffe sowie neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen zu Ursachen und Folgen des Klimawandel geprägt.

Die Landwirtschaft wird dadurch vor neue Herausforderungen gestellt. Sie soll durch die Bereitstellung von festen, flüssigen und gasförmigen Energieträgern einen wesentlichen Beitrag zur Emissionsminderung leisten und ist gleichzeitig mit sich verändernden Umweltbedingungen konfrontiert, die einen erheblichen Einfluss auf Anbauentscheidungen und Ernteertrag haben. Erwartet werden eine Verschiebung von Klimazonen und generell eine Zunahme von Extremwetterlagen wie Starkregen, Stürmen und Dürreperioden (IPCC 2007). Unter diesen Bedingungen gerät der Energiepflanzenanbau für größere Bioenergieanlagen zunehmend in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion. Steigende Preise von Agrarerzeugnissen gefährden dabei die Wirtschaftlichkeit von Bioenergieanlagen und mindern gleichzeitig die gesellschaftliche Akzeptanz von Bioenergieträgern. Die positive Klimabilanz einiger Bioenergieträger wird inzwischen in Frage gestellt (CRUTZEN 2007).

Vor diesem Hintergrund gewinnen Strategien zur dezentralen energetischen Biomasse-nutzung an Bedeutung, die den Lebensmittelanbau und die Produktion von pflanzlichen Rohstoffen ergänzen, sei es durch die Nutzung von Ernterückständen und Reststoffen oder durch die Verwertung von Überschüssen. Unter Klimaschutzaspekten sollten sie durch einen hohen energetischen Wirkungsgrad eine möglichst hohe Emissionsminderung erzielen. Idealerweise werden dabei durch die Schließung lokaler Stoffkreisläufe die Grundlagen für eine nachhaltige Produktion geschaffen.

Die Erzeugung von Biogas in dezentralen Anlagen bedient diese Anforderungen vorzüglich. Durch die Vergärung von pflanzlicher Biomasse, tierischen Exkrementen und organischen Reststoffen wird ein gasförmiger Energieträger geschaffen, der sich bedarfsgerecht nutzen lässt. Gleichzeitig entsteht mit dem Gärrest ein hochwertiger Dünger, mit dem Nährstoffkreisläufe geschlossen oder zumindest der Bedarf an Düngemitteln deutlich reduziert werden kann. Vor allem bei der Behandlung von Wirtschaftsdüngern erzielt die Biogaserzeugung eine hohe Minderungswirkung klimarelevanter Emissionen (FNR 2004).

Biogas wird weltweit in Anlagen stark unterschiedlicher Größe erzeugt und auf verschiedene Arten genutzt. In China werden Millionen von Kleinanlagen zur Erzeugung von Kochgas betrieben (ZHANG 2006). In Deutschland wurden in den 1990er Jahren die ersten Biogasanlagen vornehmlich zur Minderung von Geruchsemissionen bei Wirtschaftsdüngern errichtet (WESOLOWSKI 1997). Die Verabschiedung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in 2000 führte, motiviert durch die hohe, garantierte Einspeisevergütung, zu einem erheblichen Zubau von größeren Biogasanlagen. Die durchschnittliche installierte Leistung stieg von 58 kW in 1997 auf annähernd 300 kW in 2006 (IE 2007). Für große Biogasanlagen (> 250 kW) stehen Gasmotoren mit elektrischen Wirkungsgraden von über 40 % zur Verfügung, denen mit Hochtemperaturbrennstoffzellen eine effizientere Konkur-

renz erwächst. Mittlere Biogasanlagen nutzen überwiegend Gas- und Zündstrahlmotoren mit elektrischen Wirkungsgraden von etwa 35 %. Für Anschlussleistungen ab 50 kW ermöglicht die OCR-Technologie die Nutzung der Abwärme für weitere elektrische Wirkungsgradsteigerungen (IE 2007). Dies ist vor allem deshalb von Bedeutung, weil nur in geringem Umfang Wärmesenken zur Verfügung stehen und damit selten ein hoher energetischer Gesamtwirkungsgrad erreicht wird (Agroplan 2006, IE 2007).

Als Alternative zur Verstromung wird zunehmend die Direkteinspeisung von aufbereitetem Biogas als Erdgassubstitut diskutiert, allerdings weisen die erforderlichen Aufbereitungsverfahren eine hohe Kostendegression auf, so dass dieser Nutzungspfad nur für große Biogasanlagen wirtschaftlich darstellbar ist (FNR 2006). Eine Alternative dazu bieten Mikrogasnetze, bei denen auf die teure und energieaufwändige Biogasaufbereitung zum Erdgassubstitut verzichtet werden kann (WAGNER 2008). Unter Klimaschutzaspekten ist die dezentrale Energieerzeugung aus Biogas der Erdgassubstitution deutlich überlegen (WEGENER 2007).

Mittlere und größere Biogasanlagen sind auf das Vorhandensein großer Tierbestände oder die Verfütterung eigens angebaute Energiepflanzen angewiesen. Die Erschließung kleinerer Biomassepotenziale unter Nutzung von Ernterückständen, Minderqualitäten und Landschaftspflegematerialien erfordert andere Anlagenkonzepte, für die keine effizienten Biogasmotoren zur Verfügung stehen (HENKERT 2007). Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) bieten in diesem Leistungsbereich eine hervorragende Alternative zu konventionellen Wärmekraftmaschinen. Sie erreichen höhere Wirkungsgrade und weisen geringere Emissionen an Lärm und Schadstoffen auf (DE BRUIJN 2005, PEHNT 2003). Synergieeffekte mit mobilen Anwendungen lassen außerdem eine Massenproduktion zu geringen Kosten erwarten (DE BRUIJN 2005). Zum heutigen Zeitpunkt dominieren PEM-Brennstoffzellen den Brennstoffzellenmarkt für Wasserstoff- und Erdgasanwendungen kleiner Leistungen bis 10 kW (ADAMSON 2006). Hohe Wirkungsgrade, gute Umwelteigenschaften und geringen Kosten machen sie zu einem potenziell gut geeigneten Energiewandler für kleine Biogasanlagen oder Biogas-Mikrogasnetze. Mit der Kopplung von kompakten Biogasanlagen, Mikrogasnetzen und PEM-Brennstoffzellen eröffnet sich ein Biomassenutzungspfad, der die eingangs skizzierten Anforderungen an nachhaltige Bioenergiesysteme erfüllt und damit einen Baustein für eine nachhaltig produzierende Gesellschaft liefern könnte.

Aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht lassen sich die Herausforderungen bezüglich biogasbetriebener PEM-Brennstoffzellensysteme in zwei Richtungen beschreiben. Einerseits ergeben sich Anforderungen bezüglich der Konditionierung des Biogases um den Spezifikationen der PEM-Brennstoffzellensysteme zu genügen, andererseits erfordert das Brennstoffzellensystem eine Auslegung und Führung, die den Besonderheiten von Biogas Rechnung trägt.

Biogas besteht im Wesentlichen aus Methan und Kohlendioxid. Zusätzlich sind Schwefelwasserstoff, Ammoniak sowie volatile organische Schwefel- und andere Verbindungen enthalten. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität können diese Spurengase Brennstoffzellen-

systeme schädigen, indem sie die Katalysatoren in Reformier und Brennstoffzelle degradieren oder Membranen zersetzen. Ein zuverlässigen Betrieb und befriedigende Standzeiten können nur erreicht werden, wenn das Biogas frei von schädlichen Spurengaskonzentrationen ist. Um die damit verbundene Reinigungsaufgabe definieren zu können, müssen Schadgase identifiziert und quantifiziert sowie ihre Wirkung auf das Brennstoffzellensystem bestimmt werden.

PEM-Brennstoffzellenanlagen zur Nutzung methanhaltiger Brenngase bestehen aus einem Gasprozessor, dem Brennstoffzellenstack, Wechselrichter und Nebenaggregaten. Der Gasprozessor integriert dabei Dampfreformierung, Wassergas-Shiftreaktion und die selektive CO-Oxidation. Bisherige Anlagen wurden für den Brennstoff Erdgas ausgelegt. Biogas enthält ebenfalls Methan als Energieträger, unterscheidet sich aber von Erdgas. Es hat einen geringeren Methangehalt der um mehrere Prozentpunkte fluktuieren kann und weist eine hohe Kohlendioxidfracht auf. Laborergebnisse für ein modelliertes Biogas mit einer konstanten  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ -Ratio von 1,5 zeigen, dass Reformierung und Brennstoffzellenprozess erfolgreich betrieben werden können (ZHANG 2003, XU 2004). Diese Ergebnisse bestätigen die grundsätzliche Biogaseignung von Systemen, wie sie zur Erdgasnutzung entwickelt wurden und geben erste Hinweise, welche Betriebsparameter für einen energetisch optimierten Betrieb erforderlich sind.

Damit stellt sich die Frage, ob die für die energetische Gebäudeversorgung entwickelten erdgasgespeisten Anlagen einen geeigneten Ansatzpunkt für die technisch und wirtschaftlich erfolgreiche Entwicklung von biogasgespeisten PEM-Brennstoffzellen bieten. Zur Beantwortung dieser Frage ist es erforderlich, die eingesetzten Verfahren hinsichtlich der ganzen Bandbreite der Biogaszusammensetzungen zu untersuchen, kritische Anlagenteile und Biogasbestandteile zu identifizieren, angepasste Auslegungsgrundlagen bereitzustellen und energetisch günstige Betriebsparameter zu ermitteln. In dem hier berichteten Forschungsprojekt werden folgende wissenschaftliche und technische Arbeitsziele angestrebt:

- Identifizierung von Schadgasen im Biogas unter Berücksichtigung von Substrat und Verfahren
- Ermittlung von optimierten Betriebsparametern für die Dampfreformierung
- Nachweis der Eignung von Biogasreformat als Brenngas für PEM-Brennstoffzellen

Um diese Ziele zu erreichen, wurden folgende Aufgaben bearbeitet und im Rahmen des vorliegenden Berichts dokumentiert:

- Ermittlung des Standes der Forschung und Entwicklung zum Spurengasaufkommen im Biogas, zu technischen Systemen zur gekoppelten Energieerzeugung aus Biogas, zur Nutzung methanhaltiger Gase mit PEM-Brennstoffzellen und zur Reformierung von Biogas.
- Gaschromatische Analyse von Biogasproben aus Labor- und Praxisfermenter unter Berücksichtigung unterschiedlicher Substrate und Verfahren. Qualifizierung und Quantifizierung der vorhandenen schwefelhaltigen Spurengase mit einem massenspektroskopischen Detektor.



- Experimentelle Untersuchungen an einem Versuchsreformer mit modelliertem und nativem Biogas unter Berücksichtigung von Biogaszusammensetzung, Dampf-Methan-Verhältnis (S/C-Ratio) und Reformierungstemperatur.
- Statistische Auswertung der Versuchsergebnisse zur Ermittlung energetisch optimierter Betriebsparameter für die jeweilige Biogaszusammensetzung.
- Experimentelle Kopplung von Biogasreformer und PEM-Brennstoffzelle.

## 2 Stand der Forschung und Entwicklung

### 2.1 Erzeugung und Eigenschaften von Biogas

#### 2.1.1 Eigenschaften und Zusammensetzung von Biogas

Die Hauptbestandteile des Biogases sind Methan, Kohlendioxid und Wasserdampf. Darüber hinaus enthält Biogas weitere Komponenten, die in Konzentrationen von unter 2 Vol.-% oder teilweise nur im Spurenbereich (ppm-Bereich) auftreten (**Tabelle 1**). Die Gasqualität hängt von der Zusammensetzung der eingesetzten Substrate sowie von den Prozessgrößen der anaeroben Fermentation ab und ist dadurch Schwankungen unterworfen.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung von Biogas (Andersson 2004, FNR 2004, Strik 2005)

Verbindung	Konzentration
Methan (CH <sub>4</sub> )	50-75 Vol.-%
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	25-45 Vol.-%
Wasser (H <sub>2</sub> O)	2-7 % (20-40 °C)
Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)	20-20000 ppm
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	< 2 Vol.-%
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	< 2 Vol.-%
Wasserstoff (H <sub>2</sub> )	< 1 Vol.-%
Flüchtige organische Verbindungen (VOC)	1- bis 3stelliger ppm-Bereich
Stickstoffhaltige Verbindungen	1- bis 3stelliger ppm-Bereich
Flüchtige Schwefelverbindungen (VSC)	1- bis 4stelliger ppm-Bereich

Aufgrund des niedrigeren Methangehaltes besitzt Biogas mit 6,5 kWh/m<sup>3</sup> (65 Vol.-% CH<sub>4</sub>) einen geringeren Heizwert als Erdgas. Die Methanzahl beträgt 135 und die Zündtemperatur variiert zwischen 650 und 750°C (ATV 1997).

### 2.1.2 Spurengase im Biogas

Messungen von ANDERSSON *et al.* (2004) an einer schwedischen Biogasanlage weisen eine Vielzahl verschiedener organische Verbindungen (VOC) im Biogas nach (**Tabelle 2**). Als Substrate in dieser Biogasanlage kamen Schlachthofabfälle (ca. 94 %), Stallmist (ca. 5 %) und Pilzmyzelien (ca. 1 %) zum Einsatz. Neben den Biogashauptbestandteilen Methan und Kohlendioxid waren Aceton, 2-Propanol und Ethylacetat in nennenswerten Mengen nachweisbar (**Tabelle 2**). Flüchtige Schwefelverbindungen (VSC) wurden mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion aufkonzentriert und neun ausgewählte Verbindungen per GC-MS quantifiziert. Darüber hinaus wurde die Wirkung der Zugabe von Eisen(II)-chlorid in den Biogasreaktor untersucht (**Tabelle 3**).

Teilweise übersteigen die Konzentrationen für Methanthiol, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid die Werte von Schwefelwasserstoff. Einerseits wird das auf die proteinreichen Schlachtabfälle zurückgeführt, die reich an schwefelhaltigen Aminosäuren sind. Andererseits wurde festgestellt, dass Dimethylsulfid nicht mit Eisen(II)-chlorid reagiert. Untersuchungen von NIELSEN & JONSSON (2002a) an der gleichen schwedischen Biogasanlage weisen H<sub>2</sub>S, COS, CH<sub>4</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S und CS<sub>2</sub> auch in der Innenraumluft der Anlagenbetriebsräume nach. Die höchste Raumluft-Konzentration hatte COS mit 793 ppb.

**Tabelle 2:** Mit GC-MS-Analyse ermittelte VOCs im Biogas (ANDERSSON 2004)

Verbindung	Anteil in ppm
Aceton (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	23 - 390
2-Propanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	2 - 140
Ethylacetat (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	2 - 5
2-Butanon (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	2 - 4
Essigsäurepropylester (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	1
4-Methyl-2-Pentanon (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O)	1
Diethylether (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	1 - 2
Acetylmercaptan (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OS)	1
Pyridine (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	1
Essigsäure (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	0,1
2-Butanol (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	0,1
2-Methylfuran (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O)	0,1

**Tabelle 3:** Mit GC-MS-Analyse ermittelte VSCs im Biogas (ANDERSSON 2004)

Verbindung	Anteil in ppb (bei 750 g/m <sup>3</sup> FeCl <sub>2</sub> )	Anteil in ppb (bei 500 g/m <sup>3</sup> FeCl <sub>2</sub> )	Anteil in ppb (bei 375 g/m <sup>3</sup> FeCl <sub>2</sub> )
Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)	<3	<3 - 330	1180 - 32410
Carbonylsulfid (COS)	<1	< 1 - 80	160 - 1190
Methanthiol (CH <sub>4</sub> S)	10 -20	<1 - 410	50 - 750
Dimethylsulfid (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S)	240 - 1500	140 - 8770	100 - 9160
Schwefelkohlenstoff (CS <sub>2</sub> )	3 - 5	3 - 7	4 - 20
Iso-Propylsulfid (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S)	1-10	5 - 40	40 - 50
Ethylmethylsulfid (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S)	<1	<1 - 40	7 - 1160
Diethylsulfid (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S)	<1	< 1	<1 - 580
Dimethyldisulfid (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )	120 - 320	20 - 1020	<1 - 3

RASI *et al.* (2007) verglichen die Gasqualität von Deponie-, Klär- sowie Biogas und ermittelten besonders bei den Spurengase starke Schwankungen der Gasqualität. Der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (total volatile organic compounds – TVOCs) war im Biogas am niedrigsten. Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen wiesen im Deponie- und Biogas größeren Konzentrationen auf als im Klärgas.

An der FAL in Braunschweig (AHRENS 2004) wurden qualitative Messungen zum Spurengasspektrum im Biogas durchgeführt. Als Ergebnis der Untersuchungen wurden verschiedene Matrizen, in denen nachgewiesene Spurengase in Abhängigkeit vom Substrat aufgeführt sind, aufgestellt. Die Matrixerstellung erfolgte sowohl für Monovergärung als auch für Mischsubstratansätze.

### 2.1.3 Einfluss der Substratzusammensetzung auf die Spurengasbildung

Die Spurengasbildung beim anaeroben Abbau organischen Materials wurde in der Literatur bisher überwiegend unter dem Aspekt der Bildung geruchsintensiver Stoffe beleuchtet. Als mögliche Ausgangspunkte solcher Geruchsstoffe wurden Schweinemist, Klärschlammrückstände und Meeressedimente untersucht. Neben der Identifikation der verantwortlichen Verbindungen standen auch mögliche Abbaumechanismen im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten. Die Spurengase im Biogas bestehen im Wesentlichen aus sauerstoffhaltigen Verbindungen (flüchtige Fettsäuren, Aldehyde, Ketone etc.), stickstoffhaltigen Verbindungen (Ammoniak, Amine) und Schwefelverbindungen,

SPOELSTRA (1980) diskutierten Ursprung und Bildungswege der genannten Verbindungen. So stammen beispielsweise geradkettige flüchtige Fettsäuren (VFA) hauptsächlich aus dem Abbau von Pflanzenfasern und Proteinen. Zu geringen Anteilen ist auch eine Bildung aus anderen Komponenten möglich. Die verzweigten VFA Isobutan-, Isovalerian- und  $\alpha$ -

Methylbutansäure, sind von den Aminosäuren Valin, Isoleucin und Leucin abgeleitet. Zahlreiche Alkohole, Ketone und Säuren können durch den Abbau von Aminosäuren entstehen. Bakterienaktivität an einfachen Kohlehydraten kann ebenso zur Bildung solcher Produkte führen. Weitere Abbauprodukte proteinhaltiger Substrate sind flüchtige Amine. Andere Quellen von Aminen wurden im Urin gefunden. Beispielsweise wird Methylamin durch die Aktivität der Darmflora aus den in Lebewesen allgemein verbreiteten Cholin gebildet.

Die Bildung und die Umwandlung gasförmiger Schwefelverbindungen können über verschiedene Reaktionsmechanismen erfolgen, die nacheinander oder auch gleichzeitig ablaufen können. Eine Hauptquelle für die Entstehung gasförmiger organischer Schwefelverbindungen ist der anaerobe Abbau schwefelhaltiger Lipide und Aminosäuren (VIESSCHER 1996, SPOELSTRA 1980). In **Tabelle 4** sind einige Aminosäuren und ihre möglichen Abbauprodukte dargestellt.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Aminosäuren und ihre Produkte beim anaeroben Abbau

Aminosäure	Abbauprodukte
Cystein	Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S), Schwefelkohlenstoff (CS <sub>2</sub> ), Diethylsulfid (DES)
Cystin	Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)
Methionin	Methanthiol (MeSH), Dimethylsulfid (DMS), Dimethyldisulfid (DMDS)

Quellen: SPOELSTRA 1980, HOBBS 1996

NOVAK *et al.* (2006) stellten bei der anaeroben Fermentation von Klärschlamm fest, dass ein Abklingen der Methylmerkaptankonzentration mit einem Anstieg des Dimethyldisulfid-Gehaltes (DMS) verbunden ist. Eine ähnliche Beobachtung machte FINSTER *et al.* (1992) als sie einen in mineralischen Medien vorkommenden Bakterienstamm isolierten und den anaeroben Abbau von Methylmerkaptan beobachteten. HIGGINS *et al.* (2005) und VISSCHER (1996) vermuteten, dass Methylmerkaptan ein Vorbote für die Bildung von DMS sein könnte, das aufgrund einer Methylierung aus MeSH entsteht. Gemäß HIGGINS *et al.* (2005) sind ebenso ein Abbau von MeSH über die Produktkette DMDS→DMS→H<sub>2</sub>S oder aber direkt zu Schwefelwasserstoff denkbar. Ferner wurde beim Abbau von DMS eine zwischenzeitliche Bildung von Methylmerkaptan nachgewiesen (FINSTER 1992; KIENE 1988). Eine weitere Bildungsmöglichkeit von gasförmigen organischen Schwefelverbindungen besteht in der Methylierung von anorganischem Schwefel (Sulfide) mit Hilfe enzymatischer Bakterien (DEVAI 1995). Schwefelwasserstoff entsteht wahrscheinlich auch in erheblichem Maße durch die mikrobiologische Reduktion von Sulfaten. Desweiteren wurde festgestellt, dass sulfatreduzierende Bakterien Spuren von Schwefelkohlenstoff, Carbonylsulfid (COS) sowie Methyl-, Ethyl- und Propylmerkaptanen erzeugen (SPOELSTRA 1980).

### 2.1.4 Einfluss des Gärverfahrens auf die Spurengasbildung

Die Erzeugung von Biogas durch anaerobe Vergärung erfolgt durch die Anwendung verschiedener Verfahren. Die Einteilung der Verfahren wird nach den Kriterien Anzahl der Prozessstufen, Prozesstemperatur, Art der Beschickung und Trockensubstanzgehalt vorgenommen (FNR 2004). Die bisherigen Forschungsarbeiten zur Auswirkung verschiedener Verfahren auf die Gasqualität konzentrieren sich im Wesentlichen auf die Kenngrößen Methangehalt, Biogasausbeute und Abbaugrad. Die Spurengasproblematik stand kaum im Mittelpunkt des Interesses.

Vergleichende Ergebnisse verschiedener Fermentationsverfahren sind bezüglich des Trockensubstanzgehaltes der Substrate in der Literatur zur Trockenfermentation zu finden. Die Trockenfermentation befindet sich derzeit noch in der Erprobungsphase. Die Veröffentlichungen befassen sich daher mit unterschiedlichen Trockenfermentationskonzepten und deren prozesstechnischer Optimierung. Wichtige Kenngrößen sind hierbei die Biogasausbeute, der Methangehalt und der Abbaugrad. So beschäftigten sich KUSCH *et al.* (2006) beispielsweise ausführlich mit einem diskontinuierlich betriebenen Boxenfermenter mit Perkolation. Probleme traten hierbei insbesondere bei der Durchmischung auf. Ferner wurden über die Höhe der Festkörperschüttung variierende Bedingungen und die Ausbildung von Totzonen festgestellt. KRAFT *et al.* (2006) untersuchten den Einfluss physikalischer Feststoffparameter auf die Trockenfermentation nachwachsender Rohstoffe. Die Untersuchungen wurden für ein perkoliertes und ein angeimpftes Haufwerk vorgenommen. Bei dem perkolierendem Haufwerk wurde festgestellt, dass eine zunehmende Einbaudichte den Gasertrag mindert. Im Gegensatz dazu bestand im angeimpften Haufwerk kein signifikanter Zusammenhang zwischen Dichteverianz und Gasertrag. VOLLMER (2006) verglich die Biogasausbeute einer kontinuierlichen Trockenfermentation im Labormaßstab (Pfpfenstromreaktor) mit einer Nassfermentation (Rührkesselfermenter). Die Nassfermentation zeigte für geringe Raumbelastungen eine höhere Biogasausbeute. Einen langfristigen Einfluss auf die Biogasproduktion zeigte auch die Impfstrategie.

LINKE *et al.* (2006) begleiteten die Pilotanlagen in Pirow und Clausnitz wissenschaftlich. Dabei stellte sich heraus, dass flüssiger Gärrest aus dem Nachgärer einer konventionellen Nassvergärungsanlage als Inoculum für die Trockenfermentation sowohl bei Berieselung als auch bei Einstau aufgrund des zu hohen Feststoffgehaltes nicht geeignet ist. Die Zugabe von schütffähigem Gärrest zum Substrat beschleunigt die Methanproduktion im Trockenfermenter. Der anfangs hohe Gehalt an organischen Säuren kann durch „Kreuzschaltung“ von mehreren Fermentern in verschiedenen Prozessphasen ausgeglichen werden. Der Abbau der organischen Säuren und anderer leicht umsetzbarer Verbindungen kann aber auch in einem Anaerobfilter mit hoher Leistungsfähigkeit erfolgen.

Schwefelverbindungen waren als Messgröße in der Form von Schwefelwasserstoff bei SPRENGER *et al.* (2006) und GRONAUER (2006) von Interesse. SPRENGER *et al.* (2006) führte Versuche in einem Rührkesselfermenter und einem Festbettfermenter mit Perkolation durch (**Tabelle 5**). Beide Anlagen liefen im Batch-Betrieb. Neben dem Biogasertrag und

der Methanausbeute wurden mittlere Methankonzentrationen sowie mittlere Schwefelwasserstoff-Gehalte für verschiedene Substrate untersucht.

**Tabelle 5:** Mittlere Konzentration von Methan und Schwefelwasserstoff bei der Vergärung verschiedener Substrate in zwei Reaktortypen (SPRENGER 2006)

Gasspezies	Maissilage	Rübenblatt	Weidegras	Kleegras
Methan (Rührkessel)	55 %	47 %	60 %	53 %
Schwefelwasserstoff (Rührkessel)	483 ppm	> 1000 ppm	---	---
Methan (Festbettfermenter)	55 %	47 %	57 %	43 %
Schwefelwasserstoff (Festbettfermenter)	575 ppm	> 1000 ppm	---	---

Die extrem hohen  $H_2S$ -Werte bei dem Substrat Rübenblatt wurden auf die Schwefeldüngung von 45 kg/ha unmittelbar vor der Vegetationsperiode zurückgeführt. Die allgemeine aussage, dass der  $H_2S$ -Gehalt bei Anwendung der Trockenfermentation niedrig sei, konnte von SPRENGER *et al.* (2006) anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt werden.

GRONAUER (2006) beleuchtete Möglichkeiten und Grenzen des Batch-Verfahrens „Bioferm“. Die Anlage besteht aus Fertigbetonteilen, die über Dehnfugen miteinander verbunden sind. Das Substrat wurde mit Perkulationsflüssigkeit besprüht. Im Gegensatz zu Sprenger ermittelte GRONAUER (2006) bei den Substraten Grassilage, Landschaftspflegegrün, Rindermist, Maissilage, Hühnermist und Rinderfestmist Schwefelwasserstoffkonzentrationen von weniger als 100 ppm. Die Defizite des Verfahrens bestehen in sehr geringen Gaserträgen im Vergleich zur Nassfermentation sowie Literaturwerten zur Trockenfermentation. Weiterhin ist eine schlechte Perkolatverteilung und ein geringer Abbaugrad (9-33 % der oTS) zu verzeichnen.

### 2.1.5 Methoden zur Messung von Spurengasen im Biogas

Der Nachweis von Spurengasen gestaltet sich aufgrund der hohen Reaktionsfreudigkeit dieser Komponenten oftmals als recht schwierig. Die Messmethoden stammen überwiegend aus dem Bereich der Umweltanalytik und wurden mit entsprechender Anpassung auf die Biogasanalyse übertragen.

Zur Probennahme von gasförmigen Proben werden alle Typen von Behältern, Glasflaschen, Kanistern oder Gasprobenbeutel verwendet. Um mögliche Adsorptionen und chemische Reaktionen zu minimieren, sollten die Materialien so inert wie möglich sein. Dazu werden beispielsweise rostfreie Stahlkanister durch Erhitzen im Vakuum konditioniert. Wegen der Einfachheit und Inertheit kommen oftmals PTFE-Flaschen oder Probenbeutel aus Tedlar zur Anwendung (WARDENCKI 1998).

Die Überführung der gasförmigen Probe erfolgt entweder direkt oder über einen zusätzlichen Schritt der Aufkonzentration. Die Aufkonzentration ist oftmals wegen der zu erwartenden sehr geringen Konzentrationen (< ppb-Bereich) notwendig (WARDENCKI 1998). Zur Aufkonzentration von flüchtigen Schwefelverbindungen sowie flüchtigen organischen Verbindungen kamen im Wesentlichen die Festphasenmikroextraktion (SPME) und die Thermodesorption zum Einsatz. NIELSEN *et al.* (2002a) qualifizierten und quantifizierten neun verschiedene Schwefelverbindungen in unterschiedlichen Gasmatrizen. ANDERSSON *et al.* (2004) nutzte für die Qualifizierung von verschiedenen im Biogas auftretenden Schwefelverbindungen die Festphasenmikroextraktion. Die Quantifizierung erfolgte ohne vorherige Aufkonzentration durch direkte Injektion der Gasprobe in das Analysesystem. Im Gegensatz dazu setzten RASI *et al.* (2007) zur Aufkonzentration ein mit Tenax GR gefülltes und bei -18 °C gelagertes Probenröhrchen ein. Die Probenaufgabe wurde mit Hilfe der Thermodesorption durchgeführt.

Die Analyse der flüchtigen Schwefelverbindungen und der flüchtigen organischen Verbindungen erfolgte am häufigsten mit Hilfe der Gaschromatographie (WARDENCKI 1998, WARDENCKI 1999, NIELSEN 2002A, ANDERSSON 2004, RASI 2007). RASI *et al.* nutzten für den Nachweis von Schwefelwasserstoff einen Infrarot-Gasanalysator, der mit einer elektrochemischen Zelle ausgestattet war.

Als chromatographische Säulen werden häufig gepackte Säulen, fused-silica Kapillarsäulen oder PLOT-Säulen (porous-layer open tubular) gewählt. In der Umweltanalytik kommen für den Nachweis von Schwefelverbindungen flammenphotometrische Detektoren (FPD) zum Einsatz. FPD sind kostengünstig und zeichnen sich durch Einfachheit, Robustheit sowie eine hohe Selektivität aus. Allerdings liefert der Detektor für Schwefelverbindungen keine lineare sondern eine exponentielle Systemantwort. Schwefel-Chemilumineszenzdetektoren (SCD) bieten hinsichtlich Selektivität und Linearität eine gute Alternative zum FPD. Ebenso findet seit einiger Zeit der Atomemissionsdetektor (AED) bei der Analyse von VSC Anwendung (WARDENCKI 1998). Die Kopplung von Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie ermöglicht die qualitative und quantitative Analyse von Proben verschiedenster Zusammensetzung und kommt für den Nachweis von VOCs und VSCs häufig zum Einsatz (ANDERSSON 2004, NIELSEN 2002A, RASI 2007, WARDENCKI 1998). Darüber hinaus setzten RASI *et al.* (2007) zum Nachweis der VSCs einen Photoionisationsdetektor (PID), der aber hinsichtlich seiner Selektivität von WARDENCKI *et al.* (1998) eher als ungeeigneter eingeschätzt wurde.

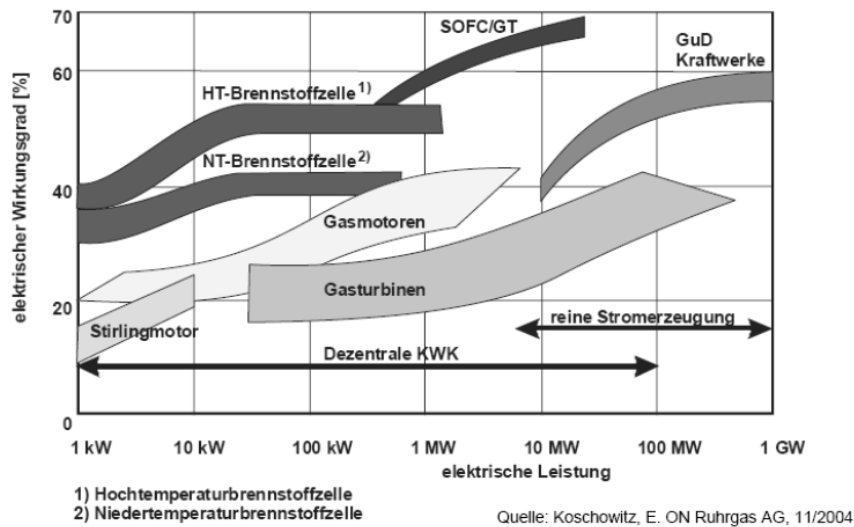
## 2.2 Technische Systeme zur gekoppelten Energieerzeugung aus Biogas

### 2.2.1 Einführung

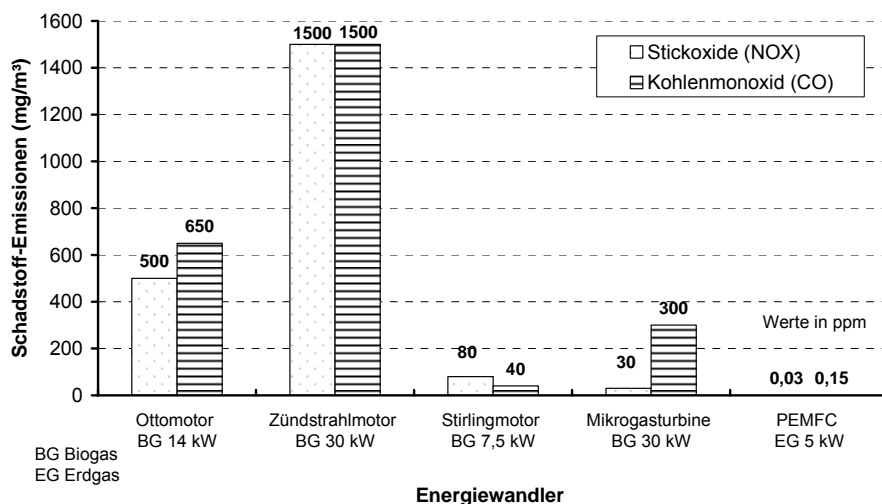
Die Nutzung von Biogas erfolgt in der Regel mit einem Blockheizkraftwerk. In der Literatur findet sich auch der synonyme Gebrauch der Begriffe Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) und Verstromungsaggregat. Die Ursache für diese Begriffsunschärfe liegt in den speziellen Einsatzbedingungen für Biogasanwendungen. Im Unterschied zum wärmegeführten Erdgasbetrieb ist die Führung am Brennstoffangebot orientiert. Sie zielt unter den gegenwärtigen Rahmenbedingungen auf eine maximale Stromausbeute aus dem erzeugten Biogas. In Deutschland werden die meisten Biogasanlagen zur Stromeinspeisung mit den Vergütungssätzen des Erneuerbare-Energien-Gesetzes betrieben. Ausgekoppelte Wärme ist in diesem Zusammenhang als ein Kuppelprodukt anzusehen, durch dessen Nutzung oder Verkauf sowohl eigenständige Einnahmen als auch eine erhöhte Stromvergütung durch den KWK-Bonus erzielt werden. Neben der heute dominierenden on-site Nutzung, wird auch die Gasaufbereitung zur Einspeisung ins Erdgasnetz, der Aufbau von Biogasnahnetzen und der Betrieb von Kompaktanlagen zur Eigenversorgung verfolgt. Damit können höhere Gesamtnutzungsgrade und Treibhausgasreduktionen erzielt werden. Ein Bedarf für KWK-Anlagen kleiner Leistung entsteht (IE 2007, HENKERT 2007, WAGNER 2008, EEG 2008).

Für Biogasanwendungen sind unterschiedliche Biogasmotoren (Zündstrahl- und Gas-Ottomotor) verfügbar und definieren den Stand der Technik. Die für die Verstromung von Biogas geeigneten Motorkonzepte unterscheiden sich hinsichtlich des Wirkungsgrads, der Lebensdauer und der Investitionskosten erheblich. Allen Konzepten gemeinsam ist die Umwandlung der mechanischen Energie durch einen Asynchrongenerator. Die Wärmeauskopplung erfolgt durch das Kühlwasser und die Nutzung der Abgaswärme auf einem Temperaturniveau von 80-100 C. Mikrogasturbinen und Stirlingmotoren haben ihre grundsätzliche Biogastauglichkeit in verschiedenen Feldtests bewiesen und bieten Lösungen für ungewöhnliche Einsatzfälle mit hohem Wärmebedarf. Brennstoffzellen werden zukünftig in fast allen Anwendungsgebieten in Konkurrenz zu den Motoren treten. Sie versprechen gegenüber den konventionellen Wärmekraftmaschinen verbesserte Wirkungsgrade (**Abbildung 1**) und erheblich geringere Schadstoff- und Lärmemissionen (**Abbildung 2**).





**Abbildung 1:** Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade unterschiedlicher Energiewandler (KOSCHOWITZ 2004)



**Abbildung 2:** Vergleich von Schadstoff-Emissionen unterschiedlicher Energiewandler (EPA 2003, ASUE 2005, ASCHMANN 2006, THOMAS 2006, STRENIOK 2007)

Verschiedene Arten von Brennstoffzellen sind für die Nutzung von Kohlenwasserstoffen verfügbar oder in der Entwicklung. Der Markt für Erdgasanwendungen kleiner Leistungen wird dabei von den Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) und den Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) dominiert, während im mittleren Leistungsbereich Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFC) und Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) vorherrschen. Neben der Auslegung auf Erdgas und Flüssigbrennstoffe wird der Einsatz von Klär- und Biogas untersucht, bzw. angeboten (**Tabelle 6**).

**Tabelle 6:** Wesentliche Eigenschaften biogastauglicher Brennstoffzellentypen (DE BRUIJN 2005, ADAMSON 2007, ADAMSON 2008)

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	Nafion oder PBI	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> in PTFE-SiC-Matrix	LiAlO <sub>2</sub> , LiKCO <sub>3</sub> oder LiNaCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> mit Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Arbeitstemperatur	60-90 °C (Nafion) 160-200 °C (PBI)	200 C	650 C	500 -1050 °C
Mobiles Ion	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Reformierung	extern	extern	Extern, intern	Extern, intern
Brenngas	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO	H <sub>2</sub> , CO
Anwendungen	mobil und stationär	stationär	stationär	mobil und stationär
gegenwärtige Leistungsbereiche	700 W - 5 kW	50-250 kW	250 kW- 4 MW	1- 150 kW
El. Wirkungsgrad	25-40 % (Erdgas)	36-40 % (Erdgas)	46-52 % (Erdgas)	25-55
Kosten (Ziel)	4000-6000 €/kW (1000-1500 €/kW) <sup>1)</sup>	2000-4000 €/kW	(1300-1500 €/kW) <sup>1)</sup>	(1600-2600 €/kW) <sup>1)</sup>

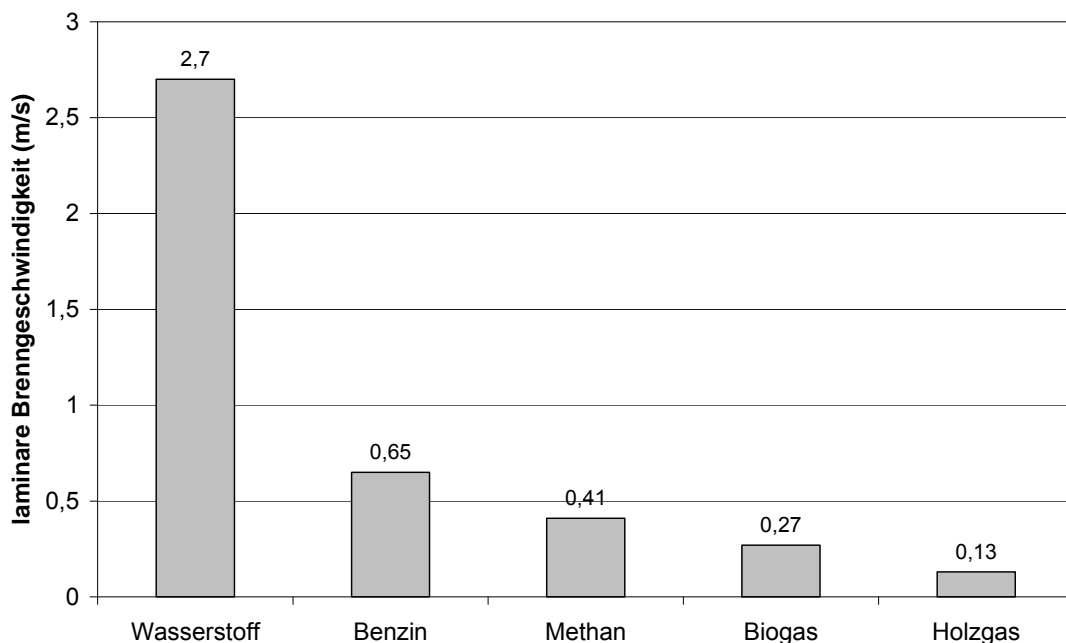
<sup>1)</sup> Zielkosten

Phosphorsäure-Brennstoffzellen und Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle haben im praktischen Einsatz höhere elektrische und Gesamt-Wirkungsgrade im Vergleich mit Motoren gleicher Leistungsklassen nachgewiesen, sind aber unter Kostengesichtspunkten noch nicht konkurrenzfähig. Die anderen Brennstoffzellentypen drängen ebenfalls auf den Markt.

Nachfolgend wird der Entwicklungsstand für die jeweiligen biogasgeeigneten Energiewandler beschrieben. Nach einer kurzen Einführung in die zugrundeliegende Technologie werden die Besonderheiten beim Biogasbetrieb gegenüber den Erdgasanwendungen dargestellt. Abschließend werden Erfahrungen aus dem Betrieb von kommerziellen und Feldtestanlagen geschildert sowie die Leistungsdaten und Kosten dieser Systeme tabellarisch zusammengefasst. Wenn keine Biogasanwendungen dokumentiert sind, aber die Hersteller eine Auslegung auf diesen Brennstoff anstreben, wird auf Daten für den Erdgasbetrieb zurückgegriffen. PEM-Brennstoffzellen werden an dieser Stelle noch nicht aufgeführt, sondern im darauf folgenden Abschnitt behandelt.

### 2.2.2 Gas-Ottomotoren

Unter Gas-Ottomotoren werden die nach dem Otto-Prozess arbeitende Verbrennungskraftmaschinen verstanden, die entweder speziell für den Einsatz von gasförmigen Brennstoffen entwickelt worden sind oder umgerüstete Flüssigbrennstoffmotoren nutzen, die durch externe Gemischbildung in einem Gasmischer auch gasförmige Brennstoffe nutzen können. Motoreinstellungen wie Zündzeitpunkt, Verdichtungsverhältnis und Verbrennungsluftüberschuss müssen auf den Brennstoff abgestimmt sein. Die Auslegung der Motoren durch den Hersteller erfolgt für Vollast. In diesem Bereich erreicht der Motor den höchsten elektrischen Wirkungsgrad und die Einhaltung der Schadstoff-Emissions-Grenzwerte wird garantiert. Wird der Gasmotor bei Teillast gefahren, sinkt der Wirkungsgrad und die Schadstoff-Emissionen steigen.

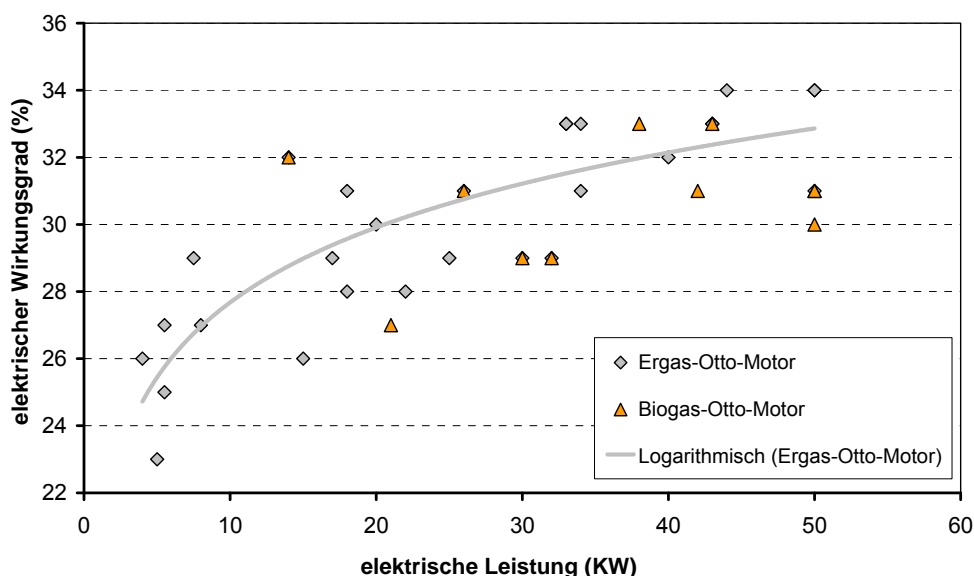


**Abbildung 3:** Laminare Brenngeschwindigkeit verschiedener Gase (PRESCHER 2008)

Der Betrieb von Gasmotoren, die mit Biogas betrieben werden sollen, unterscheidet sich erheblich von Erdgasmotoren. Bei Biogas-Motoren ist ein geregelter Betrieb mit stöchiometrischem Luftverhältnis und 3-Wege-Katalysator wegen störender Inhaltstoffe des Biogases, die schnell zur Katalysatorvergiftung und damit zu abnehmender Konversionsfähigkeit führen, nicht zielführend. Aus diesem Grunde werden die Motoren häufig mit Luftverhältnissen im Bereich von 1,3 – 1,4 betrieben und eine Stickoxidkonversion mit Hilfe selektiver katalytischer Reduktion vorgenommen (SCR-Katalysator). Ein Magerbetrieb des Gasmotors ohne Abgasnachbehandlung ist bei Betrieb mit Biogas wegen der geringeren Brenngeschwindigkeit und deren Auswirkung auf die Verbrennung nicht realisierbar (**Abbildung 3**).

Die geringe Verbrennungsgeschwindigkeit von Biogas hat auch Auswirkungen auf den Wirkungsgrad der Motoren. So sinkt dieser von 40 % bei 25 % CO<sub>2</sub>- Gehalt auf 36,5 % bei einem 50 % Anteil des CO<sub>2</sub> (PRESCHER 1998).

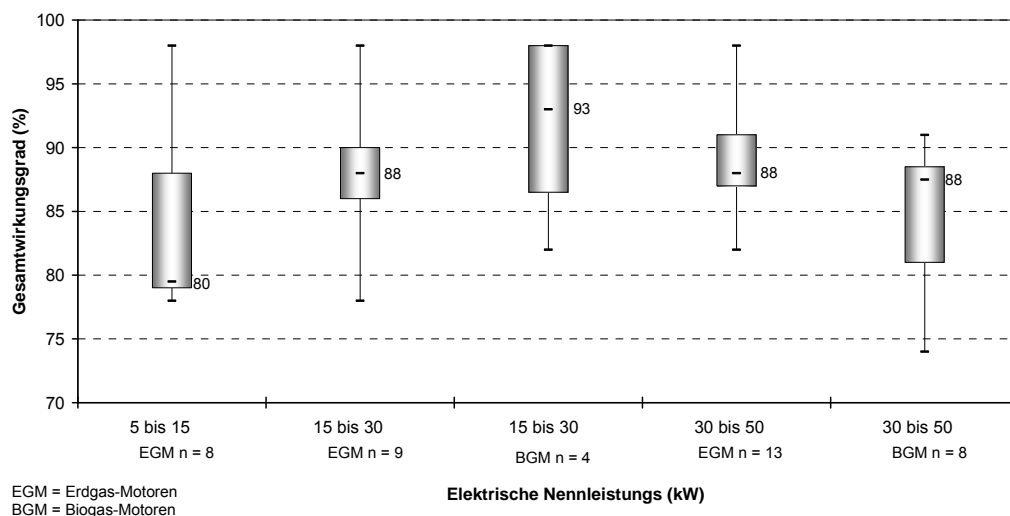
Am Markt werden Gas-Ottomotoren für Blockheizkraftwerke mit einer elektrischen Nennleistung von 1 - 5000 kW angeboten. Biogasmotoren sind ab einer Nennleistung von 14 kW verfügbar. Mit der Nennleistung steigt der elektrische Wirkungsgrad von unter 25 % auf über 32 % bei 50 kW (**Abbildung 4**).



**Abbildung 4:** Herstellerangaben zum elektrischen Wirkungsgrad von Gasmotoren kleiner Leistung (ASUE 2005)

Die Herstellerangaben zum Gesamtwirkungsgrad liegen bei durchschnittlich 88 % (**Abbildung 5**). Messungen an Praxisanlagen zeigen, dass die Herstellerangaben zu elektrischem und Gesamtwirkungsgrad häufig nicht erreicht werden und bescheinigen auch Schwierigkeiten beim Einhalten der Emissionsgrenzwerte (FNR 2005, ASCHMANN 2006).

Die Lebensdauer von Biogasmotoren beträgt etwa 40.000 Stunden. Je nach Auslegung, Belastung und Größe der Biogas-Motoren ist eine Generalüberholung nach etwa 30.000 bis 60.000 Betriebsstunden erforderlich. Nach einer Generalüberholung ist eine weitere Laufzeit in gleicher Höhe zu erwarten. Die Kosten einer Generalüberholung betragen etwa ein Viertel der Anschaffungskosten. Die spezifischen Investitionskosten eines Biogasmotor-BHKWs betragen bei der elektrischen Nennleistung von 5 kW ca. 2700 €/kW. Bei der Nennleistung von 10 kW sind die spezifischen Kosten mit ca. 2200 €/kW geringer (ASUE 2005).



**Abbildung 5:** Herstellerangaben zum Gesamtwirkungsgrad von Gasmotoren kleiner Leistung (ASUE 2005)

Für Gasmotoren kleiner Leistung sind keine Daten aus dem praktischen Betrieb mit Biogas verfügbar. Die von ASUE 2005 aufgeführten Module mit einer Leistung < 70 kW sind bis auf das Mephisto G26 der Firma Kraftwerk Kraft-Wärme-Kopplung GmbH nicht mehr bei den genannten Anbietern verfügbar. Gasmotor-BHKWs im Leistungsbereich 1-10 kW sind aber für Erdgas verfügbar (**Tabelle 7**).

**Tabelle 7:** Technische Daten verschiedener Gas-Ottomotoren (OCHI 2004, MEPHISTO 2003, BARD 2004)

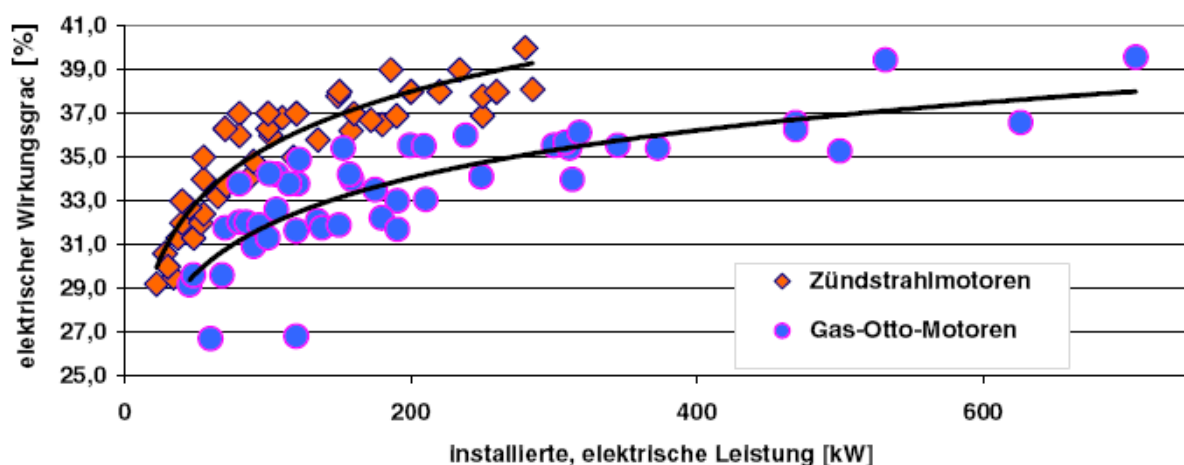
Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Lebensdauer (h)	Kosten (€/kW)
Mephisto G26	ja	26 <sup>1)</sup>	30,5 <sup>1)</sup>	100 <sup>1)</sup>	k.A.	k.A.
Senertec Dachs HKA	?	4,5	27	88	k.A.	2.650
Honda ecowill	nein	1	20	85	k.A.	4.420

<sup>1)</sup> Bei Erdgasbetrieb

### 2.2.3 Dieselmotoren

Im Gegensatz zum Otto-Prozess wird bei Dieselmotoren kein zündfähiges Luft-Kraftstoff-Gemisch zugeführt, sondern ausschließlich Luft. Diese Luft wird zunächst im Zylinder hoch verdichtet und dabei auf etwa 700 bis 900 C erwärmt. Dann wird der Kraftstoff eingespritzt. Die hohe Temperatur ist ausreichend, um den Kraftstoff zu verdampfen und das Gemisch zu zünden. Dieselmotoren für Biogas werden meistens als Zündstrahlmotoren ausgeführt. Für den Gasbetrieb werden modifizierte Dieselmotoren eingesetzt und statt Luft ein Brenngas-Luft-Gemisch eingespritzt. Die Leistungsregelung erfolgt über die Zusammensetzung dieses Gemisches. Da Biogas eine höhere Klopfestigkeit als Erdgas aufweist, ist eine sehr hohe Verdichtung möglich. Für die Zündung des Gemisches ist die Einspritzung eines Zündöls erforderlich, das einen Anteil von 4 - 12 % an der zugeführten Brennstoffenergie hat. Seit dem Jahre 2007 sind für Biogasanlagen, die nach dem EEG vergütet werden, keine fossilen Zündöle mehr gestattet, sondern es kommen ausschließlich Pflanzenöle und Biodiesel zum Einsatz.

Im elektrischen Leistungsbereich von 30 - 350 kW konkurrieren Gas-Otto-Motoren und Zündstrahl-Dieselmotoren miteinander. Aufgrund der geringeren Kosten und höheren Wirkungsgrade (**Abbildung 6**) werden überwiegend Zündstrahlmotoren eingesetzt. Deren Wirkungsgrade liegen im Bereich von 40 - 350 kW<sub>el</sub> bei 32 - 44 %. Die spezifischen Investitionskosten werden von Mittleitner 2001 noch mit 400 - 1000 €/kW angegeben, liegen aber heute wesentlich höher, da aufwändigere wirkungsgrad- und emissionsoptimierte Motorkonzepte die Herstellungskosten treiben und die Marktsituation hohe Preise ermöglicht.



**Abbildung 6:** Herstellerangaben zum elektrischen Wirkungsgrad verschiedener Biogas-BHKWs (FNR 2004)

Die Lebensdauer von Zündstrahlmotoren beträgt etwa 40.000 Betriebsstunden. Der Biogasbetrieb kann durch enthaltenen Schwefelwasserstoff und Ammoniak vorzeitige Motorschäden hervorrufen. Zündstrahlmotoren weisen ein schlechtes Emissionsverhalten auf,

das mit der Zulassung höherer Grenzwerte toleriert wird (MITTLEITNER 2001, SCHNELL 2003, ASUE 2005, FNR 2005, SCHNELL 2008).

**Tabelle 8:** Technische Daten verschiedener Biogas-Dieselmotoren (Sokrathern 2008, SCHNELL 2008)

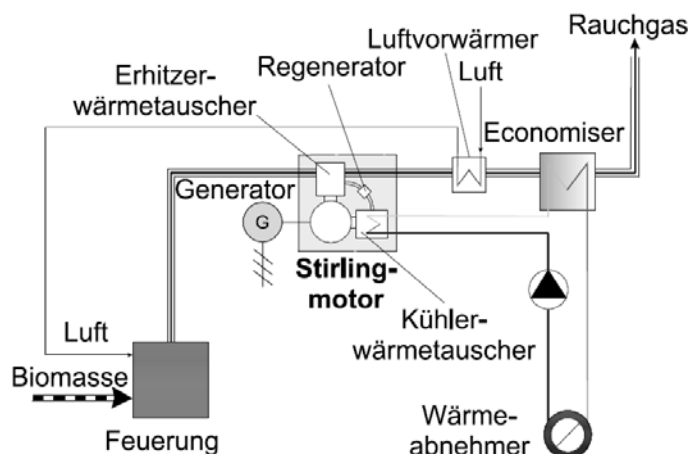
Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Lebensdauer (h)	Kosten (€/kW)
Schnell ES 4006	ja	40	35	75	k.A.	k.A.
Sokrathern FG 34 (MAN E)	ja <sup>1)</sup>	34	32,7	88,5	40.000	k.A.

<sup>1)</sup> Klärgas

Biogasgeeignete Dieselmotoren sind ab einer elektrischen Leistung von 40 kW verfügbar (**Tabelle 8**). MAN bietet mit der E Baureihe auch fremdgezündete Diesel-Gasmotoren ab 50 kW elektrischer Leistung an, die von verschiedenen Anbietern für Biogas-BHKWs genutzt werden (MAN 2007, Sokrathern 2008, SCHNELL 2008).

#### 2.2.4 Stirlingmotoren

Der Stirlingmotor ist eine Wärmekraftmaschine mit externer Verbrennung. Eine konstante Gasmenge wird zyklisch komprimiert und expandiert. Das grundlegende Prinzip des Stirlingmotors basiert auf dem Effekt, dass ein Gas bei Temperaturänderung eine entsprechende Volumenänderungsarbeit verrichtet. Grundlegende Systemelemente sind der erhitzte Arbeitszylinder, der gekühlte Kompressionszylinder und ein Regenerator, der zur Energiezwischen-speicherung dient. Je vollständiger der wechselnde Wärmeübergang im Regenerator erfolgt, umso größer sind die mittlere Temperaturdifferenz zwischen Arbeits- und Kompressionszylinder und damit der Wirkungsgrad des Stirlingmotors. Die Regelung des Stirlingmotors erfolgt durch die Anpassung der Temperatur im Erhitzer-Wärmetauscher. Die eigentliche Wärmequelle liegt bei diesem Heißgasmotor in einer außerhalb des Zylinders angeordneten Brennkammer (**Abbildung 7**).



**Abbildung 7:** Blockheizkraftwerk mit Stirling-Motor (BIEDERMANN 2004a)

Zurzeit sind Blockheizkraftwerke mit Stirlingmotoren im elektrischen Leistungsbereich von etwa 1 - 35 kW verfügbar. Die Stirlingmotoren erreichen elektrische Wirkungsgrad von 7 - 24,5 % und Gesamtwirkungsgrade von 86 - 100 % (**Tabelle 9**). Das BHKW Solo-V161 und das Whispergen AC Mk 5 sind am Markt erhältlich und die anderen aufgelisteten Stirling-Motoren sind in der Erprobung. Die meisten Stirlingmotoren sind für den Betrieb mit Erdgas oder Flüssiggas ausgelegt. Das Beispiel des dänischen SD5 BHKW zeigt aber eindrucksvoll, dass auch problematische Brennstoffe erfolgreich genutzt werden können. Im Betrieb mit biogenen Festbrennstoffen werden die heißen Rauchgase für den Antrieb des Stirlingmotors genutzt. Der elektrische Wirkungsgrad des Stirlingmotors liegt dabei über 20 %, während die Brennraumwärme rein thermisch genutzt wird (BIEDERMANN 2004b).

**Tabelle 9:** Technische Daten verschiedener Stirlingmotor-BHKWs

Hersteller/Modell	Brennstoff	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Kosten (€)
Solo V 161 L36 <sup>1)</sup>	Erdgas, Klärgas	7,5	24,5	99,5	k.A.
Stirling Denmark SD5 <sup>2)</sup>	Erdgas	9	k.A.	k.A.	k.A.
Stirling Denmark SD3 <sup>3)</sup>	Holz, Stroh	35	12	85,9	k.A.
WhisperGen AC Mk 5 <sup>4)</sup>	Erdgas	1,0	7,2	92,1	4500,- <sup>6)</sup>
Enerlyt Potsdam <sup>5)</sup>	Rapsöl	1,0	20	85	7500,-

<sup>1)</sup>STIRLING 2008, <sup>2)</sup>STIRLING DK 2008, <sup>3)</sup>BIEDERMANN 2004B, <sup>4)</sup>WHISPER TECH 2008, <sup>5)</sup>GIMSA 2008, <sup>6)</sup>GAILFUß 2008



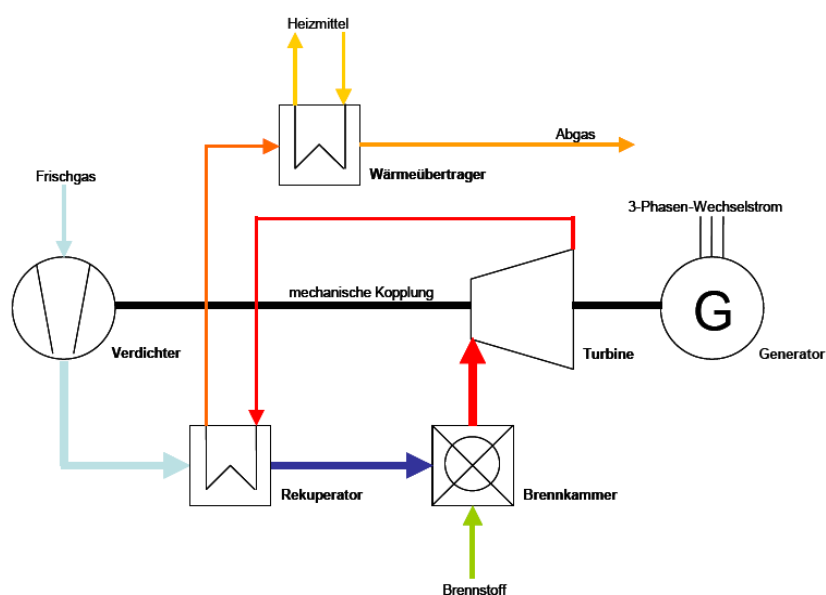
Im Rahmen eines Forschungsprojektes im BWPLUS-Programm des Umweltministeriums Baden-Württemberg wird der Einsatz von Stirlingmotoren und Mikrogasturbinen in verschiedenen Biogas- und Kläranlagen untersucht (THOMAS 2008). Dabei kamen Stirlingmotoren vom Typ Solo V161 zum Einsatz. Der elektrische Wirkungsgrad konnte während der Projektlaufzeit von Anfangs 10 - 13 % auf durchschnittlich 17 % gesteigert werden. In der Spitze wurden über 20 % erzielt. Der Gesamtwirkungsgrad lag während der gesamten Messperiode über 80 %. Auch ohne Abgasnachbehandlung lagen die gemessenen Schadstoffemissionen um eine Größenordnung unter denen von Biogasmotoren.

Biogas-Stirlingmotoren erreichen Wirkungsgrad von ca. 20 %. Sie zeichnen sich durch geringe Kosten und lange Wartungsintervalle (5000-8000 h) aus. Die Geräuschemissionen sind geringer als bei Gas-Ottomotoren.

### **2.2.5 Mikrogasturbinen**

Unter dem Begriff Mikrogasturbinen werden Gasturbinen mit elektrischen Leistungen bis 100 kW verstanden. Alle auf dem Markt befindlichen Mikrogasturbinenanlagen sind als schnelllaufende Radialverdichter ausgeführt. Diese Bauart ist kompakt und erlaubt gute Ergebnisse bei niedrigem Druckverhältnis und niedrigem Durchsatz. Verdichter und Turbine sind auf einer Welle angeordnet. Mikrogasturbinenanlagen arbeiten mit einem Druck von ca. 5 bar. Der Wärmeübertrager ist zwischen dem Turbinenabgas und der verdichteten Luft vor der Brennkammer angeordnet (**Abbildung 8**). Mit dieser Gestaltung werden Baugröße, Materialbelastung, Fertigungsaufwand, Kosten und Wartungsbedarf der Anlagen reduziert.

Mikrogasturbinen werden von den amerikanischen Herstellern Bowman power, Capstone, Elliot microturbines, Ipower und dem schwedischen Unternehmen Turbec AB hergestellt. Sie sind für elektrischen Leistungsbereich von 30 - 100 kW verfügbar (NEE 2006). Die Firma Greenenvironment GmbH hat europaweit mehrere Capstone-Mikrogasturbinen unterschiedlicher Leistung im Biogaseinsatz (GREENENVIRONMENT 2008, THOMAS 2008).



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung einer Mikrogasturbine (STRENIOK 2007)

Mikrogasturbinen erreichen im Biogasbetrieb elektrische Wirkungsgrade von etwa 27 %. Sie eignen sich gut für die Kraft-Wärme-Kopplung. Im Vergleich zu Biogasmotoren lässt sich die Wärme weniger aufwändig und auf einem höheren Temperaturniveau auskoppeln. Da die Schadgasemissionen wesentlich geringer sind, ist eine Abgasnutzung für Trocknungszwecke besser möglich. Weitere Vorteile von Mikrogasturbinen liegen in der langen Lebensdauer von 80.000 h, den großen Wartungsintervallen (8.000 h) und den geringen Schallemissionen (65 dB). Die spezifischen Investitionskosten für eine 30 kW Mikrogasturbine liegen bei etwa 1600,- €/kW (WAERDT 2002, NEE 2006, STRENIOK 2007, THOMAS 2008).

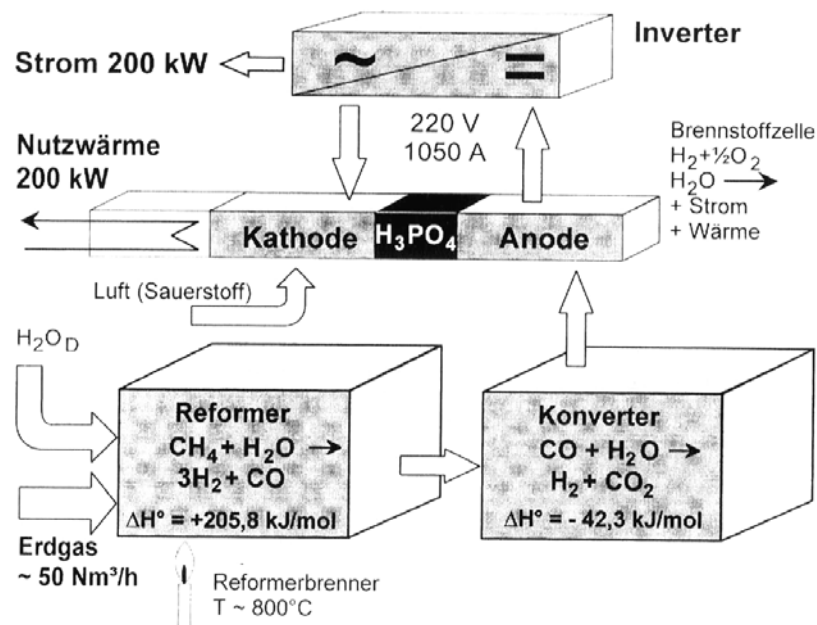
**Tabelle 10:** Technische Daten verschiedener Biogas-Mikroturbinen (WAERDT 2002, GREENVIRONMENT 2008, THOMAS 2008)

Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Lebensdauer (h)	Kosten (€/kW)
Capstone 35	ja	35	27	>85	>60.000	2.000
Capstone 65	ja	65	30	>85	> 60.000	k.A.
Turbtec 100 (Pro2 LTM100)	ja	95	30	75	k.A.	k.A.

Mikrogasturbinen sind im Leistungsbereich von 30 - 100 kW für Biogasanwendungen verfügbar. Sie erreichen elektrische Wirkungsgrade bis 30 % und zeichnen sich durch lange Lebensdauer, geringe Wartungskosten und hochwertige Wärmeauskopplung aus (Tabelle 10).

### 2.2.6 Phosphorsäure Brennstoffzellen (PAFC)

PAFC-Anlagen integrieren die Brenngasaufbereitung, Brennstoffzelle, Wärmeauskopplung und die Stromkonfektionierung. Methanhaltiges Brenngas (Erdgas, Biogas) wird von Schwefel- und anderen schädigenden Begleitgasen gereinigt und durch externe Dampfreformierung mit anschließender CO-Konvertierung aufbereitet. Das wasserstoffreiche Prozessgas wird der Brennstoffzelle anodenseitig zugeführt. Die Brennstoffzellenreaktion erfolgt bei etwa 200 °C mit den durch die Phosphorsäure-Matrix wandernden  $H^+$ -Ionen auf der Kathodenseite (Abbildung 9).



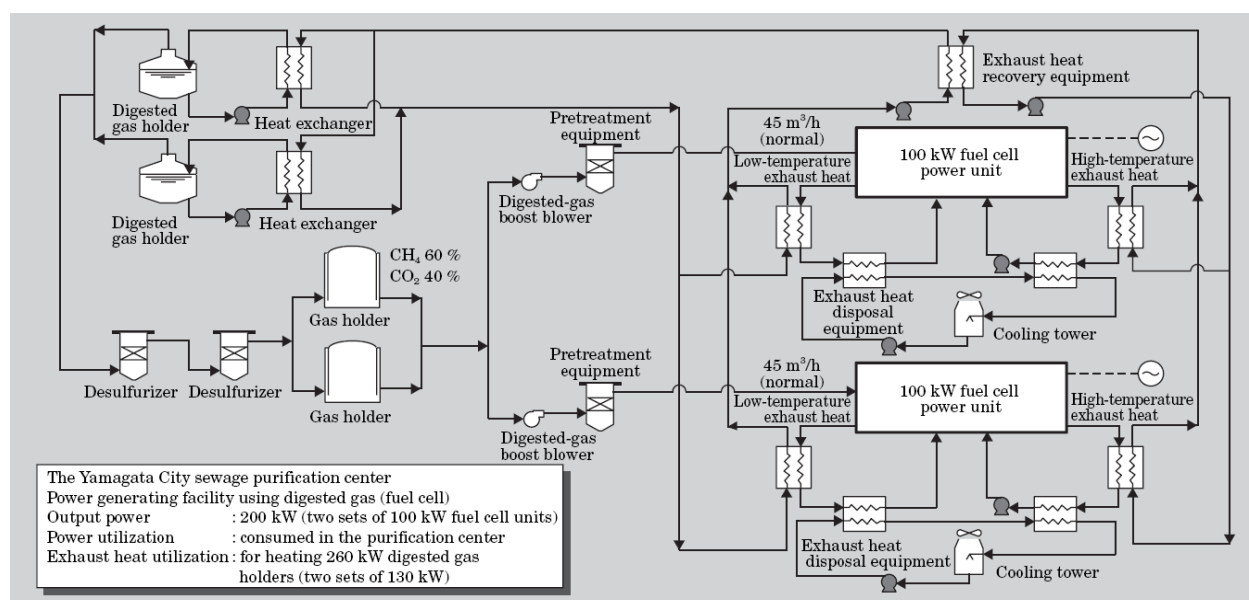
**Abbildung 9:** Aufbau einer Phosphorsäure-Brennstoffzellenanlage (HEIMING 2001)

PAFC-Anlagen sind die einzigen kommerziell verfügbaren Zelltypen, die im Praxiseinsatz Betriebsstunden von 60.000 und mehr erreichen. Herstellern sind der amerikanische Hersteller UTC und die japanische Firma Fuji Electric. Die Weiterentwicklung der PAFC-Anlagen konzentriert sich auf die Minderung der Degradation (Erhöhung der Lebensdauer), die Kostensenkung und die Entwicklung von Systemen kleinerer und höherer Leistungen für weitere Anwendungsbereiche. (DE BRUJIN 2005, OKA 2006, ADAMSON 2007)

Die Firma UTC ist mit mehr als 250 weltweiten Installationen verschiedener Generationen seiner Anlagen mit etwa 200 kW elektrischer Leistung der erfolgreichste Hersteller statio-

närer Brennstoffzellenanlagen. Anlagenleistungen von 5 kW und 400 kW sind geplant. Die aktuelle Baureihe Pure Cell 200 hat einen elektrischen Wirkungsgrad von 38 % bei 90 % Gesamtwirkungsgrad nachgewiesen. Die Lebensdauer liegt bei mehr als 60.000 Betriebsstunden. Die Preis der schlüsselfertigen Anlage beträgt 640.000 \$, entsprechend ca. 2.000 €/kW spezifischen Investitionskosten. Die Anlagen sind für Erdgas, Deponiegas, Klärgas und Biogas verfügbar. In Deutschland war eine UTC-Anlage in den Jahren 2001-2005 an der Kläranlage Köln-Rodenkirchen in Betrieb (SPIEGEL 2000, DE BRUJIN 2005, SAURE 2005, PEPPLLEY 2006, ADAMSON 2007).

Die 100 kW PAFC-Anlagen von Fuji Electric sind an 17 Standorten in Japan in Einsatz. Als Brenngas kommen Stadtgas und Klärgas (**Abbildung 10**) zum Einsatz. Die Wirkungsgrade der aktuellen Baureihe liegen bei 40 % elektrisch und 87 % gesamt. Die Lebensdauer beträgt 60.000 h (KUBOTA 2003, HORIUCHI 2006, OKA 2006).



**Abbildung 10:** PAFC-Installation auf der japanischen Yamagata Kläranlage (KUBOTA 2003)

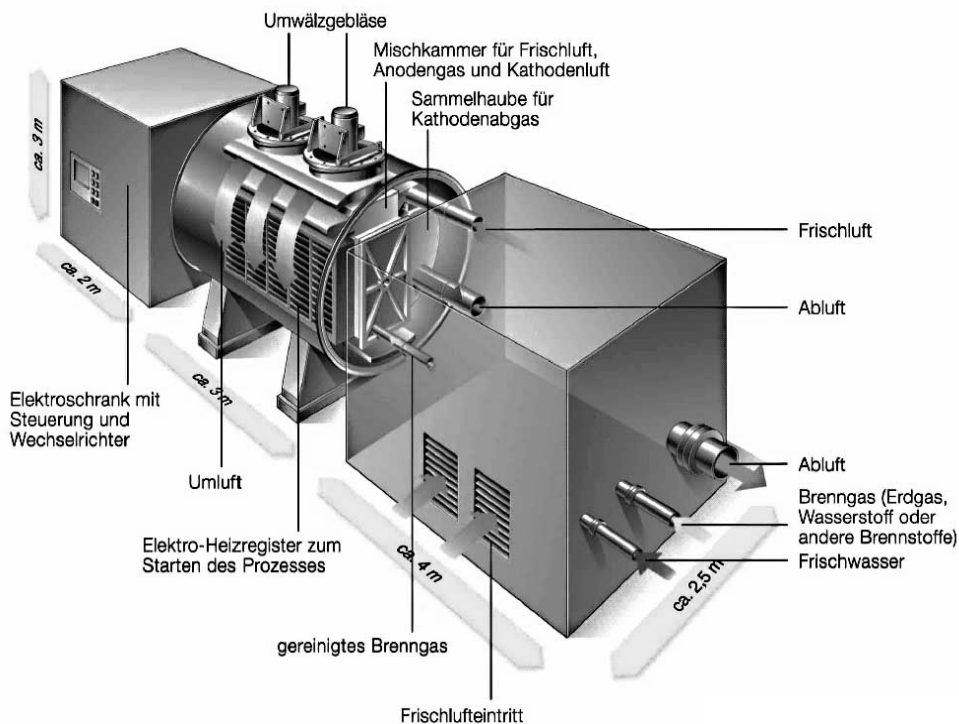
PAFC-Anlagen sind für Biogasanwendungen verfügbar und zeichnen sich durch elektrischen Wirkungsgrad von annähernd 40 % im Leistungsbereich 100 – 200 kW aus (**Tabelle 11**). Die Anpassung der Systeme an diesen Brennstoff erfolgt über eine im Vergleich zu Erdgas aufwändigere Gasreinigung und veränderte Reformierbetriebsparameter. Biogas gespeiste PAFC-Anlagen weisen bei gleicher Leistung 1-2 Prozentpunkte geringere Wirkungsgrade als erdgasbefeuerte Systeme auf, und werden auf eine geringere Nennleistung bei gleichem Wirkungsgrad (UTC) oder einen geringeren Wirkungsgrad bei gleicher Nennleistung (Fuji) ausgelegt (ASCOLI 1989, CHAWLA 1992, KUBOTA 2003, EPA 2004, SAURE 2005, OKA 2006).

**Tabelle 11:** Technische Daten verschiedener PAFC-Anlagen ( DE BRUJIN 2005, ADAMSON 2007, HORIUCHI 2006, OKA 2006)

Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Lebensdauer (h)	Kosten (€/kW)
UTC Pure Cell 200	ja	180-200	38	90	>60.000	2.000
Fuji Electric 100	ja	100	38-40	87	> 60.000	k.A.

### 2.2.7 Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC)

Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen basieren auf geschmolzenen, in eine Keramikmatrix eingebundene Alkalikarbonate als ionenleitendem Elektrolyt. Als Brenngas kommt auf der Anodenseite ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid zum Einsatz, das über eine interne oder externe Dampfpreformierung aus kohlenstoffhaltigen Gasen hergestellt wird. Das Anodenabgas wird bei den bisher realisierten Anlagen der Kathodenseite zugeführt, wo Kohlendioxid mit dem Sauerstoff der Luft zur  $\text{CO}_3^{2-}$  reagiert und damit zur Regeneration der Karbonatschmelze zur Verfügung steht (**Abbildung 11**).



**Abbildung 11:** MCFC-Brennstoffzellenanlage mit rezirkulierendem Anodenabgas (Quelle: MTU Friedrichshafen)

Brenngas und Kathodenluft fließen im Kreuzstrom durch den Zellblock, wobei die einzelnen Zellen durch Bipolarplatten voneinander getrennt sind. Aufgrund der Arbeitstemperatur von mehr als 600 °C kann auf den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren verzichtet werden. Für die Elektroden verwendet man hauptsächlich Nickel, anodenseitig mit Chrom versetzt, Kathodenseite mit eingelagertem Lithium. Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung der preiswerten Substanzen Lithiumkarbonat und Kaliumkarbonat. Die Schmelze ist sehr aggressiv und führt zu starker Korrosion, die die Lebensdauer der Anlagen begrenzt. Forschungsaktivitäten zielen in erster Linie auf eine Verlängerung der Lebensdauer und eine Verringerung der Kosten.

Führender Anbieter von MCFC-Anlagen ist das amerikanische Unternehmen FuelCell Energy mit einer weltweit installierten Leistung von mehr als 35 MW. Hauptprodukt ist die Baureihe DFC 300 mit 300 kW elektrischer Leistung. Der elektrische Wirkungsgrad erreicht 46 - 49 % bei 60 – 80 % Gesamtwirkungsgrad. Die Kosten werden mit umgerechnet (1,56 \$/€) etwa 2100 €/kW angegeben (DE BRUJIN 2005, ADAMSON 2007, EPA 2007).

In Deutschland hat die Firma CFC Solutions mit dem Modell Hotmodule eine MCFC-Brennstoffzellenanlage entwickelt. Die Anlage arbeitet mit Brennstoffzellenstacks von FuelCell Energy, die in zukünftigen Modellen durch Eigenentwicklungen ersetzt werden sollen. Die gegenwärtige Baureihe weist europaweit 17 Installationen auf. Die Nennleistung beträgt 245 kW. Die Wirkungsgrade erreichen 47 % elektrisch und 90 % gesamt (BERGER 2007).

Die amerikanische Firma GenCell hat MCFC-Systeme mit elektrischen Nennleistungen von 40 - 125 kW entwickelt und seit 2005 im Feldtest. Die Anlagen sind biogasgeeignet. Ein elektrischer Wirkungsgrad von 50 % wird angestrebt und das mittelfristige Kostenziel liegt bei 2500 \$/kW (1600 €/kW). Gasaufbereitungskosten werden mit weiteren 500 – 1000 \$/kW veranschlagt. Der Brennstoffzellenstack wird mit drei Jahren Lebensdauer veranschlagt und soll dann zu Kosten von 1400 €/kW ausgetauscht werden (CRAWLEY 2007, GenCell 2008).

Weitere Hersteller von MCFC-Systemen sind das japanische Unternehmen IHI (Ishikawajima-Harima Heavy Industries) und das italienische Unternehmen Ansaldo Fuel Cells. Beide Unternehmen haben auch Prototypen im Leistungsbereich 10 – 100 kW realisiert, sehen ihren Zielmarkt aber im höheren Leistungsbereich (MORENO 2005, ADAMSON 2007).

**Tabelle 12:** Technische Daten verschiedener MCFC-Anlagen (DE BRUJIN 2005, MORENO 2005, ADAMSON 2007, EPA 2007, GenCell 2008)

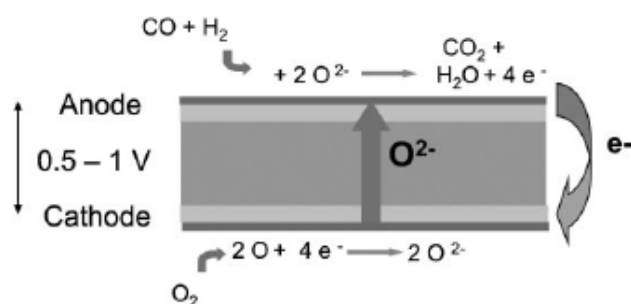
Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Lebensdauer (h)	Kosten (€/kW)
FuelCell Energy DFC 300	ja	300	45-49	90	40.000	2.100
CFC Solutions Hotmodule	ja	245	47	90	k.A.	k.A.
GenCell	ja	40 - 125	50	85-90	25.000	1.600
IHI	k.A.	300	7	7,2	92,1	k.A.
Ansaldo Series 100	ja	100	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

MCFC-Anlagen sind in der Markteinführung und zeichnen sich durch elektrische Wirkungsgrade von annähernd 50 % im Leistungsbereich von 40 - 300 kW aus (**Tabelle 12**). Die Lebensdauer ist mit ca. 40.000 geringer als bei PAFC-Anlagen.

Neben Erdgasanwendungen sind in Deutschland zwei Anlagen vom Typ Hotmodule an der Kläranlage Ahlen und der Biogasanlage Leonberg in Betrieb. Die Anlage in Leonberg wird im Vergleich zu den Erdgasinstallationen mit einer geringeren Leistung von maximal 235 kW betrieben und erreicht den gleichen Wirkungsgrad. Die hohe CO<sub>2</sub>-Fracht im Biogas führt zu vergleichsweise höheren Zellspannungen, die die geringere Energiedichte und den damit verbundenen höheren Hilfsenergieaufwand von Biogas im Vergleich zu Erdgas kompensieren. Die Biogasanwendungen wurden u.a. durch Untersuchungen zu Aufbereitungserfordernissen, geeigneten Reinigungstechnologien und Betriebserfahrungen im Labormaßstab vorbereitet (SCHMACK 2003, ROLF 2006, BERGER 2007).

### 2.2.8 Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC)

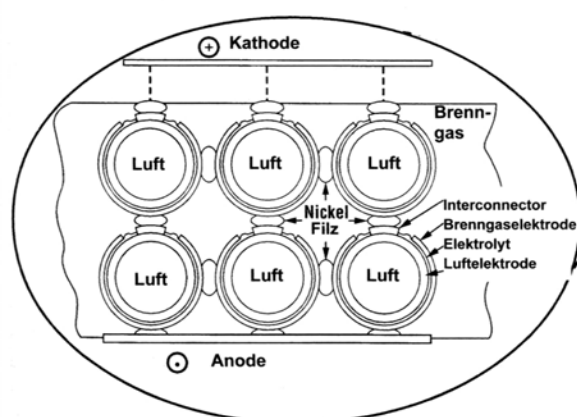
Festoxid-Brennstoffzellen arbeiten im Temperaturbereich von 600 – 1000 °C mit einem festen Elektrolyten aus Yttrium stabilisiertem Zirkonium, der in der Lage ist, anionische Sauerstoffatome zu leiten (**Abbildung 12**). Sowohl der Elektrolyt als auch die Elektroden bestehen aus keramischem Material. Aufgrund der hohen Arbeitstemperaturen kann wie bei der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle auf Edelmetall-Katalysatoren verzichtet werden. Für die Anodenelektrode wird metallisches Nickel verwendet.



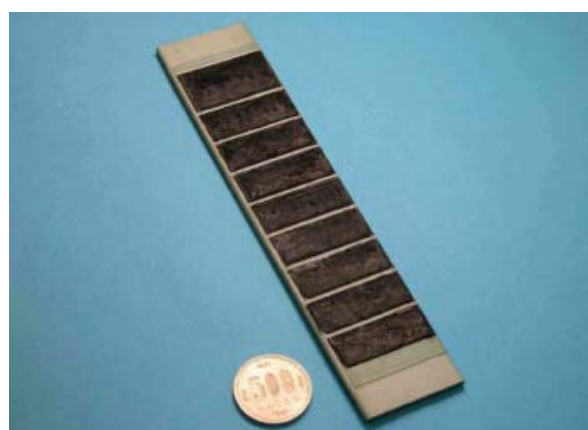
**Abbildung 12:** Grundprinzip einer Festoxid-Brennstoffzelle (DE BRUIJN 2005)

Die hohen Arbeitstemperaturen stellen starke Anforderungen an die verwendeten Materialien und Fertigungstechnologien. Ziel der Entwicklungen in den letzten Jahren war deshalb auch eine Reduzierung der Arbeitstemperatur, die sich in drei Generationen von Zellkonfigurationen niederschlägt, die nach Art des Trägerkonzept (mechanisch stabilste Zellkomponente) unterschieden werden können. Während SOFC-Anlagen in den neunziger Jahren noch überwiegend durch den Elektrolyten getragen wurden und Arbeitstemperaturen von 900 – 1050 °C aufgewiesen haben, ermöglichen anodengetragene (700 - 800 °C) und metallgetragene (500 -700 °C) Konfigurationen preiswerte Anlagenkonzepte mit längerer Lebensdauer.

Für die Verschaltung der einzelnen Brennstoffzellen werden zwei unterschiedliche Konzepte verfolgt. Das planare Konzept entspricht dabei dem Stackaufbau der anderen Brennstoffzellentypen (Vgl. Kapitel 2.3.1). Das tubuläre Konzept der Firma Siemens Westinghouse sieht an Stelle des Stacks ein Rohrbündel vor (**Abbildung 13**). Für dezentrale Anwendungen im kleinen Leistungsbereich werden planare Stackkonzepte oder Mischvarianten bevorzugt.



**Abbildung 13:** Tubulärer SOFC-Stack (WINKLER 2002)



**Abbildung 14:** Kyocera flat-tubular SOFC Segment mit jeweils 10 W Leistung (ISHIKAWA 2006)



Luft wird durch das Röhreninnere (Kathode) geführt, während das Brenngas an den Röhrenaußenseiten (Anode) vorbeiströmt. Zwischen den einzelnen Röhren befindet sich ein Nickelfilz, der die Reformierungsreaktionen katalysiert. Ein Bündel besteht aus 6 - 8 Röhren mit je 150 W Leistung. Die Bündel werden zu übergeordneten Modulen verbunden. Erste Ergebnisse mit Demonstrationsanlagen ergeben einen elektrischen Nettowirkungsgrad von 46 % bei 106 kW und von 57 % für eine Kombinationsanlage mit 176 kW (SOFC) und 47 kW (Mikroturbine). Vorteile der tubulären Stacks sind die reduzierte Dichtungsproblematik, die hohe Betriebsdrücke unterstützt. Nachteilig sind die geringere thermische Zyklenstabilität und Leistungsdichte (BLUM 2001, WINKLER 2002, AGFW 2004, DE BRUIJN 2005).

Vorreiter im Bereich der kleinen SOFC-Anlagen ist die Firma Hexis AG. Ihr Modell Hexis Galileo 1000N erreicht bei Betriebstemperaturen von 900 C elektrische Wirkungsgrade von 25 – 30 % und hat eine Lebensdauer von ca. 10.000 h (ZfK 2006).

Tokyo Gas und Kyocera haben in Kooperation eine Stackkonfiguration entwickelt, die die Vorteile von planaren und tubulären Stacks vereint (**Abbildung 14**). Die Arbeitstemperatur beträgt 750 °C. Ein 2000 h Feldtest einer Hausenergiezentrale im Jahr 2006 ergab einen elektrischen Systemwirkungsgrad von 49 % und einen täglichen elektrischen Nutzungsgrad von 44 % bei einem Gesamtnutzungsgrad von 78 %. Der Preis der Anlagen soll bei 500.000 bis 600.000 Yen (3030 – 3630 €/kW) liegen. Ebenfalls in Vorbereitung ist eine Anlage mit 5 kW Nennleistung (ISHIKAWA 2006, KYOCERA 2006, HOMMA 2007A).

Kurz vor dem Einstieg in die Massenfertigung steht die Firma CLC. Ihr Modell Net-Gen Plus wird als Versuchsanlage kommerziell vertrieben. Die Anlagen sind auf einen möglichst hohen Stromwirkungsgrad optimiert. Der elektrische Wirkungsgrad wird mit mehr als 50 % bei 60 – 85 % Gesamtwirkungsgrad angegeben. Zur Produktion eines 2 kW Modells für den europäischen Markt erricht CFCL eine Fertigungsfabrik in Heinsberg bei Aachen, die ab 2009 zunächst 10.000 Einheiten pro Jahr herstellen soll. (CFCL 2008, FÖGER 2008)

Neben den hier aufgeführten weit fortgeschrittenen Entwicklungen hat eine zweistellige Zahl von Unternehmen SOFC-Anlagen in der Entwicklung. Dabei werden Leistungsbereiche von 700 W bis zu mehreren MW abgedeckt. Neben der stationären Energieversorgung sind auch Anwendungen zur Bordstromversorgung geplant. Das Hauptproblem der SOFC-Anlagen ist die noch hohe Degradation, die zu einer ungenügenden Lebensdauer führt (AGFW 2004, CRAWLEY 2007, ADAMSON 2007).

**Tabelle 13:** Technische Daten verschiedener SOFC-Anlagen (ZfK 2006, AGFK 2006, KYOCERA 2006, ISHIKAWA 2006, HOMMA 2007a CFCL 2008)

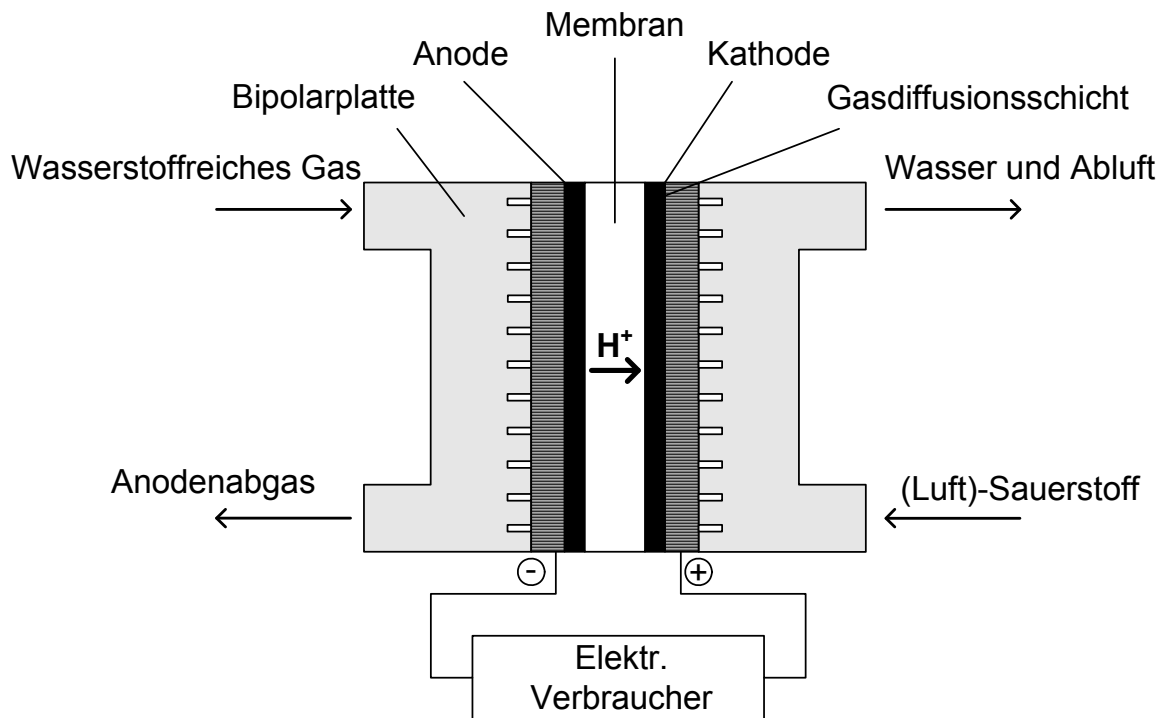
Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Lebensdauer (h)	Kosten (€/kW)
Siemens Westinghouse	k.A.	109	46	90	20.000	k.A.
Hexis Galileo 1000N	ja	1	30	90	10.000	k.A.
Kyocera	k.A.	1 und 5	49	80	k.A.	3.500
CFCL Net-Gen Plus	ja	1	> 50	60-85	k.A.	k.A.

Biogasanwendungen werden in erster Linie von Forschungseinrichtungen untersucht und sind schon früh als viel versprechendes Einsatzgebiet identifiziert worden. Die Ergebnisse beim Betrieb einer Sulzer Hexis Feldtestanlage mit nativem Biogas zeigten ähnliche Ergebnisse wie der Erdgasbetrieb. In 5000 Betriebsstunden wurde ein maximaler elektrischer Wirkungsgrad von 33 % erzielt (THYBERG 1995, STANIFORTH 1998, SCHULER 2001, JENNE 2003 VAN HERLE 2003, VAN HERLE 2004A, VAN HERLE 2004B).

## 2.3 Nutzung von Biogas mit PEM-Brennstoffzellen

### 2.3.1 Aufbau und Funktion von PEM-Brennstoffzellen

PEM-Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler bei denen Brenngase in einer Energiezelle unter Abgabe von Strom und Wärme miteinander reagieren. Jede Zelle enthält zwei Elektroden, die durch eine Polymer-Elektrolyt-Membran räumlich getrennt werden. An der Anode wird das Brenngas zugeführt und die Kathode wird mit Luft als Sauerstofflieferant beaufschlagt (**Abbildung 15**).



**Abbildung 15:** Aufbau und Funktion einer PEM-Brennstoffzelle

Als Brenngas können reiner Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas verwendet werden. Somit laufen folgende Elektrodenreaktionen ab:



An der Anode erfolgt unter Zuhilfenahme eines Katalysators die Zerlegung von Wasserstoff in seine Ladungsträger. Die Protonen ( $H^+$ ) wandern durch die Membran und reagieren an der Kathode mit dem zugeführten Sauerstoff zu Wasser. Da diese Reaktion sehr langsam abläuft, wird auch an der Kathode ein Katalysator benötigt. Die zum Ladungsausgleich erforderlichen Elektronen wandern aufgrund der Potenzialdifferenz durch einen äußeren Stromkreis und sind in der Lage, Arbeit an einem elektrischen Verbraucher zu verrichten. Da die Ladung  $Q$  eines Elektrons konstant ist, ist somit nach

$$W_{el} = U \cdot Q \quad (\text{Gl.4})$$

das elektrische Arbeitsvermögen  $W_{el}$  proportional der Potenzialdifferenz  $U$ , die im reversiblen Grenzfall unter Standardbedingungen als reversible Klemmenspannung bezeichnet wird. Sie ist eine Funktion der freien Standardreaktionsenthalpie. Die freie Reaktionsenthalpie ergibt sich nach der Fundamentalgleichung der chemischen Thermodynamik, der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, aus den kalorischen Größen  $\Delta H$  für die Reaktion-

senthalpie in kJ/mol, T für die Temperatur in K und  $\Delta S$  für die Entropieänderung in J/K wie folgt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gl.5})$$

Damit ergibt sich für die Brennstoffzellenreaktion mit flüssigem Produktwasser nach Gleichung 3 eine freie Standardreaktionsenthalpie von -237,3 kJ/mol. Die reversible Standardklemmenspannung errechnet sich mit der Faraday-Konstante  $F = 96487 \text{ C/mol}$  und der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Ladungsträger  $n = 2$  wie folgt:

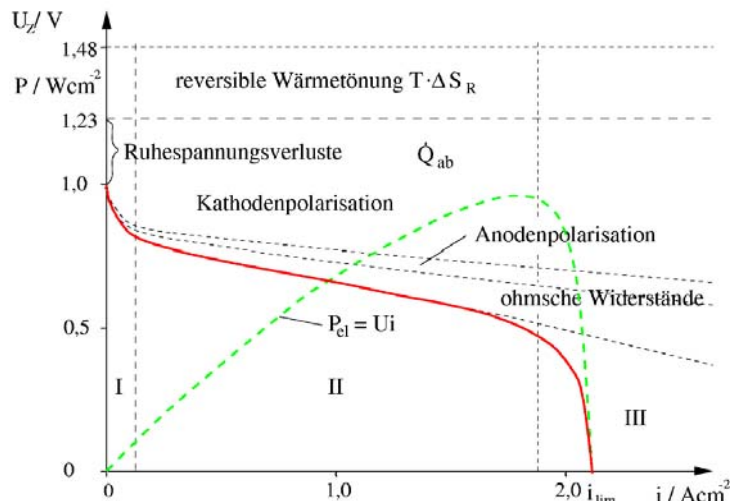
$$U_{\text{BZ,rev}}^0 = -\frac{\Delta G_o^0}{n \cdot F} = 1,23 \text{ V} \quad (\text{Gl.6})$$

Um die in der Energietechnik üblichen, für den Vergleich mit Wärmekraftmaschinen erforderlichen Wirkungsgrade einer PEM-Brennstoffzelle aus ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie bestimmen zu können, ist es erforderlich, die maximale theoretische Klemmenspannung auf den zugeführten Heizwert zu beziehen. Bei einem Wasserstoff-Heizwert von 119,97 MJ/kg ergibt sich eine theoretische maximale Zellspannung von

$$U_{\text{Hu}}^0 = \frac{Hu_{\text{H}_2}}{n \cdot F} = 1,25 \text{ V} \quad (\text{Gl.7})$$

Spannungsverluste werden durch Überspannungen an den Elektroden und ohmsche Leitungsverluste beim Protonentransport durch die Membran hervorgerufen. Die Anodenpolarisation ist im Vergleich zur Kathodenpolarisation deutlich geringer. Die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften und schnellere Transportkanäle bieten hier ein erhebliches Potenzial zur Wirkungsgradsteigerung. Die ohmschen Widerstände sind vor allem der Membran zuzuordnen und korrelieren mit ihrer Stärke und dem Befeuchtungsgrad.

Im Lastbetrieb sinken die Zellspannungen und damit der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle mit zunehmender Leistung (**Abbildung 16**). Kinetisch dominierte Verluste bedingen den initialen schnellen Abfall der Zellspannungen (Bereich I) von ca. 1 V auf Werte im Bereich von 800 – 850 mV. Danach fällt die Kennlinie über einen weiten Lastbereich linear (Bereich II). Der Spannungsabfall wird weitgehend durch eine Zunahme der ohmschen Verluste hervorgerufen. Kurz nach dem Erreichen des Punktes der maximalen Leistung setzt ein schneller Spannungsabfall ein (Bereich III),<sup>7</sup> für den Massentransportlimitationen ursächlich sind. Eine Unterversorgung mit Wasserstoff (Anode) oder Sauerstoff (Kathode) führt zum Zusammenbruch der Gesamtreaktion und kann bleibende Zellschädigungen hervorrufen.



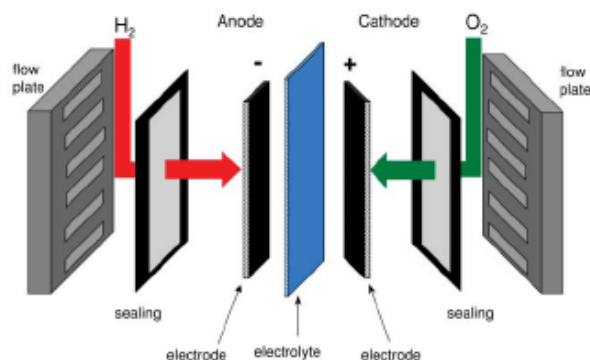
**Abbildung 16:** Stromdicht-Spannungs-Kennlinie (Volllinie) und Leistungskurve (lang gestrichelt) einer PEM-Brennstoffzelle mit Angabe der Spannungsverluste (MEIER 2003)

Eine einzelne PEM-Brennstoffzelle besteht aus der protonenleitenden, gasdichten Membran, den Elektroden, den Gasdiffusionsschichten und den Bipolarplatten, die für die Elektronenleitung und das Zu- und Abführen der Reaktionsmedien zuständig sind (**Abbildung 17**). Für den mehrlagigen Verbund aus Membran, Elektroden und Gasdiffusionsschichten hat sich auch im Deutschen die Kurzbezeichnung MEA (Membrane-Electrode-Assembly) durchgesetzt.

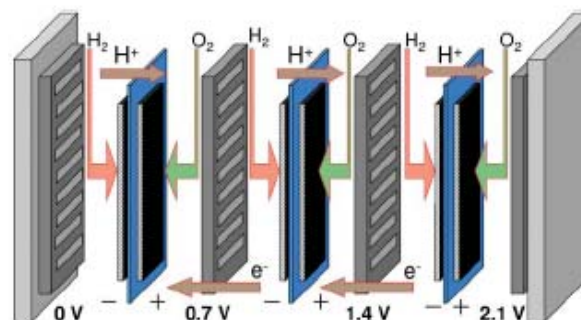
Das Herzstück der MEA ist die zwischen 30 und 200  $\mu\text{m}$  dicke Polymer-Elektrolyt-Membran. Sie übernimmt die Aufgaben der Protonenleitung und trennt die Reaktionsgase voneinander. In Niedertemperatur-PEMFC (60 – 80  $^{\circ}\text{C}$  Arbeitstemperatur) besteht die Membran oftmals aus einem sulfonierten PTFE-Polymer (Handelsbezeichnung Nafion). Die Sulfongruppen hängen dabei an den Seitenketten des 6 bis 10 Einheiten langen Polymers. Die Protonenleitung findet über die ionischen  $\text{SO}_3\text{H}^-$ -Gruppen des Polymers statt. Die Leitfähigkeit bei voller Wassersättigung liegt im Bereich von 0,1 S/cm und sinkt dramatisch bei unzureichendem Wassergehalt. Die Membranbefeuchtung durch die Reaktionsmedien ist aufwändig und führt zu einem teureren und komplizierten Systemaufbau. Nafion-analoge Membranen (reinforced membranes) arbeiten im gleichen Temperaturbereich und basieren auf den gleichen Transportmechanismen, allerdings ist der sulfonierter Elektrolyt hier in die Poren einer stabilen Polytetrafluorethylen-Matrix eingebracht. Dies ermöglicht dünnere Membranen mit besserer Leitfähigkeit und einfacherer Befeuchtung. Aus Kostengründen und zur Verlängerung der Lebensdauer sind weitere Niedertemperatur-Membranen auf der Basis anderer sulfonierter Polymere in der Entwicklung (DE BRUJIN 2005).

Niedertemperatur-Membranen zeichnen sich durch eine hohe Leistungsdichte aus. Als Katalysatoren kommen Platin und anodenseitig auch Platin-Ruthenium-Legierungen zur Erhöhung der CO-Toleranz zum Einsatz. Nanotechnologische Fertigungsverfahren ermöglichen besser verteilte, kleinere Katalysatorkomplexe und damit einen reduzierten

Edelmetallbedarf. Die Lebensdauer von Niedertemperatur-MEAs liegt momentan bei über 20.000 Betriebsstunden. Grundsätzliche Nachteile sind die große Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid, die aufwändige Befeuchtung und die Kühlung, bzw. Wärmeauskopplung auf einem niedrigen Temperaturniveau (KOLDE 1995, DE BRUIJN 2005).



**Abbildung 17:** Bestandteile einer PEM-Brennstoffzelle (DE BRUIJN 2005)



**Abbildung 18:** Verschaltung mehrerer Zellen zu einem Stack (DE BRUIJN 2005)

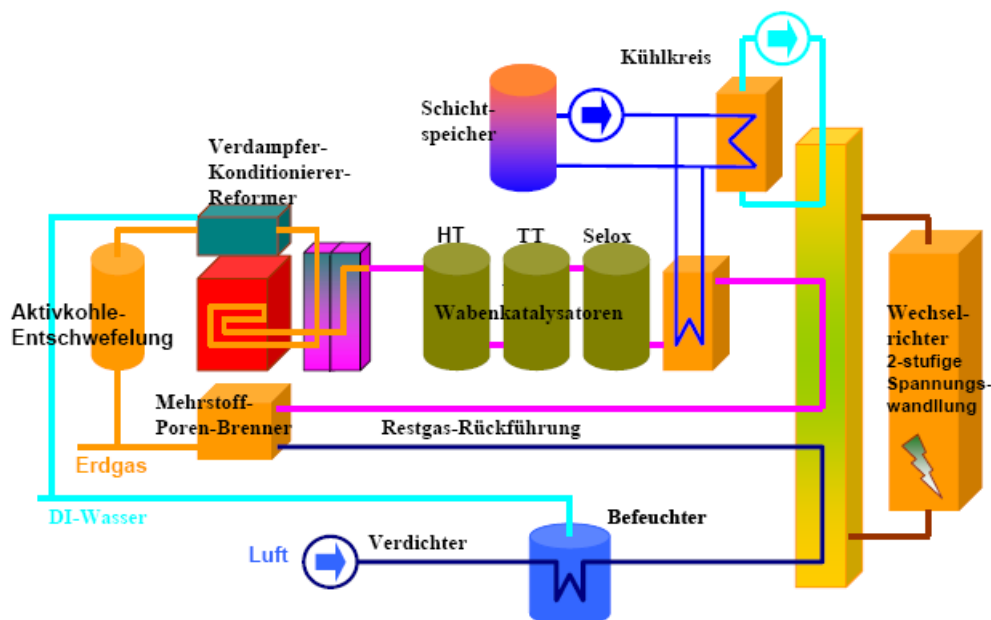
Hochtemperatur-Membranen auf der Basis von Polybenzimidazol (PBI) arbeiten im Temperaturbereich von 120 - 200 °C und tolerieren CO-Konzentrationen von bis zu 3%. Mit Phosphorsäure verwenden sie den gleichen Elektrolyten wie PAFC-Anlagen und auch in Bezug auf Elektroden (Patin), Bipolarplatten, Ionentransportmechanismen und Reaktionskinetik bestehen große Gemeinsamkeiten. Die Vorteile gegenüber PAFC-Anlagen liegen in der einfacheren Stackmontage und der höheren Differenzdrucktoleranz. Die Vorteile gegenüber der Niedertemperatur-PEMFC sind eine einfachere Gasprozesstechnik und geringere Degradationsraten. Nachteilig sind geringere Leistungsdichten und eine schlechtere Strom-Spannungs-Kennlinie. Die Ruhespannung liegt ca. 100 mV unter der von Nafion-MEAs und der lineare Bereich der Kennlinie setzt erst bei 700 mV ein. Die Folge ist ein schlechterer Wirkungsgrad der Hochtemperaturzellen (DE BRUIJN 2005, AGERT 2007, SCHOLTA 2007).

Mehrere MEAs werden, getrennt durch Bipolarplatten (flow plates), zu einem Brennstoffzellenstack zusammengefügt. Ein Stack wird mit den sogenannten Endplatten abgeschlossen. Während strömungstechnisch eine Parallelschaltung der Zellen erfolgt, liegen die einzelnen Zellen elektrisch in Reihe (**Abbildung 18**).

PEM-Brennstoffzellenstacks werden für portable, mobile und stationäre Anwendungen entwickelt. Die Leistungsparameter und Brenngasanforderungen der Stacks richten sich nach dem Verwendungszweck. Die Bandbreite der elektrischen Leistung erstreckt sich von einigen Watt bis zu mehreren Kilowatt. Die Leistungsdichte von Stacks für mobile Anwendungen mit reinem Wasserstoff ist deutlich höher als bei stationären Anlagen, die auf Reformatbrenngas ausgelegt werden.

### 2.3.2 Stationäre PEM-Brennstoffzellenanlagen

Die Entwicklung stationärer PEM-Brennstoffzellenanlagen konzentriert sich auf zwei Bereiche. Während für den nordamerikanischen Markt vorwiegend Notstromlösungen angeboten werden, bei denen wasserstoffgespeiste PEM-Brennstoffzellen mit Leistungen bis 50 kW die dort häufiger auftretenden Netzausfälle ausgleichen sollen, werden in Europa und Japan Hausenergiezentralen für die dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung mit Erdgas und anderen Kohlenwasserstoffen im Leistungsbereich 1 – 5 kW entwickelt. In Europa werden dabei erst einige dutzend Anlagen im Feldtest betrieben während in Japan schon mehr als 3.300 Systeme unter realen Anwendungsbedingungen laufen (ADAMSON 2007, ADAMSON 2008, HOMMA 2008c).



**Abbildung 19:** Aufbau einer PEMFC-Anlage zur dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung am Beispiel des Modells Inhouse 4000 (ARNOLD 2005).

Die Anlagen zur dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung bestehen aus der Gasprozessstrecke (Gasreinigung und Reformierung), Brennstoffzellenstack, Wechselrichter und Wärmetauschern (**Abbildung 19**). Periphere Komponenten sind Pumpen, Verdichter, Luftbefeuchter und die Mess- und Steuereinrichtung.

Aus dem Brennstoff wird durch Dampfreformierung ein wasserstoffreiches Gas erzeugt. Das Reformat wird nach einer CO-Konvertierung und einer CO-Feinreinigung durch selektive Oxidation dem Anodeneingang der Brennstoffzelle zugeführt. Nicht umgesetztes Brenngas wird in dem katalytischen Brenner des Reformers oder in einem Zusatzbrenner genutzt. Der Gleichstrom wird durch Wechselrichter invertiert und auf Netzfrequenz moduliert. Nutzwärme wird durch Wärmetauscher ausgekoppelt. In der Regel ist ein wärmegeführter Betrieb vorgesehen.

Im Bereich der Brennstoffzellenanlagen zur dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung bestehen zahlreiche Kooperationen zwischen Brennstoffzellenentwicklern, Heizgeräteherstellern und Energieversorgern, mit denen die Entwicklung und Erprobung von gebäudeintegrierten Brennstoffzellenanlagen forciert werden soll. Die frühere BHKW-Entwicklungslinie der Firma Ballard (200 kW, 3 bar, 34 % elektrischer Wirkungsgrad) wurde eingestellt. In den bis 2004 durchgeführten Feldtests mit Anlagen der Leistungsklasse 1 – 5 kW wurde im Wesentlichen ein proof-of-concept erreicht. Die Systeme zeigten einen elektrischen Systemwirkungsgrad von 20-30 % bei einer Verfügbarkeit von unter 80 %. Die Erwartungen der Unternehmen wurden oft verfehlt und das gewählte Anlagendesign erschien in absehbarer Zeit nicht wirtschaftlich darstellbar. In Deutschland haben sich einige der damaligen Konsortien aufgelöst bzw. aus der Weiterentwicklung zurückgezogen (Viessmann, RWE). Andere haben das Anlagendesign soweit verbessert (Baxi), dass inzwischen eine neue Gerätegeneration im Feldtest ist oder den Systemaufbau grundlegend verändert (POKOJSKI 2001, AGFW 2004, HEIKRODT 2004, KLINDER 2004, KRAUSE 2004, ADAMSON 2007, ECOWATT 2007, ADAMSON 2008, GEITMANN 2008).

Ein Konsortium der Firmen Vaillant, PlugPower und BASF arbeitet in dem von der EU und dem US Department of Energy geförderten Projekt NextGenCell an einer 5 kW HT-PEM Brennstoffzellenanlage mit dem ehrgeizigen Ziel, 40 % elektrischen Wirkungsgrad bei 80 % Gesamtwirkungsgrad und 40.000 h Lebensdauer zu Kosten von 750 \$/kW bis 2012 zu erreichen (DAUENSTEINER 2007, VOGEL 2007).

Ein neuer Akteur ist das Unternehmen inhouse engineering GmbH mit Sitz in Berlin, das mit dem System inhouse 5000 in 2008 die zweite Generation seiner PEM-Brennstoffzellenanlage vorgestellt hat (**Abbildung 20**). Gegenüber dem Vorgängermodell inhouse 4000 wurde der elektrische Wirkungsgrad um 25 % und der Gesamtwirkungsgrad um 13 % gesteigert. Die Herstellungskosten konnten um 20 % reduziert werden. Mit dem Aufbau einer neuen Kleinserien-Fertigungslinie wird ein Kostenziel von 4.000 €/kW angestrebt. Die Förderung als Leuchtturmprojekt im Nationalen Investitionsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie ist beantragt (ALTGELD 2007, GROSSER 2007).

In Japan wird mit dem Aufbau von Fertigungskapazitäten für PEMFC-Anlagen (Niedertemperatur-Stacks) begonnen. Mehrere Hersteller sehen das Lebensdauerziel von 40.000 Betriebsstunden als erreicht an und wollen die Produktion von einigen tausend Anlagen in 2008 auf mehrere 10.000 Anlagen in 2010 steigern. Für die Systemkosten werden dann 500.000 Yen/kW (ca. 3000 €/kW) erwartet (HOMMA 2007B, HOMMA 2008A).

Die Firma Fuji Electric aus Japan befasst sich seit 1989 mit der Entwicklung von Brennstoffzellenanlagen. Die dritte Gerätegeneration befindet sich seit dem Jahr 2004 im Feldtest. Die 1 kW Anlagen zeigen über einen Zeitraum von 12.000 Betriebsstunden eine sehr geringe Spannungsdegradation von 2  $\mu$ V/h. Mit der vierten, seriennahen Gerätegeneration erreicht Fuji einen elektrischen Wirkungsgrad von 35 % bei 85 % Gesamtwirkungsgrad. Die Kommerzialisierung soll 2012 erfolgen (HORIUCHI 2005, HOMMA 2008A).





**Abbildung 20:** PEM-Brennstoffzellenanlage inhouse 5000 (GROSSER 2007)



**Abbildung 21:** Panasonic PEMFC-System mit Warmwasserspeicher (Panasonic 2008)

Panasonic hat in den Jahren 2005-2007 Feldtests mit mehr als 280 Systemen durchgeführt und eine neue Anlagengeneration vorgestellt, die 2009 für Feldtestinstallationen und ab 2010 kommerziell vertrieben werden soll (**Abbildung 21**). Der elektrische Wirkungsgrad der 1 kW Anlagen liegt bei 38 % und der Gesamtwirkungsgrad bei 94 %. Im Teillastbetrieb (75 %) werden 39 % bzw. 89 % erreicht. Die Lebensdauer liegt bei 40.000 h und 4.000 Start-Stop-Zyklen. Der Preis von mehr als 10.000 € soll bis 2015 auf unter 4.000 € für die komplette Anlage (HOMMA 2008, Panasonic 2008).

**Tabelle 14:** Technische Daten einiger PEMFC-Anlagen (HORIUCHI 2005, ALTGELD 2007, DAUENSTEINER 2007, GROSSER 2007, HOMMA 2008A, HOMMA 2008B, Panasonic 2008)

Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Elektr. Leistung (kW)	Elektr. Wirkungsgrad (%)	Gesamtwirkungsgrad (%)	Lebensdauer (h)	Kosten (€/kW)
Inhouse 5000	k.A.	5	30	85	k.A.	4.000
NextGenCell	k.A.	5	33	> 70	5.000	4.000
Fuji	k.A.	1	35	85	> 20.000	k.A.
Panasonic	k.A.	1	38	94	40.000	> 10.000

### 2.3.3 Wirkung von Spurengasen auf PEM-Brennstoffzellensysteme

Der Betrieb von PEM-Brennstoffzellen (PEMFC) stellt an die Betriebsmittel sehr hohe Reinheitsanforderungen. Verunreinigungen schädigen die Elektrodenkatalysatoren oder die Membranmaterialien und führen so zu Zellspannungsverlusten und Degradation. Mögliche Quellen für Verunreinigungen sind die Reaktionsgase, Wasser sowie ablaufende Prozesse im Brennstoffzellensystem. Schadgasuntersuchungen an PEM-Brennstoffzellen wurden bisher nicht im Zusammenhang mit der Nutzung von Biogas durchgeführt. Die Berührungspunkte zwischen den untersuchten Schadgasen und biogasrelevanten Verbindungen bleiben daher im recht übersichtlichen Rahmen. Die Forschungsarbeiten konzentrieren sich zumeist auf Erdgasanwendungen, Untersuchungen zu Luftschadstoffen, die in höheren Konzentrationen in Ballungsgebieten zu finden sind oder aber auf Komponenten, die im Zusammenhang mit militärischen Anwendungen bedeutungsvoll sind (**Tabelle 15**).

Am umfassendsten ist in der Vergangenheit die Wirkung von Kohlenmonoxid (CO) auf die PEM-Brennstoffzelle untersucht worden. Kohlenmonoxid entsteht bei Biogasapplikationen bei der Dampfreformierung. Es lagert sich an der Katalysatoroberfläche an und verringert so deren aktive Fläche. Die Folge sind erhebliche Spannungsverluste schon im niedrigen ppm-Bereich (BASHUK 2003). Neben CO sind Schwefelverbindungen bedeutende Gifte für platinhaltige Katalysatoren. Sie gelangen über das Anodengas in die Brennstoffzelle, wenn Kohlenwasserstoffe oder Biogas als Ausgangsstoff genutzt werden. Die bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten an der PEMFC beschränken sich auf Schwefelwasserstoff. Bereits geringste Mengen H<sub>2</sub>S bewirken deutliche Zellspannungsverluste und schädigen die Brennstoffzelle nachhaltig (MOHTADI 2005, GARZON 2006, SHI 2007). Über andere Schwefelverbindungen sind nur sehr wenige Veröffentlichungen verfügbar.

**Tabelle 15:** Wirkung von Spurengasen auf PEMFC (HIDALGO-VIVAS 2003, BASHUK 2003, GARZON 2006, URIBE 2001, URIBE 2003, MOORE 2000, MALLANT 1998, WEISBROD 1994, EDLUND 1998, PINO 1998, SHI 2007, HALSREID 2006)

Verbindung	Träger	Konzentration / Wirkung
CO	P	wenige ppm, katalysatorschädigend
H <sub>2</sub> S	B, L, P	wenige ppb, katalysatorschädigend
SO <sub>2</sub>	L	500 ppb, katalysatorschädigend, nicht vollständig
Methanol	B	> 1 %, katalysatorschädigend
Formaldehyd	P	1000 ppm, katalysatorschädigend, leichter Zellspannungsverlust
Benzen	L	50 ppm: katalysatorschädigend, starker Zellspannungsverlust
NH <sub>3</sub>	B, L, P	Anode: einstelliger ppm-Bereich; Kathode: > 0,5 ppm, membran- und katalysatorschädigend
HCN	P, L	Anode: keine Literatur verfügbar; Kathode: ppm-Bereich Ort der Schädigung unklar
NO <sub>x</sub>	L	0,4 – 1 ppm, katalysatorschädigend

B: Brenngas, L: Luft, P: Prozess

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Blausäure ( $\text{HCN}$ ) sind weitere relevante Verbindungen. Ammoniak könnte sowohl als Biogasbestandteil im ppm-Bereich (STRIK 2004) als auch zum anderen als Nebenprodukt der Dampfreformierung über das Anodengas in die Brennstoffzelle eingetragen werden (HEIMING 2001).  $\text{NH}_3$  bindet Protonen und verursacht dadurch Leitfähigkeitsverluste in der Membran (GARZON 2006, HALSREID 2006). Blausäure könnte ebenfalls bei der Dampfreformierung gebildet werden. Da sich das Augenmerk diesbezüglich bisher nur auf militärische Anwendungen richtete, fehlen Literaturangaben zur Wirkung von  $\text{HCN}$  auf der Anodenseite gänzlich.

### 2.3.4 Biogasgespeiste PEM-Brennstoffzellen

Die oben (vgl. 2.3.2) vorgestellten stationären PEMFC-Anlagen sind für den Betrieb mit Erdgas ausgelegt und teilweise auch in Varianten für Flüssiggas und Kerosin verfügbar. Um erdgasgespeiste Brennstoffzellensysteme für Biogas verfügbar zu machen, müssen die Unterschiede zwischen Biogas und Erdgas erfasst und deren Auswirkungen auf Reformer und Brennstoffzelle ermittelt werden. Biogas und dessen Reformat weisen im Vergleich zu Erdgas eine höhere Kohlendioxidfracht und einen geringeren Brenngasanteil auf (**Tabelle 16**).

**Tabelle 16:** Zusammensetzung von Biogas und Erdgas sowie deren Reformaten

Komponente <sup>1</sup>	Biogas	Erdgas	Biogasreformat <sup>2</sup>	Erdgasreformat <sup>2</sup>
$\text{CH}_4$ in %	45 - 65	> 80	0 - 5	0 - 5
$\text{CO}_2$ in %	30 - 50	< 10	25 - 35	10 - 20
$\text{H}_2$ in %	-	-	55 - 68	70 - 80
$\text{N}_2$ in %	< 10	< 15	3 - 8	3 - 10
$\text{O}_2$ in %	< 2	0	< 1	< 1
NMHC <sup>3</sup> in %	0	4 - 15	0	0
S-Verb. in ppm	< 6000	< 20	0	0

<sup>1</sup> Molfraktionen des trockenen Gases <sup>2</sup> nach  $\text{CO}$ -Eliminierung <sup>3</sup> Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe

Zur Nutzung von Biogas mit PEMFC-Anlagen sind erst wenige Laboruntersuchungen und Feldtests erfolgt. Im Folgenden wird über die vorliegenden Arbeiten zum Betrieb eines PEM-Brennstoffzellenstacks mit modelliertem oder nativem Biogasreformat berichtet. Wenn darüber hinaus ein gekoppelter Betrieb von Reformer und Brennstoffzelle erfolgt ist, wird auch der gemessene Systemwirkungsgrad angegeben.

Am National Institut of Advanced Industrial Science and Technologie in Sapporo wurden in 2000 bis 2003 Laboruntersuchungen zum Einsatz von Biogas in PEMFC-Anlagen durchgeführt. Modell-Biogas (60%  $\text{CH}_4$ , 40 %  $\text{CO}_2$ ) wurde reformiert und das wasserstoffreiche Produktgas (60 – 70 %  $\text{H}_2$ ) einem 50 Watt PEMFC-Stack zugeführt. Der Stack ar-

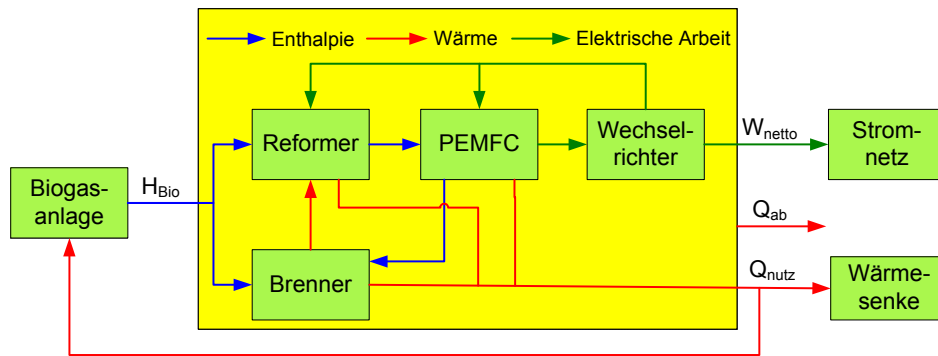
beitete stabil. Der Wirkungsgrad und die maximale Last waren geringer als beim Betrieb mit reinem Wasserstoff (XU 2004).

An der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) wurde in 2001 - 2004 die Nutzung von Biogas in PEM-Brennstoffzellen durch Dampfreformierung und Wasserstoffanreicherung mittels Druckwechselabsorption (PSA) untersucht. Die dabei eingesetzten Stacks (25-100 W) erreichten schlechte Wirkungsgrade (< 30 %), geringe Leistung (< 40% Nennleistung) und kurze Lebensdauer. Die Gründe für diese schlechten Ergebnisse werden in dem ungeeigneten Versuchsaufbau gesehen, der die Kontrolle wesentlicher Betriebsparameter nicht gestattete (AHRENS 2004).

Der erste praktische Einsatz einer biogasgespeisten PEM-Brennstoffzelle erfolgte in 2003 im schwedischen Alternativenergieprojekt GlashusEtt. Das Hybridsystem umfasste eine Photovoltaikanlage, einen Elektrolyseur, einen Wasserstofftank, und eine 4,6 kW PEM-Brennstoffzellenanlage der Firma H Power, die wahlweise mit Wasserstoff oder Biogas betrieben werden konnte. Im Biogasbetrieb wurde ein elektrischer Systemwirkungsgrad von 18 % bei 40 % Gesamtwirkungsgrad erreicht. Der Stack fiel nach wenigen hundert Betriebsstunden aus (HEDSTRÖM 2004, HEDSTRÖM 2005).

Am Leibniz-Institut für Agrartechnik in Potsdam werden seit 2003 experimentelle Arbeiten zur Optimierung der Biogasnutzung mit einer 1 kW PEMFC-Anlage der Firma inhouse engineering GmbH (ehemals Schalt- und Regeltechnik GmbH) durchgeführt. Im Betrieb mit nativem Biogas wurden ein Systemwirkungsgrad von 12 % bei 58 % Zellwirkungsgrad ermittelt. Der Reformerwirkungsgrad lag unter 40 %. In Versuchen mit modelliertem Biogasreformat wurden optimierte Betriebsparameter für den Brennstoffzellenstack ermittelt und der Nachweis erbracht, dass die gegenüber Erdgasreformat höhere CO<sub>2</sub>-Fracht an günstigen Arbeitspunkten zu geringen Wirkungsgradeinbußen von weniger als einem Prozentpunkt führt. Allerdings sinkt die maximal erreichbare Leistung des Stacks um mehr als 20 % (SCHOLZ 2005, SCHMERSAHL 2005, ELLNER 2006).

Die Arbeiten von Hohenwarter an der TU Graz mit modelliertem Biogasreformat bestätigen die obigen Ergebnisse. Weitere Arbeiten zur Biogasnutzung in PEMFC-Anlagen beschäftigen sich mit der erforderlichen Gasaufbereitung und weisen nach, dass durch adsorptive kalte Tiefentschwefelung H<sub>2</sub>S-Gehalte im einstelligen ppb-Bereich erzielt werden und damit die hohen Ansprüchen der PEMFC an die Gasreinheit erfüllt werden können (HOHENWARTER 2006, REGASNET 2007, STEFFEN 2008).



**Abbildung 22:** Systemintegration Biogas und PEM-Brennstoffzelle

PEM-Brennstoffzellen können Biogas nicht direkt verwerten. Dies gelingt nur durch die Reformierung zu einem wasserstoffreichen Brenngas (**Abbildung 22**). Das Hauptaugenmerk bei der Anpassung von PEM-Brennstoffzellen an Biogas liegt neben der Gasreinigung dann auch auf der Reformierung, die im folgenden Abschnitt behandelt wird.

## 2.4 Reformierung

### 2.4.1 Reformierungsverfahren

Die Reformierung ist ein etabliertes chemisches Verfahren zur Produktion von Wasserstoff aus flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Jährlich werden auf diesem Wege ca. 500 Mrd. Norm-Kubikmeter ( $\text{Nm}^3$ ), also über 80 % des Weltbedarfs an Wasserstoff erzeugt (AICHER 2004). Als Verfahren haben sich die Dampfreformierung (steam reforming) und die partielle Oxidation mit Sauerstoff durchgesetzt. Die Dampfreformierung ist effizienter und hat deutlich höhere Wasserstoffausbeuten als die partielle Oxidation (**Tabelle 18**), deren Vorteile wiederum in der besseren Dynamik und der Unempfindlichkeit gegenüber Katalysator schädigenden Begleitgasen bestehen (SIDDL 2003, MATHIAK 2004).

Die Erfordernisse der dezentralen Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellenanwendungen haben zur Entwicklung einer Vielzahl von Reformervarianten geführt (OGDEN 2001, SIDDL 2003, FERREIRA-APARICIO 2005, KOLB 2008). Für mobile Anwendungen wurden vor allem in den USA so genannte onboard-Reformer favorisiert, die sich durch eine hohe Leistungsdichte und eine gute Dynamik auszeichnen. Sie arbeiten überwiegend autotherm oder mit katalytisch partieller Oxidation. Für stationäre Anwendungen ist die Dynamik weniger wichtig, sondern die Kriterien Effizienz, Wasserstoffausbeute und Kosten sind entscheidend. Hier ist die Dampfreformierung, bei der pro Molekül Methan bis zu vier Moleküle Wasserstoff gewonnen werden, prinzipbedingt im Vorteil und wird je nach Art der Wärmezufuhr in externe, direkte interne, indirekte interne und Plasma-Reformierung unterschieden (**Tabelle 17**).

**Tabelle 17:** Vergleich der Reformierungsverfahren

Verfahren	Wärmezu- fuhr	Effi- zienz	Kosten	Dy- namik	Anwendung
Dampfreformierung (extern)	Brenner	+	0	-	Stationär H <sub>2</sub> , BZ
Partielle Oxidation	Prozess	-	-	+	Stationär Syngas
Katalytische partielle Oxidation	Prozess	0	0	+	Stationär Syngas,
Autotherme Reformierung	Prozess	0	0	+	Stationär BZ, mobil
Plasma-Reformierung	Elektrisch	?	?	+	Stationär H <sub>2</sub> , BZ
Direkte interne Reformierung	BZ- Abwärme	+	?	0	MCFC, SOFC
Indirekte interne Reformierung	BZ- Abwärme	+	0	0	MCFC, SOFC

BZ: Brennstoffzelle

Die interne Reformierung nutzt die Abwärme von Hochtemperatur-Brennstoffzellen durch thermische Integration (indirekt) von Reformier und Brennstoffzelle oder durch die Platzierung des Reformierungskatalysators in den Gasverteilstrukturen im Brennstoffzellenstack (direkt). Es muss kein Brenngasteilstrom für eine externe Befehung aufgewendet werden, wodurch sich hohe elektrische Systemwirkungsgrade erreichen lassen. Allerdings ist die direkte interne Reformierung sehr empfindlich gegenüber Kohlenstoffablagerungen, so dass eine Vorreformierung erforderlich ist.

Die großtechnische Dampfreformierung in konventionellen Festbettreformern erfolgt bei Temperaturen von 750 - 850 °C und Betriebsdrücken von 3 - 35 bar. Die Wärme für die endotherme Reaktion wird durch die Verbrennung eines Erdgasteilstroms (bis zu 25 Vol-%) oder die Abgase nachgeschalteter Wasserstoffreinigungsprozesse (extern) bereitgestellt. Die Vorteile dieser Reformier sind ein hoher Durchsatz, eine hohe Verfügbarkeit und die problemlose Koppelung mit einer nachgeschalteten Druckwechseladsorption (PSA) zur Erzeugung von hochreinem Wasserstoff für industrielle Anwendungen. Für kleinere Anlagen, insbesondere für stationäre Brennstoffzellen, wurden in den letzten Jahren Kompaktreformier mit thermischen Leistungen zwischen 1 kW und mehreren MW entwickelt, die sich durch niedrigere Arbeitstemperaturen (650 - 750 °C) und geringe Betriebsdrücke (< 3 bar) auszeichnen. Die Vorteile bestehen in einer höheren Effizienz und in geringeren Kosten (**Abbildung 2**).

Thermodynamische Analysen und experimentelle Arbeiten zur Erdgasreformierung zeigen, dass die Prozessmodellierung auf der Basis thermodynamischer Gleichgewichtszustände gute Prognosen der Produktgaszusammensetzung erlaubt. Wasserstoffwirkungsgrade von über 80 % sind erreichbar. Kompaktreformier für Gasströme von weniger als 200 Nm<sup>3</sup>/h werden aus Kosten- und Effizienzgründen anders gestaltet als die herkömmlichen röhrenförmigen Festbettreformier. Designziele sind ein hoher Wirkungsgrad, geringe Wärmeverluste durch einen guten Wärmeübergang und die thermische Integration der CO-Reinigungsstufen (**Tabelle 18**). Weitere Ziele sind geringere Herstellungskosten durch

die Verwendung preiswerter Materialien (niedriger Reformiertemperaturen) und ein massenfertigungsfreundliches Design (OGDEN 2001, SCHMITZ 2002, LUTZ 2003, OGDEN 2003, SIDDEL 2003, FERREIRA-APARICIO 2005, KOLB 2008).

**Tabelle 18:** Hauptreaktionen der Methanreformierung und Kohlenmonoxideliminierung

Verfahren	Reaktionen	$D_R H^0$ in kJ/mol	Temperatur in °C	Bemerkung
Dampfreformierung	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	206	600 - 850	75 - 80 $H_2$ <sup>1)</sup>
	$CH_4 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 4 H_2$	165		
Partielle Oxidation	$CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$	- 36	1300	31 - 34 $H_2$ <sup>1)</sup>
CO-Shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	- 41	HT <sup>2)</sup> 350 - 420	CO < 1 %
			NT <sup>3)</sup> 220 - 280	
Selektive Oxidation	$2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$	- 283	60 - 180	CO < 10 ppm
	$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	- 246		

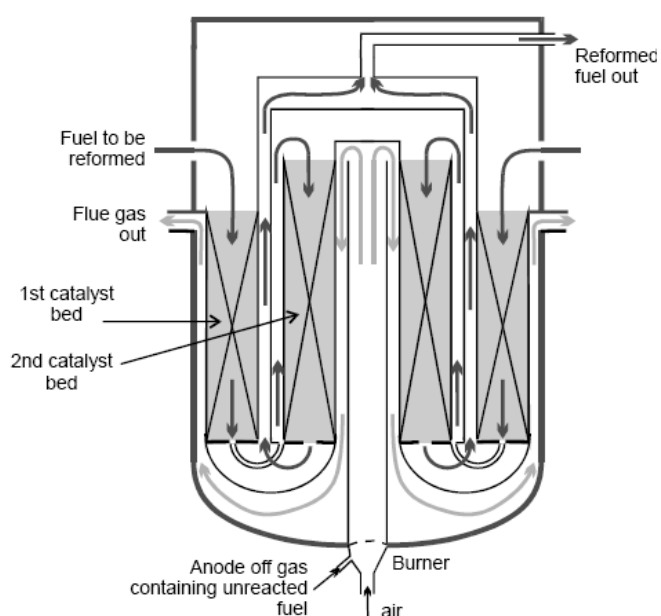
<sup>1)</sup> Erdgasreformat nach CO-Shift    <sup>2)</sup> Hochtemperatur-Shift    <sup>3)</sup> Niedertemperatur-Shift

Mitte der 1980er Jahre legte das dänische Unternehmen Haldor Topsoe mit dem „Heat Exchange Reformer“ (**Abbildung 23**) ein wegweisendes Design für wärmeintegrierte Dampfreformer vor. Kompakte, modulierte Erdgasprozessoren mit verbesserter Wärmeintegration von CO-Shift und Verdampfer wurden von mehreren Unternehmen und Forschungsinstituten entwickelt (**Tabelle 19**). Die Reformer sind auf eine Integration mit PEM-Brennstoffzellen im Leistungsbereich 1 – 12 kW ausgelegt. Die Wasserstoffwirkungsgrade liegen bei 70 - 80 % unter Volllast. Im Teillastbetrieb sinkt der Wirkungsgrad um mehrere Prozentpunkte. In Deutschland wurden Kompaktreformer u.a. vom Zentrum für Brennstoffzellentechnologie (ZBT), der WS Reformer GmbH (**Abbildung 24**) und der Risaer Brennstoffzellentechnik (RBZ) entwickelt. Diese Reformer werden in unterschiedliche PEMFC-Anlagen integriert (HALDOR TOPSOE 1988, HEINZEL 2003, HEIKRODT 2004, HEIZEL 2004, GERBER 2004, KRAUSE 2004A, KRAUSE 2004B, SCHMID 2004, GROSSER 2006, WS 2008).

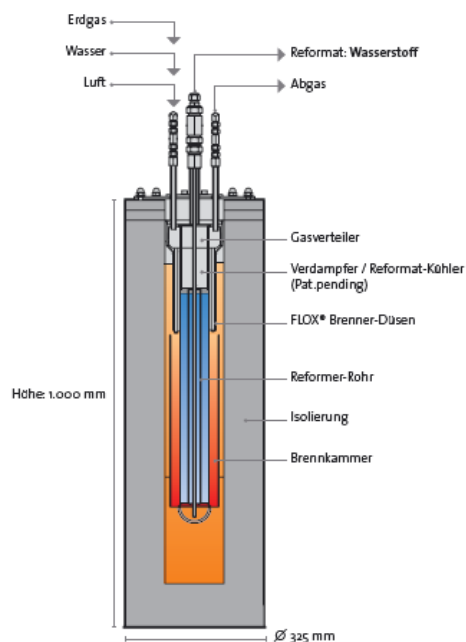
**Tabelle 19:** Technische Daten verschiedener Erdgasreformer (LÖFFLER 2003, ECHIGO 2004, KRAUSE 2004, HEINZEL 2005, WS 2008)

Hersteller/Modell	Biogasanwendung	Wasserstoffleistung (kW)	H <sub>2</sub> -Wirkungsgrad (%)	Arbeitstemperatur (°C)	CO am Ausgang (ppm)	Kosten (€/kW <sup>1)</sup> )
ZBT	k.A.	2.5	75	750	< 20	250
WS Flox Compact C4	ja <sup>2)</sup>	6	> 80	750	< 10.000	k.A.
RBZ (4 kW )	ja <sup>3)</sup>	12	72	650	< 5	k.A.
Idatech <sup>4)</sup>	k.A.	14	69	850	< 3	k.A.
Osaka Gas	k.A.	2.5	78	k.A.	< 0,5	k.A.

<sup>1)</sup> Elektrische Leistung Brennstoffzelle (>99,9 % H<sub>2</sub>) <sup>2)</sup> vgl. Abschnitt 2.4.2 <sup>3)</sup> modifiziert <sup>4)</sup> Membranreaktor



**Abbildung 23:** Haldor Topsoe „Heat Exchange Reformer“ (HALDOR TOPSOE 1988)

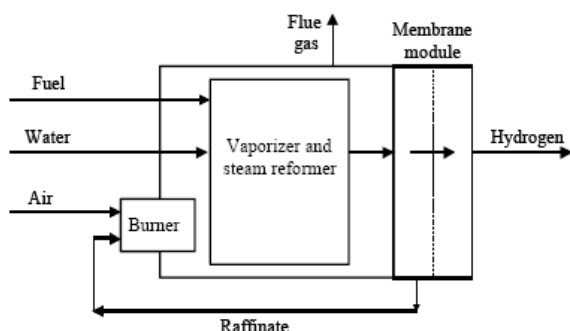


**Abbildung 24:** WS Flox Kompakt-reformer (WS 2004)

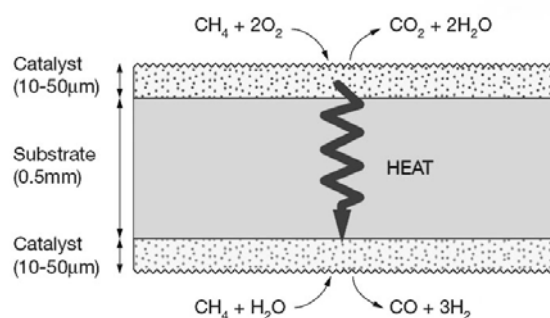
Eine bessere Produktgasqualität mit Wasserstoffreinheiten > 99,9 % versprechen Membranreformer, bei denen eine Palladiummembran in den Reformier- oder Wassergas-Shift-Reaktor eingebracht wird. Durch die selektive Wasserstoffdiffusion verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht schon bei niedrigeren Temperaturen in günstigere Bereiche. Der Retentatstrom wird für den Brenner genutzt. Nachteilig ist der erforderliche Eingangsdruck



von > 10 bar, der für gasförmige Brennstoffe einen erheblichen Verdichtungsanfang erfordert. Membranreformer der Firma Idatech wurden in Feldtest von 2 kW PEMFC-Anlagen durch RWE genutzt, die aber nicht mehr weiterentwickelt werden (**Abbildung 25**). In Europa entwickelt das Energy Research Center of the Netherlands (ECN) Palladiummembranen und Membranreformer. Aufgrund des Verdichtungsanfangs wird das Anwendungsgebiet für Membranreaktoren vornehmlich für flüssige Brennstoffe und industrielle Prozesse gesehen (LÖFFLER 2003, EDLUND 2005, DELFT 2005, KOLB 2008).



**Abbildung 25:** Idatech Membranreformer (LÖFFLER 2003)



**Abbildung 26:** Prinzip eines Plattenreformers (SIDDLÉ 2005)

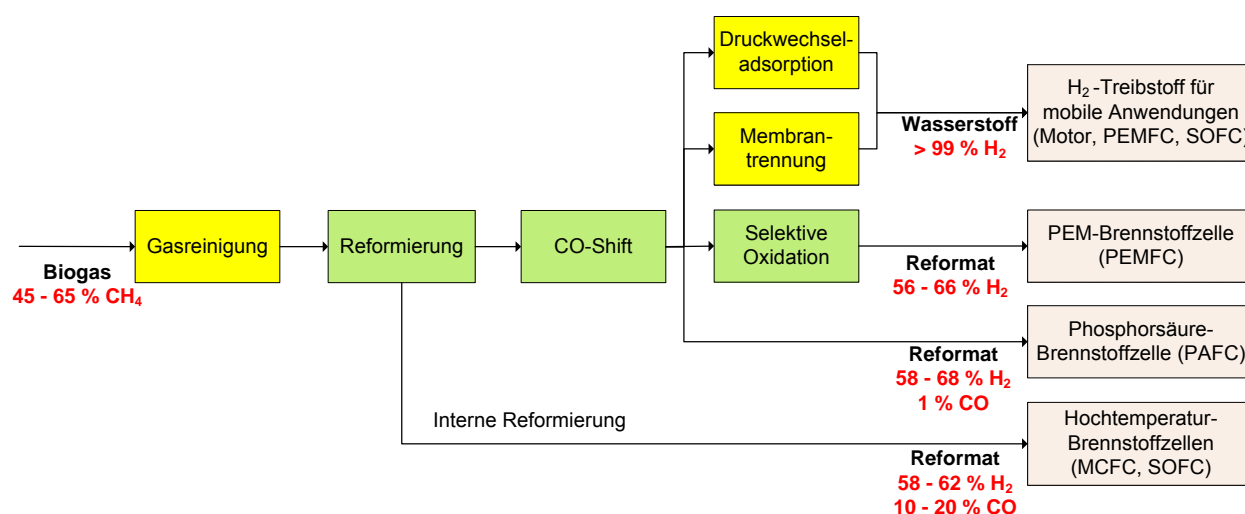
Ein weiterer Designansatz liegt in dem Konzept der katalytischen Plattenreformer, bei denen die Katalysatoren für die Verbrennung und Reformierung auf beiden Seiten einer Edelstahlplatte aufgebracht sind (**Abbildung 26**). Plattenreformer gewährleisten im Vergleich zu Katalysatorschüttungen einen besseren Wärmeübergang, gute Skalierbarkeit und hohe Leistungsdichten. Die Entwicklung von Membranreformern für gasförmige Brennstoffe ist aber noch weit von der Marktreife entfernt (SIDDLÉ 2005, KOLB 2008).

### 2.4.2 Reformierung von Biogas

Die Reformierung von Biogas eröffnet neue, energieeffizientere und emissionsärmere Nutzungsrouten auf der Basis von mobilen und stationären Brennstoffzellen (**Abbildung 27**).

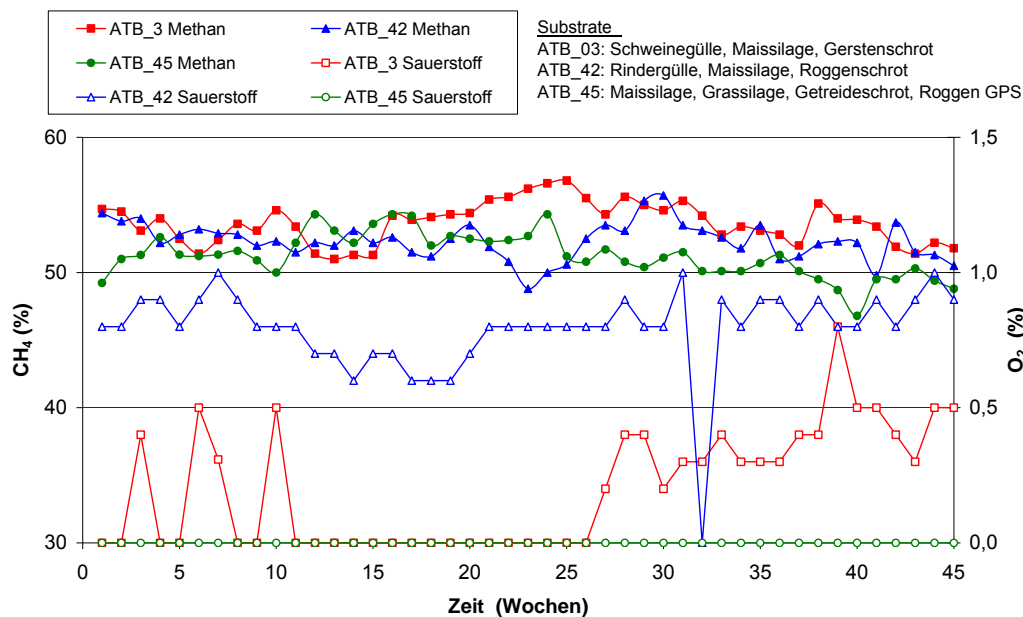
Durch Biogasreformierung wird ein wasserstoffreiches Brenngas mit ca. 60 % Wasserstoff und 15 % Kohlenmonoxid erzeugt, welches für Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) und Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) geeignet ist. Für Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind weitere Aufbereitungsschritte erforderlich. Mit der Wassergas-Shift-Reaktion (CO-Shift) wird der Kohlenmonoxidanteil auf unter 1 % gesenkt und damit der Einsatz in Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFC) möglich. Durch die nachgeschaltete selektive Oxidation mit Umgebungsluft kann ein weitgehend CO-freies Brenngas (CO < 10 ppm) erzeugt werden, das den strengen Anforderungen von Polymer-Elektrolyt-

Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) genügt (SCHULER 2001, KUBOTA 2003, ZHANG 2003, SCHMACK 2004, SCHOLZ 2004, SCHMERSAHL 2005).



**Abbildung 27:** Reformierung von Biogas für den Einsatz in Brennstoffzellen

Im Vergleich zur Erdgasspeisung bestehen für die Auslegung von Biogasreformern zwei wesentliche Unterschiede. Biogas weist einen geringeren Methananteil und eine hohe Kohlendioxidfracht auf und die Gaszusammensetzung schwankt im zeitlichen Verlauf (**Abbildung 28**). Fluktuationen des Methangehalts von mehr als 15 Prozentpunkten sind möglich (FNR 2006). Der Methangehalt von Biogas aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen liegt in Abhängigkeit von Substrat und Verfahren normalerweise im Bereich von 50 - 65 % des trockenen Gases. Bei neuartigen Verfahren mit zweistufiger Fest-Flüssig-Vergärung können allerdings auch CH<sub>4</sub>-Konzentrationen von 70 - 82 % erreicht werden. Die Gaszusammensetzung ist abhängig von den Substraten, den Verfahren und von den Prozessparametern (FNR 2004, BiogasCropsNetwork 2007).



**Abbildung 28:** Zeitlicher Verlauf des CH<sub>4</sub>- und O<sub>2</sub>-Gehalts in ausgewählten Biogasanlagen des Bundesmessprogramms

Die Anforderungen des Reformers an das Biogas sind in erster Linie von den verwendeten Katalysatoren abhängig. Die derzeit kommerziell verfügbaren Nickel-Katalysatoren sind nicht schwefeltolerant. Da die Anforderungen der Brennstoffzellenkatalysatoren an die Schwefelfreiheit aber noch wesentlich höher liegen, muss Biogas vor der Nutzung in PEMFC-Anlagen möglichst vollständig entschwefelt werden. In den meisten Fällen ist eine Kombination von biologischen und adsorptiven Entschwefelungsverfahren die kostengünstigste und leistungsfähigste Variante. Schwefelgehalte von weniger als 10 ppb sind darstellbar. Durch die biologische Entschwefelung mit Luft-einspeisung in den Biogasreaktor oder einen externen Reaktor kann der Schwefelgehalt in den meisten Fällen auf Werte < 100 ppm gesenkt werden. Adsorptive kalte Tiefentschwefelung kann den Schwefelgehalt dann unter 10 ppb reduzieren (SCHMACK 2004, RÖßLER 2005, STEFFEN 2008).

Zur Reformierung von Biogas für PEM-Brennstoffzellen liegen nur wenig theoretische und experimentelle Arbeiten vor (vgl. 2.3.4).

Thermodynamische Berechnungen von Sasaki analysieren die Gefahr von Kohlenstoffablagerungen, die zu einer Katalysatordeaktivierung führen. Er konstatiert für Biogas eine geringe Verkokungsgefahr. Während einige experimentellen Arbeiten dieses Ergebnis bestätigen (Kohlenstoffbildung erst bei S/C < 1,8), traten bei anderen Untersuchungen Verkokungen auch bei höheren Dampfanteilen (S/C > 3) auf (EFFENDI 2002, SASAKI 2003, AHRENS 2004).

Eine Forschergruppe am National Institut of Advanced Industrial Science and Technologie in Sapporo, Japan führte Reformierungsversuche mit modelliertem Biogas aus und leitet

aus den Ergebnissen optimierte Prozessparameter für Reformierung, CO-Shift und die selektive Kohlenmonoxidoxidation ab. Zusätzlich zur normalen Dampfreformierung weisen sie eine direkte Reaktion zwischen Methan und Kohlendioxid nach (dry reforming) und weisen auf Probleme der Kohlenstoffbildung bei geringen Temperaturen und S/C-Verhältnissen hin (EFFENDI 2002, ZHANG 2004, EFFENDI 2005).

An der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) wurde die Biogasreformierung mit einem druckbeaufschlagten (8 bar) Flox Compact Reformer der WS Reformer GmbH untersucht. Ein stabiler Betrieb wurde zunächst durch die Bildung von elementarem Kohlenstoff verhindert, der zu einer Blockade der Gaswege führte. Konstruktive Änderungen und eine angepasste Betriebsweise ermöglichten im weiteren Projektverlauf dann kurzzeitig Wasserstoffwirkungsgrade von 75 % (AHRENS 2004).

Die Arbeiten am Leibniz-Institut für Agrartechnik (ATB) mit einem wärmeintegrierten Dampfreformer des Herstellers Plug Power ergaben für die Reformierung von modelliertem und nativem Biogas Methanumsatzraten von 74 - 90 % und einen Wasserstoffwirkungsgrad von < 40 %. Das Produktgas nach selektiver Oxidation hatte einen Wasserstoffanteil von 53 - 64 % und CO-Gehalte von < 10 ppm (SCHOLZ 2005, SCHMERSAHL 2005).

Unter dem Titel "Development of a Biogas Reformer for Production of Hydrogen for PEM Fuel Cells" arbeiten 10 europäische Partner in dem EU-Projekt BIO-HYDROGEN an der Entwicklung eines Reformersystems für Biogas. Die Ziele bestehen in der Entwicklung eines Biofilters für die Siloxanentfernung, der Bewertung verschiedener Katalysatoren für die Biogasreformierung und die Optimierung des Wärme- und Dampfmanagements im Reformer durch Modellierung und Simulation. Aus diesem Projekt liegen noch keine veröffentlichten Ergebnisse vor.

### **3 Material und Methoden**

#### **3.1 Biogasanalysen**

##### **3.1.1 Messprogramm zur Spurengasanalyse von Biogas**

Die Gasproben für die Biogasanalyse wurden aus Laborfermentern des ATB (L1-L7) sowie aus vier Praxisanlagen (P1-4) in Nordostdeutschland entnommen. Bei den Laborfermentern L1 -L4 handelt es sich um 60 l Rührkesselreaktoren mit kontinuierlicher Betriebsweise. Die Versuchsanlage ist Teil des Verbundprojekts zur dynamischen Regelung von Vergärungsprozessen (FNR 2008a). Die Reaktoren der zweistufigen Feststofffermentation mit Bioleaching (L5-L7) sind Bestandteil eines vom BMBF und vom Projektträger Jülich geförderten Verbundprojektes zur Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse (BMBF 2008). Die Reaktoren laufen prinzipiell im Batch-Betrieb, wobei die Perkolation quasi-kontinuierlich erfolgt. Die Beprobung der Versuchsanlage wurde zwischen Mai 2007 und Mai 2008 vorgenommen.

**Tabelle 20:** Probencharakteristik für die Durchführung punktueller Gasmessungen

Probe	Substrat	Prozess	Probennahme	Probenzahl
L1	Ms	einstufig, NF, m	Fermenter	2
L2	Ms	einstufig, NF, t	Fermenter	2
L3	50% Ms, 50% RGü	einstufig, NF, m	Fermenter	4
L4	50% Ms, 50% SGü	einstufig, NF, m	Fermenter	6
L5	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	Anaerobfilter Hydrolysereaktor	3 1
L6	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, m/m	Anaerobfilter Hydrolysereaktor	3 1
L7	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, t/m	Anaerobfilter Hydrolysereaktor	2 1
P1	81% RG, 13% Ms, 3% Gs, 2% RK, GK	zweistufig, NF, m	Fermenter, Nachgärer	3 4
P2	41% RG, 58% Ms	dreistufig, NF, m	Fermenter, Nachgärer	3 2
P3	72% RG, 27% Ms, 1% RK	dreistufig, NF, m	Fermenter, Nachgärer, Anmaische	2 2 2
P4	90 % RG, 10 % Ms	Einstufig, NF, m	Fermenter	1

NF: Nassfermentation, FF: Feststofffermentation, BL: Bioleaching, Ms: Maissilage, Gs: Grassilage, R-GPS: Roggenganzpflanzensilage, SG: Schweinegülle, RG: Rindergülle, RK: Roggenkörner, GK: Gerstenkörner, m: mesophil (35-40 °C), t: thermophil (55-57°C)

Bei drei der ausgewählten Praxisanlagen (P1-P3) handelte es sich um Anlagen, die im Rahmen des Bundesmessprogramms zur Bewertung neuartiger Biomasse-Biogasanlagen (FNR 2008b) untersucht wurden. Sie liefen ausschließlich im kontinuierlichen Betrieb. Die Probennahme wurde im Zeitraum von Juli 2007 bis Februar 2008 durchgeführt. Neben den Fermentern wurde ebenfalls Gas aus den Nachgärbehältern der Anlagen vergleichend in die Analysen einbezogen. Zur Vervollständigung der Messungen wurden bei einer Anlage (P3) auch zwei Proben des geschlossenen Anmaischbehälters analysiert. Die vierte Praxisanlage (P4) wurde nur einmal im März 2008 beprobt. Weitere Proben konnten aus in Kap. 3.1.5 näher erläuterten Gründen nicht analysiert werden. In **Tabelle 20** ist die Probencharakteristik der punktuellen Messungen zusammenfassend dargestellt.

Darüber hinaus wurden ab März 2008 Batch-Versuche zur Aufzeichnung des Gärverlaufes angesetzt (B1-B6). Der Gärtest erfolgte gemäß VDI 4630. Als Inoculum kamen Gärreste aus verschiedenen mesophilen bzw. thermophilen Reaktoren des ATB zum Einsatz. Außerdem wurde der Gärverlauf beider Prozessstufen der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching aufgenommen (BLA). Dabei liefen die Hydrolyse im thermophilen und die Methanbildung im mesophilen Temperaturbereich. Bei der Biogasanlage (BGA) auf dem Gelände des ATB handelt es sich um einen Mietenfermenter der nach dem Prin-

zip der einstufigen Feststoffvergärung betrieben wird. Das Substrat bestand aus 2,5 t Maissilage, 1,5 t Pferdemist sowie 6 t Impfschubstanz. Als Impfmateriale wurde Gärrest aus einer ähnlichen Anlage verwendet. Das Substrat wurde fertig durchmischl von der Biowork GmbH Phöben bereitgestellt. Parallel dazu wurde ein Gärtest mit derselben Substratmischung im mesophilen Temperaturbereich durchgeführt und der Verlauf aufgezeichnet. In **Tabelle 21** fasst die Eigenschaften der Proben für die Gärverlaufsmessungen zusammen.

**Tabelle 21:** Probencharakteristik der Gärverlaufsmessungen bei Vergärung im Batch-Betrieb

Probe	Substrat	Prozess	Probennahme
B1	R-GPS	einstufig, NF, m	Fermenter
B2	R-GPS	einstufig, NF, t	Fermenter
B3 <sup>1</sup>	Ms	einstufig, NF, m	Fermenter
B4 <sup>1</sup>	Ms	einstufig, NF, t	Fermenter
B5 <sup>1</sup>	SG	einstufig, NF, m	Fermenter
B6 <sup>1</sup>	SG	einstufig, NF, t	Fermenter
B7 <sup>1</sup>	60% Gärrest, 25% Ms, 15% PM	Einstufig, FF, m	Fermenter
BGA <sup>1</sup>	60% Gärrest, 25% Ms, 15% PM	einstufig, FF, m	Fermenter
BLA	R-GPS	zweistufig, FF mit BL, t/m	Hydrolysereaktor, Anaerobfilter

Ms: Maissilage, R-GPS: Roggenganzpflanzensilage, SG: Schweinegülle, PM: Pferdemist, m: mesophil, t: thermophil

<sup>1</sup> Die Versuche sind wegen eines technischen Defektes des Massenspektrometers nicht auswertbar.

### 3.1.2 Messeinrichtung zur Spurengasanalyse

Für die Spurengasanalyse wird ein Agilent 6890 Gaschromatograph eingesetzt, der mit einem Agilent 5975 inert Massenspektrometer (MS) gekoppelt ist (**Abbildung 29**). Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupolgerät mit Elektronenstoßionisierung. Ferner verfügt das GC-MS über einen zweiten Kanal mit Wärmeleitfähigkeitssensor (WLD) für die quantitative Analyse der Permanentgase.



**Abbildung 29:** GC-MS Gasanalyse-System für die Spurengasmessung

Die Trennung der Spurengase für die massenspektrometrische Analyse erfolgte mit einer Kapillarsäule vom Typ DB-. Die DB-1 deckt einen sehr weiten Applikationsbereich ab und lässt sich daher ausgezeichnet mit dieser Detektorart kombinieren. Die Auftrennung der Verbindungen für die Wärmeleitfähigkeitsmessung wurde mit einer PLOT-Säule und einer Molsiebsäule für die Aufspaltung von in der Gasprobe enthaltender Luft in ihre Bestandteile realisiert. PLOT-Säulen eignen sich gut zur Trennung von Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, wie zum Beispiel niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffisomere, Alkane, Wasser und Schwefelverbindungen. Die Eigenschaften der verwendeten GC-Säulen fasst **Tabelle 22** zusammen. Als Trägergase wurden für das Massenspektrometer Helium und für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor Argon gewählt.

**Tabelle 22:** Eigenschaften der verwendeten GC-Säulen

	DB-1	HP-PLOT Q	HP-MOLSIV
Länge	60 m	30 m	30 m
Durchmesser	0,53 mm	0,53 mm	0,53 mm
Filmdicke	5 $\mu$ m	40 $\mu$ m	25 $\mu$ m
Stationäre Phase	Dimethylpolysiloxan	Polystyrol-Divinylbenzol	Molsieb 5Å-Zeolithe
Temperaturbereich	-60 – 260 °C	-60 – 270 °C	-60 – 300 °C

### **3.1.3 Biogas Probenahme- und aufgabe**

Die Proben wurden in PETP-Gasprobenbeuteln von Tesseraux (Bürstadt, Deutschland) gesammelt. Der Probenbeutel besteht aus drei verschiedenen Materialschichten, PETP (Polyethylenterephthalat) mit einer Stärke von 12 µm außen, 12 µm Aluminium in der Mitte und 75 µm Polyethylen als Innenbeschichtung. Für die Biogasproben aus den Biogasanlagen und den Laborfermentern wurden 20 l-Beutel verwendet. Für die Gasproben aus den Batchversuchen wurden 5 l und 2 l-Beutel eingesetzt.

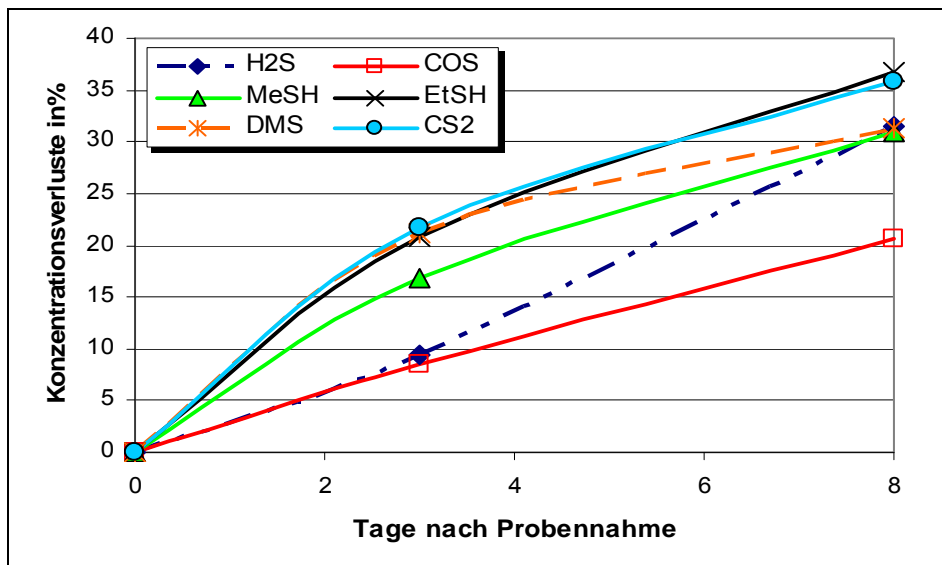
Die Probennahme in den Praxisanlagen erfolgte direkt an den Gasspeichern von Fermentern und Nachgärbehältern. An den Laborfermentern wurden die Proben aus den jeweils an den Reaktor angeschlossenen Speicherbehältern entnommen. In allen Fällen wurde das Gas aus den Speichern direkt in den Gasprobenbeutel gepumpt. Bei den Batch-Ansätzen strömte das Gas aus den Gärbehältern direkt in die Probenbeutel, die in regelmäßigen Abständen ausgetauscht und der Analyse zugeführt wurden. Zur Probenaufgabe am GC-MS wurden die Gasbeutel direkt mit dem automatischem Gasprobeneinlass verbunden.

### **3.1.4 Probenstabilität in den PETP-Probenbeuteln**

Um die Eignung der PETP-Probenbeuteln für die Speicherung der Biogasproben zu ermitteln, wurden Versuche zur Stabilität der Schwefelverbindungen durchgeführt. Dazu wurden die Beutel mit Prüfgasen (279 ppm H<sub>2</sub>S in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>-Matrix und 30 ppm der anderen VSC in N<sub>2</sub>) gefüllt. Die Probenbeutel wurden bei Raumtemperatur im Labor gelagert. Insgesamt wurden zwei Proben eines jeden Gemisches über eine Speicherperiode von einer Woche analysiert.

Nach einer Speicherperiode von 8 Tagen waren bedeutende Konzentrationsverluste aller sechs Schwefelverbindungen zu verzeichnen. Sie bewegten sich in einem Rahmen von 20 bis 37 %. Ethylmerkaptan und Schwefelkohlenstoff verloren in den ersten drei Tagen mehr als 20 % und Methylmerkaptan ungefähr 17 % ihrer ursprünglichen Konzentration. Die Konzentrationsabnahme bei Carbonylsulfid und Schwefelwasserstoff waren deutlich niedriger (weniger als 10 %). Innerhalb von 8 Tagen fiel der COS-Gehalt in den Probenbeuteln um 20 %. Die Konzentrationsverluste aller anderen Komponenten lagen bei 31 - 37 % (**Abbildung 30**).





**Abbildung 30:** Stabilität von Schwefelverbindungen bei der Speicherung in PETP-Probenbeuteln (H<sub>2</sub>S: Schwefelwasserstoff, COS: Carbonylsulfid, MeSH: Methylmerkaptan, EtSH: Ethylmerkaptan, DMS: Dimethylsulfid, CS<sub>2</sub>: Schwefelkohlenstoff)

Stabilitätsstudien von VSCs in Tedlar-Probenbeuteln wurden von WARDENCKI (1998) und NILSEN *et al.* (2002b) veröffentlicht. In ungefähr 10 Tagen verlor H<sub>2</sub>S die Hälfte der Ausgangskonzentration. Die Stabilität anderer schwefelhaltigen Gase war innerhalb eines Zeitraumes von zwei Wochen selbst im ppb-Bereich zufrieden stellend (WARDENCKI 1998). In den PETP-Gasprobenbeuteln sanken die H<sub>2</sub>S-Konzentration weniger und der VSC-Gehalt deutlich mehr als in Tedlar-Beuteln. Im Gegensatz zu Wardencki beobachteten NIELSEN *et al.* (2002b) keine detektierbaren Verluste innerhalb einer Versuchsdauer von 20 Stunden.

Um Verluste oder mögliche Transformationen der gespeicherten Schwefelverbindungen zu vermeiden, sollten die Proben so schnell wie möglich analysiert werden.

### 3.1.5 GC-MS Methodenentwicklung

Sämtliche Messungen zur Gasanalyse wurden mit derselben Methode durchgeführt. Die Betriebsparameter des GC-MS-Systems für die entwickelte Methode sind in **Tabelle 23** dargestellt.

**Tabelle 23:** Betriebsparameter des GC-MS-Systems

	Spurengase	Permanentgase
Einlass	Temperature: 250 °C Pressure: 4,0 kPa Split ratio: ohne Total flow: 29,5 ml/min	Temperature: 250 °C Pressure: 42,3 kPa Split ratio: 5:1 Total flow: 26,2 ml/min
Säulen	DB-1 Pressure 4,0 kPa Flow: 4,4 ml/min Average velocity: 54 cm/s	HP-PLOT Q Pressure 42,3 kPa Flow: 4,0 ml/min Average velocity: 37 cm/s
Detektor	MS Interface: 250 °C MS Quad: 150 °C MS Source: 230 °C Acquisition mode: Full Scan	WLD Temperature: 200 °C Reference flow: 20,0 ml/min Makeup flow: 9,0 ml/min
Temperaturprogramm	Initial temperature: 50 °C, 4 min, Rate: 20 °C/min Intermediate temperature: 120 °C, Rate: 25 °C/min Final temperature: 220 °C	

Die Bestimmung der Permanentgase CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> wurde mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitssensors realisiert. Zur Identifikation der Gasbestandteile wurde der Gaschromatograph jeweils mit den Reingasen beaufschlagt und die Retentionszeiten der Komponenten ermittelt. Für Methan ergab sich eine Retentionszeit ( $t_R$ ) von 5,290 min und für Kohlendioxid 6,025 min. Die Qualifizierung der Spurengase mit dem Massenspektrometer erfolgte in ähnlicher Weise. Schwefelwasserstoffe wurde in einem CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch injiziert. Ein weiteres Prüfgas enthielt alle anderen Schwefelverbindungen in Stickstoff. Jede Verbindung zeigt bei der Massenspektrometrie ein charakteristisches Fragmentationsmuster. Darüber ermöglicht ein Spektrenvergleich mit der Spektrenbibliothek die Identifikation und die Zuordnung der Retentionszeiten (**Tabelle 24**). Die Fragmente, die für die Quantifizierung benutzt wurden, sind fett markiert.

**Tabelle 24:** Eigenschaften wichtiger VSC und charakteristische Parameter der GC-MS-Analyse

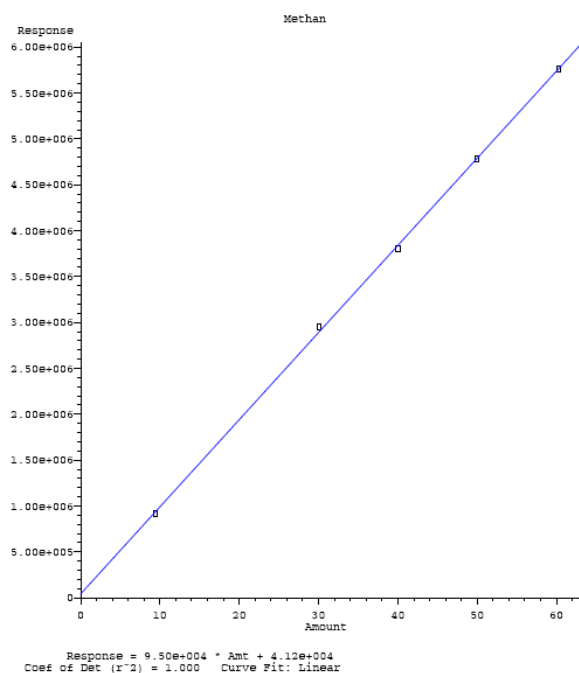
Komponente	Formel	Molekülmasse	Siedepunkt (°C)	$t_R$ (min)	m/z
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	34.1	-60	2.25	32, 33, 34
Carbonylsulfid	COS	60.1	-50	2.43	32, 44, 60, 62
Methylmerkaptan (MeSH)	CH <sub>3</sub> SH	48.1	6	3.32	45, 47, 48
Ethylmerkaptan (EtSH)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	62.1	36.2	4.78	47, 62
Dimethylsulfid (DMS)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	62.1	38	5.14	45, 47, 62, 64
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	76.1	46	5.68	44, 76, 78

m/z: charakteristisches Masse/Ladungsverhältnis der Fragmente,  $t_R$ : Retentionszeit

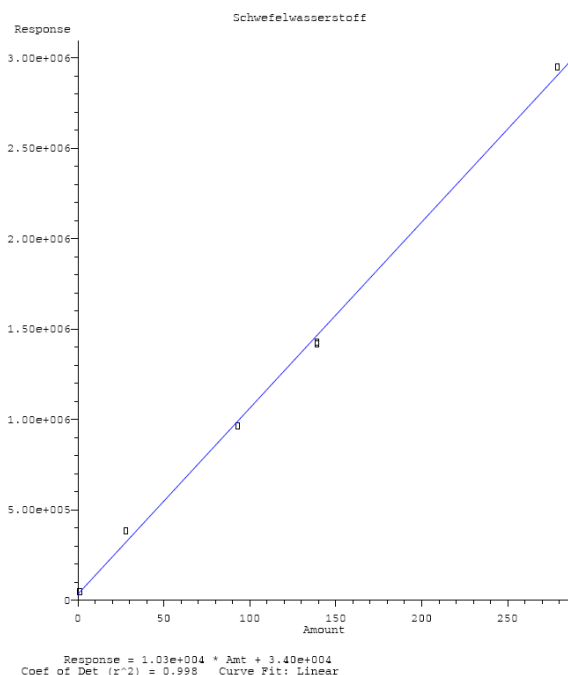
### 3.1.6 Kalibrierung, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit des GC-MS

Bei der quantitativen Analyse wurde für alle Verbindungen die Methode des „externen Standards“ gewählt, da nur eine Auswahl von einigen Spurengasen in der Gasprobe quantitativ bestimmt wurde. Andere Methoden zur Quantifizierung ließen sich entweder nur unter sehr hohem Arbeitsaufwand realisieren oder boten zusätzliche Quellen, die zur Erhöhung des Messfehlers führen könnten. Die Reproduzierbarkeit der Probeninjektion aufgrund schwankender Probenvolumina könnte bei der Anwendung von externen Standards problematisch sein, weil Fehler direkt in das Ergebnis eingehen. Durch die Präzision des automatischen Gasprobeneinlasses kann diese Fehlerquelle jedoch als minimal angesehen werden. Zur Auswertung der quantitativen Analyse wurde die Peakfläche eines Peaks herangezogen, weil sie weniger anfällig für Schwankungen in den chromatographischen Bedingungen und für Überladungen als die Peakhöhe ist. Bei Überladungen wächst die Peakhöhe nicht mehr proportional mit der Menge. Die Peakfläche dagegen wächst weiterhin proportional, indem eine Peakverbreiterung eintritt (KOLB 2002). Um den Zusammenhang zwischen Probenmenge und Peakfläche zu ermitteln, wurde für alle Verbindungen eine Mehrpunkt-Kalibration durchgeführt (**Abbildung 31** und **Abbildung 32**).

Schwefelwasserstoff wurde als Prüfgas in einer Konzentration von 279 ppm bezogen. Das restliche Prüfgas bestand aus 60 % Methan und 40 % Kohlendioxid. Alle anderen Schwefelverbindungen wurden mit einer Konzentration von 30 ppm in einer Stickstoffmatrix geliefert. Für die Erstellung weiterer Kalibrierpunkte wurden die entsprechenden Prüfgasmischungen mit Stickstoff verdünnt. Zur Reduzierung der Konzentrationen kam ein spezielles Gasversorgungssystem zum Einsatz. Die Gasflüsse wurden über Massenflussregler (Red-y smart, Vögtlin) gesteuert. Die Ermittlung der Nachweisgrenzen erfolgte durch die Reduzierung der jeweiligen Konzentration einer Verbindung, bis sie nicht mehr detektiert werden konnte. Die Kalibrierung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors für die Permanentgase wurde mit dem H<sub>2</sub>S-haltigen 60/40-Gemisch sowie von Reingasen, die mit Hilfe des Gasversorgungssystems in unterschiedlichen CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnissen abgemischt wurden, vorgenommen. Die Nachweisgrenzen für Methan und Kohlendioxid wurden nicht ermittelt, weil diese Verbindungen als Biogashauptbestandteile in wesentlich größeren Mengen enthalten waren. Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode wurden je drei individuell vorbereiteten Proben analysiert und die relative Standardabweichung (RSD) berechnet.



**Abbildung 31:** Kalibrierfunktion für CH<sub>4</sub> am WLD



**Abbildung 32:** Kalibrierfunktion für H<sub>2</sub>S am MSD

Der Verlauf der Kalibrierfunktion war für alle sechs Schwefelverbindungen und die Perma-  
nentgase linear (**Tabelle 25**). Dieses Verhalten zeigt nicht nur, dass sich sowohl der MSD  
als auch der WLD linear verhalten, sondern auch, dass die durch das Gasversorgungssy-  
stem hergestellten Konzentrationen akkurat waren. Da jede Komponente ihre eigene  
Response-Charakteristik besitzt, wurde der Respons-Faktor für jede Verbindung ermittelt.  
Außerdem ergaben sich für Verbindungen mit höheren Siedepunkten bei der Analyse  
größere relative Standardabweichungen. Die Ursache wird in den inkonstanten Probeauf-  
gabentemperaturen vermutet, da der Aufstellort des GC-MS Systems nicht klimatisiert ist.

**Tabelle 25:** Linearität, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Zielverbindungen

Spezies	Regressionskoeffi- cient $r^2$	Nachweisgrenze	Reproduzierbarkeit (RSD)
CH <sub>4</sub>	1,000	/	0,99 %
CO <sub>2</sub>	0,999	/	0,81 %
H <sub>2</sub> S	0,998	1 ppm	0,82 %
COS	0,933	1 ppm	5,42 %
MeSH	0,913	2 ppm	10,23 %
EtSH	0,985	9 ppm	16,12 %
DMS	0,990	10 ppm	12,91 %
CS <sub>2</sub>	0,931	500 ppb	11,30 %

### 3.1.7 Messdatenaufbereitung der Biogasanalysen

Die Datenaufbereitung unterstützte eine Auswerteeinheit (PC) mit Software. Massenspektrometer, Gaschromatograph und Messplatz-PC waren über eine LAN-Verbindung miteinander verknüpft. Die Aufbereitung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software MS Chemstation. Die Software ermöglichte in zwei getrennten Fenstern die Gerätesteuerung und die Auswertung der akquirierten Daten. Zahlreiche Werkzeuge wie zum Beispiel die Spektrenbibliothek NIST standen für die qualitative Auswertung zur Verfügung. Für die Quantifizierung wurden die verschiedenen Kalibrationsdaten in der Software hinterlegt. Die Ergebnisse der Quantifizierung wurden anschließend in einem Ergebnisreport zusammengefasst.

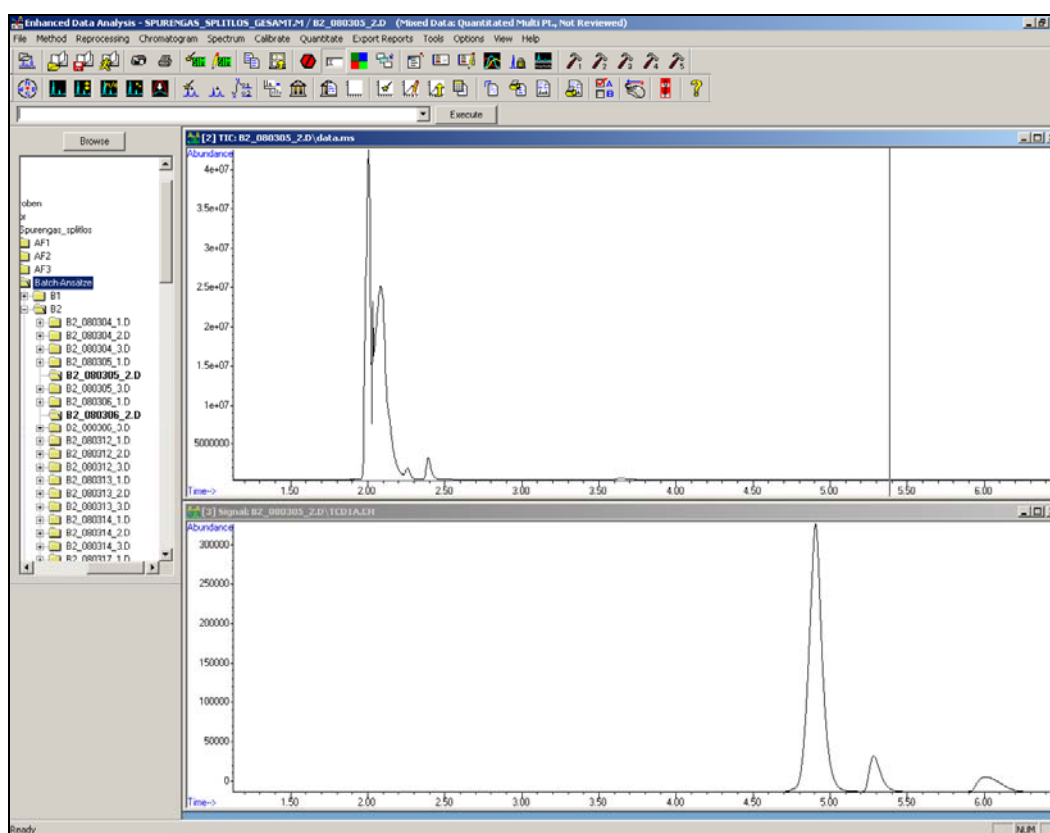
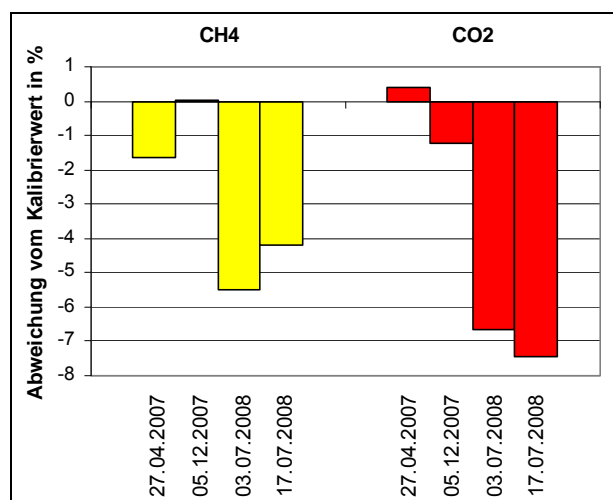


Abbildung 33: Darstellung der Chromatogramme mit der Software MS Chemstation

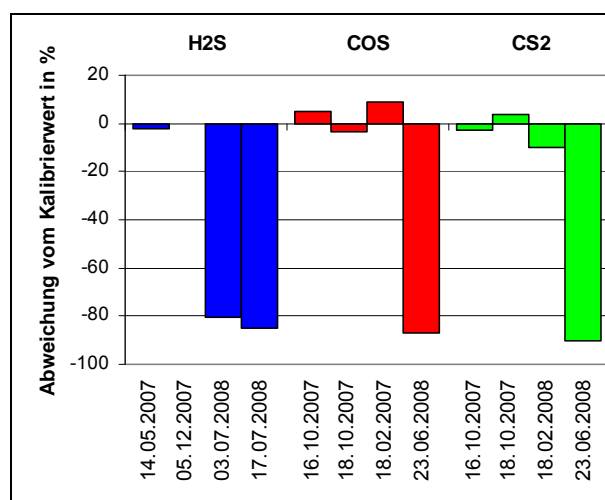
### 3.1.8 Qualitätssicherung und technische Probleme der Spurengasanalysen

Um die Qualität der Messergebnisse sicherzustellen, wurde die Kalibrierung beider Messkanäle durch regelmäßige Testmessungen mit Prüfgas überprüft. Die erstmalige Kalibrierung startete im April 2007. Bei den Kontrollmessungen erwiesen sich sowohl der massenselektive Detektor (MSD) als auch der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) in ihrem Verhalten als sehr stabil. Die Abweichungen des WLD-Signals im Sommer 2008 resultierten aus einer Undichtigkeit am Probeneinlass. Bei Injektion der Gasprobe wurden auch kleine Mengen Luft mit angesaugt, so dass sich die Messwerte der Volumenanteile der

Permanentgase um ca. 1 - 2 Prozentpunkte verringerten (**Abbildung 34** und **Abbildung 35**).



**Abbildung 34:** Abweichungen vom Kalibrierwert bei Testmessungen mit Prüfgas am WLD



**Abbildung 35:** Abweichungen vom Kalibrierwert bei Testmessungen mit Prüfgas am MSD

Ab April 2008 begannen die technischen Probleme mit dem Massenspektrometer. Die Nachweisempfindlichkeit baute stetig ab. Der Austausch von Verschleißteilen wie beispielsweise den Filamenten und Reinigungsarbeiten am Gerät bewirkten keine Verbesserung. Die Hinzuziehung des technischen Kundendienstes brachte bis jetzt noch keine endgültige Klärung der Fehlerursache. **Abbildung 36** verdeutlicht den rapiden Abbau der Nachweisempfindlichkeit des MSD. Beispielhaft sind einige Prüfgasmessungen dargestellt. Zunächst zeichnete sich das Gerät durch sehr große Stabilität aus. Im Sommer 2008 jedoch hatte das Messsignal des MSD über 80 % seiner Intensität verloren. **Abbildung 36** dokumentiert den zeitlichen Verlauf des Empfindlichkeitsverlustes. Dazu wurden das bei jeder Messung aufgenommene WLD-Signal für die Gaskomponenten Methan mit dem MSD-Signal verglichen.

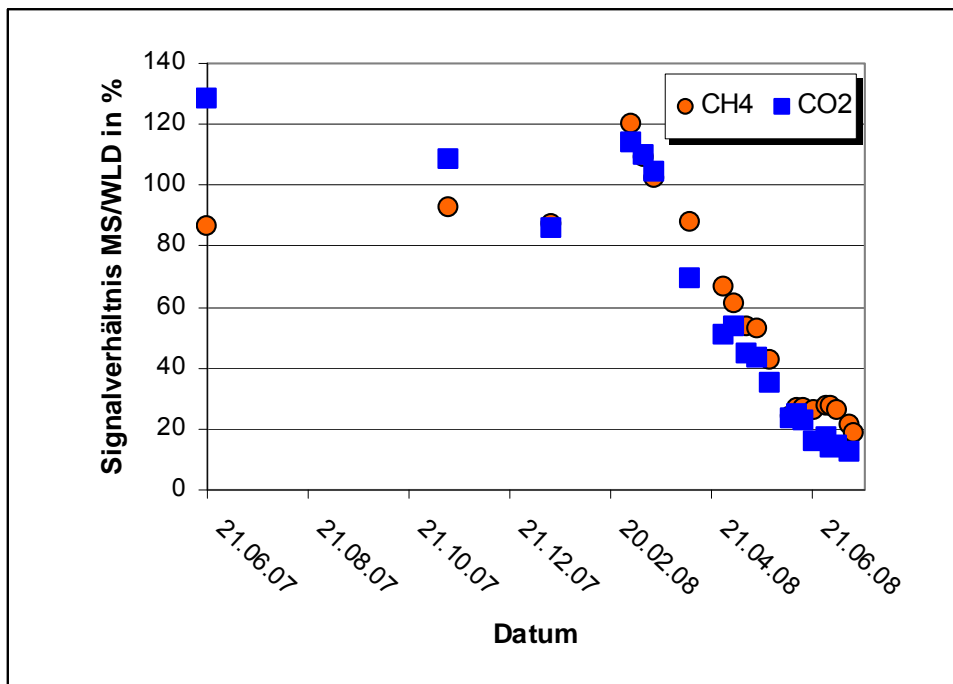


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf des MS/WLD Signalverhältnisses

### 3.1.9 Fehleranalyse

Bei den vorgestellten Versuchen handelte es sich in erster Linie um Vergleichsmessungen. Die Messungen sind statistisch allerdings nicht abgesichert, weil die Versuche nicht häufig genug wiederholt wurden. Die kritischsten Arbeitsschritte der Biogasanalyse bezüglich des Fehlereintrages sind Probenahme und -aufgabe. Bei der Probenahme muss gewährleistet werden, dass möglichst wenig Umgebungsluft in den Gasprobenbeutel gelangt. Dazu wurden die Schlauchverbindungen so kurz wie möglich gehalten und relativ große Probepolumina angestrebt, um die Auswirkungen eines eventuellen Lufteintrages so gering wie möglich zu halten. Die Probenahme bei den Batch-Ansätzen gestaltete sich besonders mit nachlassender Gasproduktion gegen Ende der Versuchsreihe problematisch, da die Diffusion von Umgebungsluft in den Probenbeutel nicht auszuschließen war. Als problematisch war auch die Instabilität der Schwefelverbindungen in den eingesetzten Gasprobenbeuteln einzustufen. Dieser Erscheinung wurde mit einer zeitnahen Analyse innerhalb von 24 Stunden entgegengetreten. Der wichtigste Einflussfaktor während der Probeaufgabe gasförmiger Proben war die Raumtemperatur. Für die Analysen wurde sie zwar weitgehend konstant gehalten, geringe Schwankungen waren jedoch nicht vollständig auszuschließen, was die Ergebnisse der Quantifizierung beeinflusst haben könnte.

Der Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS) zeichnete sich durch sehr gute Linearität und Stabilität der Kalibrierung an beiden Detektoren aus. Das Massenspektrometer erreichte vergleichsweise nur ungünstige Vakuumwerte, die die Nachweisempfindlichkeit des Gerätes direkt beeinflussen. Ursache für diese Erscheinung ist der große Durchmesser der verwendeten Chromatographie-Säule. Um ein optimales Trennverhalten

zu erreichen, kam eine Säule mit hoher Filmdicke zum Einsatz, was eine Vergrößerung des Durchmessers und damit wegen der nicht optimalen Vakuumwerte eine Verschlechterung der Nachweisempfindlichkeit nach sich zieht. Entsprechend würde ein geringerer Säulendurchmesser zu einer besseren Nachweisempfindlichkeit auf Kosten des Trennverhaltens führen. Die Messungen mit dem GC-MS wurden außerdem von einem recht hohen Untergrund-Signal begleitet. Der Grund hierfür könnte an den Metallverschraubungen an den Ventilen liegen, die keine 100%-ige Dichtheit gewährleisten, aber aufgrund der hohen Temperaturen erforderlich waren.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Linearität und Stabilität des GC-MS bis zum technischen Defekt sehr zufriedenstellend war. Im Vorfeld der Versuche wurde zwar eine höhere Nachweisempfindlichkeit erhofft, die aber mit den für die Messaufgabe gewählten Gerätekonfigurationen nicht erreichbar war.

Für weiterführende Arbeiten kann eine Senkung der Nachweisgrenzen für flüchtige Schwefelverbindungen um mehrere Größenordnungen durch eine Aufkonzentrierung in der Probenaufgabe erreicht werden. Geeignete Verfahren hierfür sind die Thermodesorption und die Festphasenmikroextraktion (SPME).

## 3.2 Biogasreformierung und Brennstoffzellenkopplung

### 3.2.1 Versuchsprogramm

#### *Reformierung von modelliertem Biogas - Überblicksversuche*

In den Überblicksversuchen wird die Reformierung von Methan-Kohlendioxid-Mischungen (modelliertes Biogas) unterschiedlicher Zusammensetzung über den gesamten spezifizierten Regelbereich des Reformers untersucht. Regelgröße sind die Reformierungstemperatur (R91T\_N), der Prozessgasvolumenstrom (R40\_F\_N) und das Wasserdampf-Methan-Verhältnis (S\_C\_SW). Das Versuchsdesign ist vollfaktoriell (**Tabelle 26**).

**Tabelle 26:** Versuchsparameter für den vollfaktorieller Versuchsplan zur Modellgasreformierung

Parameter	Einheit	Werte
Methangehalt	%	50; 60;70
Reformertemperatur	°C	570; 590; 620; 650
Wasserdampf-Methan-Verhältnis		3,5; 4,2; 5,0; 6,0
Methanvolumenstrom	l/min	2,8; 3,4; 4,0

Die Versuche wurden an 11 Versuchstagen ausgeführt (**Tabelle 27**). Nach der Hochfahrprozedur wurde die erste Versuchseinstellung (Temperatur und Volumenstrom) bei einem S/C Wert von 6,0 vorgegeben und 1 Stunde bis zur ersten Messung gewartet. Die Gasanalysen wurden in upstream-Richtung vorgenommen. Für die folgenden Messungen wurden die weiteren S/C Werte in Richtung eines geringeren Wasseranteils eingestellt



und für jeweils 5 Minuten gehalten. Bei Änderung der Vorgabetemperatur und des Prozessgasvolumenstroms wurde 30 Minuten gewartet und dann wieder mit der Messung bei S/C = 6,0 begonnen.

**Tabelle 27:** Versuchseinstellung nach Versuchstagen

Tag	CH <sub>4</sub> in %	Temperatur in °C	CH <sub>4</sub> in l/min	Bemerkung
1	60	570; 590; 620; 650	2,8	
2	60	570; 590; 620	3,4	590 °C nicht stabil <sup>1)</sup>
3	60	570; 590; 620; 650	4,0	570 °C nicht stabil <sup>1)</sup>
	60	650	3,4	
4	50	570; 590	2,8	570 °C nicht stabil <sup>1)</sup>
5	50	620; 650	2,8	
	50	570; 590	3,4	570 °C nicht stabil <sup>1)</sup>
6	50	620; 650	3,4	
7	50	570; 590; 620; 650	4,0	
8	70	570	2,8; 3,4; 4,0	3,4 und 4,0 ml/min nicht stabil <sup>1)</sup>
9	70	590	2,8; 3,4; 4,0	4,0 ml/min nicht stabil <sup>1)</sup>
10	70	620	2,8; 3,4	3,4 ml/min nicht stabil <sup>1)</sup>
11	70	650	2,8; 3,4; 4,0	
	70	620	4,0	

<sup>1)</sup> Die Brennerregelung schwang und damit fluktuierte auch die Reformierungstemperatur

### *Reformierung von modelliertem Biogas - Prozessoptimierung*

Für die Prozessoptimierung wurde eine statistische Versuchsplanung vorgenommen. Nach Auswertung der Überblicksversuche wurden die Parametergrenzen eingegrenzt. Mit Hilfe der Software Design-Expert 7 wurde ein randomisierter Box-Behnken-Versuchsplan erstellt (**Tabelle 28**). Im Unterschied zu den Übersichtsversuchen wurde die Regelung der Reformertemperatur nicht über die Benutzer-Temperaturvorgabe (R91T\_N) vorgenommen, sondern es wurde die Reformermitteltemperatur (R91\_T\_SW) vorgegeben. Die Brennerregelung wurde so angepasst, dass sich ein stabiles Gleichgewicht einstellen konnte. Die Versuchseinstellungen wurden mindestens eine Stunde belassen, bevor die Messungen durchgeführt wurden. Die Gasanalysen erfolgten wieder in upstream-Richtung.

**Tabelle 28:** Teilfaktorieller Versuchsplan zur Prozessoptimierung

Versuch	CH <sub>4</sub> in %	Temperatur in °C	CH <sub>4</sub> in l/min	S/C
1	60	605	3,6	5,0
2	60	620	3,6	4,5
3	60	605	3,2	4,5
4	50	605	3,2	5,0
5	50	620	3,2	4,5
6	60	620	2,8	4,5
7	70	605	3,2	5,0
8	50	605	3,2	4,0
9	60	620	3,2	4,0
10	70	605	3,2	4,0
11	60	620	3,2	5,0
12	60	590	3,6	4,5
13	60	605	3,6	4,0
14	70	590	3,2	4,5
15	60	590	3,2	5,0
16	60	590	3,2	4,0
17	70	605	2,8	4,5
18	60	605	3,2	4,5
19	60	605	2,8	4,0
20	60	605	3,2	4,5
21	70	620	3,2	4,5
22	50	605	2,8	4,5
23	60	605	2,8	5,0
24	50	605	3,2	4,5
25	60	605	3,2	4,5
26	60	605	3,2	4,5
27	60	590	2,8	4,5
28	50	590	3,2	4,5
29	70	605	3,6	4,5

### *Reformierung von nativem Biogas*

Die Versuche mit nativem Biogas aus der Feststoffvergärung (vgl. 3.2.2) wurden mit den gleichen Regelparametern wie im teilfaktoriellen Versuchsplan zur Prozessoptimierung durchgeführt. Die Versuchsdurchführung entsprach ebenfalls den Versuchen zur Prozessoptimierung. Für den Dauerversuch wurde der Reformer mit modelliertem Biogas (70 % CH<sub>4</sub>) hochgefahren, so dass eine ausreichende Biogasmenge für einen 18-Stunden Betrieb vorhanden war.

**Tabelle 29:** Reformierungsversuche mit nativem Biogas

Versuch	CH <sub>4</sub> in %	Temperatur in °C	Prozessgas in l/min	S/C
1	56,1	590	5,5	5,0
2	52,3	605	5,4	5,0
3	58,4	620	5,4	5,0
4	58,4	590	5,4	5,0
5	57,2	590	5,9	5,0
6	57,2	620	5,9	5,0
7	57,0	590	5,4	5,0
8	57,0	590	5,4	4,0
9	58,0	605	5,9	5,0
10	58,0	605	5,9	4,5
11	58,0	605	5,9	4,0
12	58,0	590	5,9	4,0
13	54,4	600	5,5	5,0
14	55,1	590	5,5	5,0
15	55,1	590	5,5	5,5
16 <sup>1</sup>	54,6	600	5,2	5,0

<sup>1</sup> Langzeitversuch mit Messung nach Erreichen des Arbeitspunkts und Messung nach 16 h

### *Gekoppelter Betrieb von Reformier und Brennstoffzelle*

Der gekoppelte Betrieb von Reformier und Brennstoffzelle wurde sowohl mit modelliertem als auch mit nativem Biogas untersucht. Die Brennstoffzelle wurde beim Erreichen eines CO-freien Reformats zugeschaltet und mit stufenweise steigender Stromstärke auf den Betriebspunkt gefahren.

**Tabelle 30:** Versuche mit gekoppeltem Betrieb von Reformier und Brennstoffzelle

Versuch	CH <sub>4</sub> in %	Temperatur in °C	Prozessgas in l/min	S/C	Temperatur BZ in °C	Stromstärke BZ in A
1	60,0	600	4,7	5,0	62	70
2	60,0	600	4,7	5,0	65	80
3	54,4	600	5,5	5,0	67	60
4	55,1	590	5,5	5,5	62	60
5	57,2	590	5,5	5,5	65	70
6	54,6	600	5,2	5,0	65	70

### 3.2.2 Feed-Gase

Die Untersuchungen zur Dampfreformierung und zum gekoppelten Betrieb von Reformer und Brennstoffzelle erfolgten sowohl mit modelliertem als auch mit nativem Biogas, bzw. Reformat. Für die Gasmodellierung wurden technische Gase eingesetzt (**Tabelle 31**). Für die Gasbefeuchtung des Modellreformats wurde deionisiertes Wasser (DI-Wasser) verwendet.

**Tabelle 31:** Spezifikation der technische Gase und des DI-Wassers

Spezies	Spezifikation	Gebinde	Hersteller
Methan	2.5	50 l, 200 bar	airliquide
Kohlendioxid	Kohlensäure	40 l	airliquide
Stickstoff	3.0	50 l, 200 bar	airliquide
Wasserstoff	3.0	50 l, 300 bar	airliquide
DI-Wasser	< 5 $\mu$ S/cm	-	Eigene Anlage

Das in den Versuchen verwendete Biogas wurde aus einer Mischung von Maissilage (2,5 t), Pferdemist (1,5 t) und Gärrest (6,0 t) erzeugt. Die Substrate wurden von einem Biogasanlagenbetreiber (Biowork GmbH Phoebe) bereits vollständig gemischt zur Verfügung gestellt. Die Mischung wurde zur Selbsterwärmung einen Tag offen gelagert und dann mit einem Greifer in den institutseigenen Mietenfermenter (SCHULZE 2004) eingebracht und gasdicht abgedeckt (**Abbildung 37-Abbildung 40**).



**Abbildung 37:** Substratmischung bei Anlieferung

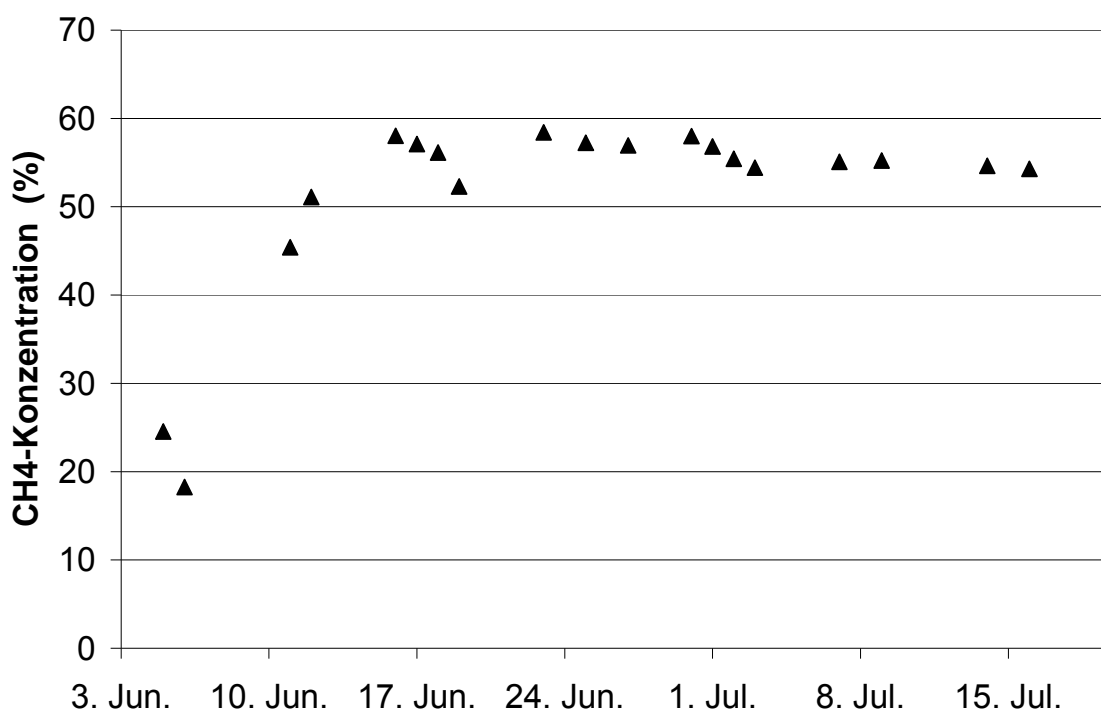


**Abbildung 38:** Mietenfermenter unbefüllt

**Abbildung 39:** Mietenfermenter befüllt**Abbildung 40:** Mietenfermenter abgedeckt

Zusätzlich wurde die Anlage noch mit einer Wärmeisolation aus Glaswolleplatten und einer Wetterschutzfolie versehen. Die Beheizung des Fermenters erfolgte über Warmwasser, das durch die in der Bodenplatte verlegten Heizungsrohre strömte. Die Haufentemperatur wurde organoleptisch überwacht und lag im Bereich von etwa 35 - 45 °C. Das entstehende Biogas wurde über eine Öffnung in der Bodenplatte durch PE-Rohre aus dem Behälter geleitet und durch einen Schlangenkühler, der in einen Kühltisch montiert ist, auskondensiert. Anschließend wurde das Gas durch eine 200 m lange Erdleitung einem Folienspeicher (12 m<sup>3</sup>) am Brennstoffzellenlabor zugeführt. Die Erdleitung dient gleichzeitig als Kühlstrecke und ist mit Kondensatabscheidern ausgerüstet.

Die Abdichtung der Anlage wurde nach drei Tagen aufgrund von Undichtigkeiten erneuert. Danach baute die Anlage einen Druck von 2 mbar auf, der sich als zu gering für den Gastransport durch die Erdleitung zum Folienspeicher erwies. Durch den Einsatz einer Membranpumpe (1,7 m<sup>3</sup>/h Förderleistung) konnte das Biogas in den Speicher geleitet werden, allerdings verringerte sich durch den höheren Gasvolumenstrom die Kühlleistung, so dass die Taupunkttemperatur im Folienspeicher bei etwa 10 - 15 °C lag. Die Zahl der 15-minütigen Pumpintervalle wurde mit einer Zeitschaltuhr bedarfsorientiert eingestellt. In dem kommunizierendem System von Fermenter und Gasspeicher stellte sich ein permanenter Überdruck von 3 - 5 mbar ein, der ausreichend war um einen Lufteintrag in den Fermenter zu verhindern. Die Gasproduktion wurde über einen Zeitraum von 7 Wochen für die Reformerspeisung genutzt. Das Biogas war sauerstoff- und stickstofffrei.



**Abbildung 41:** Zeitlicher Verlauf der Methankonzentration des nativen Biogases

Die Schwefelwasserstoffkonzentration wurde mit dem GC-MS System bestimmt, allerdings erfolgten die Messungen zu einem Zeitpunkt an dem das MS/WLD Signalverhältnis sich schon deutlich verringert hatte, so dass die Messwerte im Bereich von 12 - 53 ppm nur geringe Aussagekraft besitzen. Realistischer ist die Annahme von etwa 100 - 150 ppm H<sub>2</sub>S im Biogas (vgl. Abschnitt 3.1.8). Die Methankonzentration (**Abbildung 41**) wurde mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen, der von dem Gerätedefekt nicht betroffen war.

### 3.2.3 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage ist im Brennstofflabor des ATB aufgebaut und umfasst die Gasversorgung, den Reformier, die Brennstoffzelle und zwei Gasanalysensysteme (**Abbildung 42**).



Abbildung 42: Versuchsanlage

Die Gasversorgung ist so gestaltet, dass sowohl die Brennstoffzelle als auch der Reformer wahlweise mit modellierten oder nativen Feed-Gasen beaufschlagt werden. Die Verschaltung der Gaswege und Versuchsgeräte zeigt **Abbildung 43**.

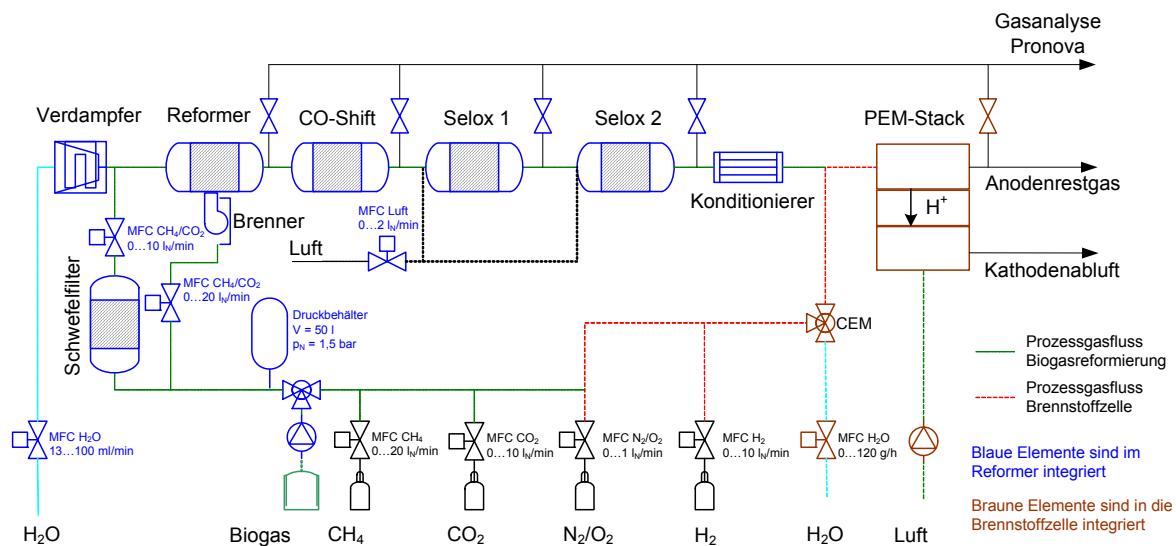


Abbildung 43: Fließbild Versuchstand und Medienversorgung

Die Modellgase wurden aus den Reingasen gemischt, indem diese über Massenflussregler (**Tabelle 32**) dosiert und anschließend zusammengeführt wurden. Das Gemisch wurde dem Versuchsstand durch Gasschläuche (PTFE 4/6 mm) zugeleitet. Modelliertes Reformat wurde mit deionisiertem Wasser in Verdampfer-Mischer-Einheiten auf eine definierte Temperatur und Feuchte eingestellt. Modelliertes Biogas wurde dem Reformier trocken appliziert.

**Tabelle 32:** Spezifikation der Massenflussregler und der Verdampfer-Mischer-Einheit

Gerät	Ort	Medium	Regelbereich	Genauigkeit	Hersteller
GSC-C9TA-BB12	MV	CH <sub>4</sub>	0,2 - 20 nl/min	+/- (0,3% EW + 0,5% IW)	HTK
F-201C-FAB-33-Z	MV	CO <sub>2</sub>	0,2 - 10 nl/min	+/- (0,2% EW + 0,8% IW)	Bronkhorst
GSC-B9TA-BB24	MV	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	0,01 - 1 nl/min	+/- (0,3% EW + 0,5% IW)	HTK
F-201C-FAB-33-V	MV	H <sub>2</sub>	0,2 - 10 nl/min	+/- (0,2% EW + 0,8% IW)	Bronkhorst
Typ 8711	RE	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> Prozess	0,02 - 20 nl/min	+/- 2% EW <sup>2)</sup>	Bürkert
Typ 8701	RE	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> Brenner	0,02 - 20 nl/min	+/- 2% EW <sup>2)</sup>	Bürkert
Typ 8701		Luft	0,02 - 2 nl/min	+/- (0,3% EW + 0,8% IW)	Bürkert
101-3-D-N-A2-NIST	RE	H <sub>2</sub> O	13-100 ml/min	+/- 3% EW	McMillan
L23-AAB-33-0	BZ	H <sub>2</sub> O	2,4 - 120 g/h	+/- 1% EW	Bronkhorst
W-202A-333-P <sup>1)</sup>	BZ	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	0,2 - 10 nl/min, 100% rH	k.A.	Bronkhorst

<sup>1)</sup> Verdampfer-Mischer-Einheit <sup>2)</sup> abhängig vom Gemisch

MV: Medienversorgung RE: Reformier BZ: Brennstoffzelle EW: Endwert IW: Istwert

Gasproben werden dem Reformier am Ausgang der jeweiligen Prozessstufe entnommen. Zusätzlich ist am Anodenausgang der Brennstoffzelle ein Probenport vorhanden. Die Gaszusammensetzung (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO) wurde mit einem Pronova Gasanalysator online erfasst. Die Analyse der Biogaszusammensetzung (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) erfolgte durch die offline-Analyse von Gasproben, die am Ausgang der Biogasanlage gezogen werden. Für diese Messungen kam der WLD-Detektor des GC-MS Systems zum Einsatz.

Die Datenerfassung und Bedienung des Versuchsstandes erfolgte durch einen Mess-PC mit der Software s&r Fuel Cell. Die Messsignale des Pronova Gasanalysators liegen an der SPS der Brennstoffzelle an und sind so über s&r Fuel Cell zugänglich.



### 3.2.4 Spezifikation des Versuchsreformers

Der Versuchsreformer wurde von der Firma Riesaer Brennstoffzellentechnik (RBZ) gefertigt. Er ist als stand-alone Anlage konzipiert und verfügt über eine eigene speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) mit PC-Schnittstelle, die aber auch im gekoppelten Betrieb über die SPS der Brennstoffzellen angesprochen werden kann.

Der Versuchsreformer baut auf dem in den inhouse Brennstoffzellenanlagen (vgl. Abschnitt 2.3.2) verwendeten Design auf und ist weitgehend aus den gleichen Materialien gefertigt. Der Reformer wurde nach den Spezifikationen des ATB gefertigt, wobei einige Parameter nicht wie ursprünglich geplant realisiert werden konnten, sondern in enger Abstimmung zwischen ATB und RBZ verändert wurden (**Tabelle 33**).

**Tabelle 33:** Reformerspezifikation mit Vergleich zwischen geplanter und realisierter Anlage

Parameter	Spezifikation Planung	Spezifikation Reformer	Begründung
Feed-Gas	Biogas und Modellgas mit 45-75 % CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> und O <sub>2</sub>	Biogas und Modellgas mit 45-75 % CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> und O <sub>2</sub>	Brennerzündung erfordert 50 % CH <sub>4</sub>
Max. H <sub>2</sub> -Leistung	1,5 - 2,0 kW	2,0 - 2,5 kW	Design nicht kleiner skalierbar
Modulationsbereich	20 - 100 %	75 - 100 %	wie oben
Eingangsdruck	Modellgas 1,5 - 3 bar Biogas < 5 mbar	Modellgas 1,5 - 3 bar Biogas < 5 mbar	
Prozessstufen	Entschwefelung Reformierung Shift Selox	Entschwefelung Reformierung Shift Selox (zweistufig)	
Betriebsdruck	0,4 - 1 bar Überdruck	0,8 - 1,8 bar Überdruck	k.A.
Reformertemp.	620 - 870 °C; regelbar	570 - 660 °C; regelbar	Prozessdesign
Shifttemperatur	regelbar	270 - 330 °C; nicht regelbar	Design und Kosten
Seloxtemperatur	regelbar	100 - 200 °C; regelbar	
S/C-Verhältnis	1,8 - 4,5; regelbar	mind. 3,0; regelbar	Verkokungsgefahr
Seloxluft	0 - 2 nl/min; regelbar	0 - 5 nl/min; regelbar	
Reformattemp.	regelbar	regelbar	
Messgrößen	Prozesstemperaturen Prozessvolumenstrom Reformerdruck Wassermassenstrom Brennervolumenstrom	Prozesstemperaturen Prozessvolumenstrom Reformerdruck Wassermassenstrom Brennervolumenstrom	
Gasprobenports	nach Schwefelfilter nach Reformer nach Shift nach Selox	nach Schwefelfilter nach Reformer nach Shift nach Selox 1 nach Selox 2	zweistufige Selox erforderlich
Kopplung Brennstoffzelle	Integration mit BZ-Regelung Anodenabgasrückführung	Integration mit BZ-SPS; keine Nutzung des Anodenabgases	fehlende Auslegungsg Grundlagen

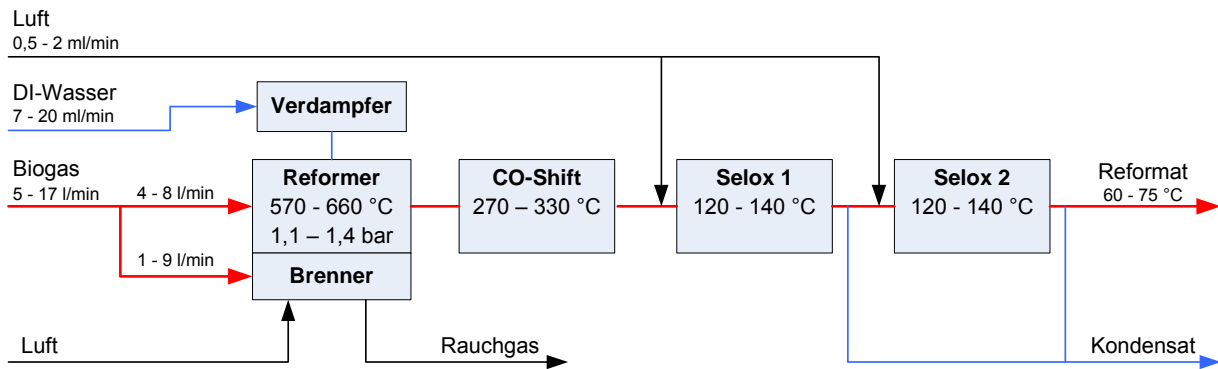
Die Auslegung der Anlage erfolgte auf die kleinst möglichen, thermisch zu stabilisierenden Gasflüsse. Der minimal notwendige Prozessgasvolumenstrom ist dabei durch die Reaktorgeometrien und das Wärmeübergangsverhalten vorgegeben. Im Verhältnis zur bereits am ATB vorhandenen Brennstoffzelle ist der Reformier deshalb etwas überdimensioniert. Ein großer Leistungsmodulationsbereich ist nicht erforderlich. Der Reformier ist auf eine Wasserstoffleistung von 1,7 - 2,5 kW bei einem kohlenmonoxidfreien Reformat ausgelegt.

Das Prozessdesign (**Abbildung 44**) sieht eine Reformierung des entschwefelten Feed-Gases mit relativ niedrigen Temperaturen bei einem hohen S/C-Verhältnis vor. Die Wärmezufuhr erfolgt durch die Verbrennung eines Feed-Gas Teilstroms. In dem einstufigen Wassergas-Shift-Reaktor (CO-Shift) wird der größte Teil des während der Reformierung gebildeten Kohlenmonoxids mit dem Wasserdampfüberschuss zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Für die zweistufige selektive Oxidation (Selox) wird Umgebungsluft eingeblasen, um das verblieben Kohlenmonoxid zu oxidieren. Alle Reaktionsbehälter sind als Festbettreaktoren ausgeführt (**Tabelle 34**). Ebenfalls in den Reformier integriert ist eine Reformatkonditionierung, die das Reformat auf die von der Brennstoffzelle geforderte Temperatur und Feuchtigkeit einstellt. Das dabei entstehende Kondensat wird abgeleitet.

**Tabelle 34:** Reaktor- und Katalysatorvolumina

Reaktor	Hohlraumvolumen	Katalysatorvolumen	Hohlraumanteil
Reformierung	1150 ml	700 ml	0,39
CO-Shift und Selox	1200 ml	1000 ml	0,17

Das Feed-Gas muss einen Methananteil von mindestens 50 % aufweisen, um einen stabilen Brennerbetrieb zu gewährleisten. Während natives Biogas drucklos anliegen kann, ist für das Modellgas ein Vordruck von 2 - 3 bar erforderlich. Neben den Feed-Gasen muss auch DI-Wasser mit einer Leitfähigkeit < 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und einem Druck von 2 - 3,5 bar bereitgestellt werden. Die benötigte Verbrennungsluft (maximal 15  $\text{m}^3/\text{h}$ ) wird der Umgebung entnommen und mit einem integrierten Gebläse dem Brenner zugeführt. Die Rauchgase werden mit einer Abgastemperatur von maximal 230 °C über einen 80 mm Rohr abgeleitet. Der Elektroanschluss ist einphasig (230 V AC, 50 Hz, 16A Absicherung).

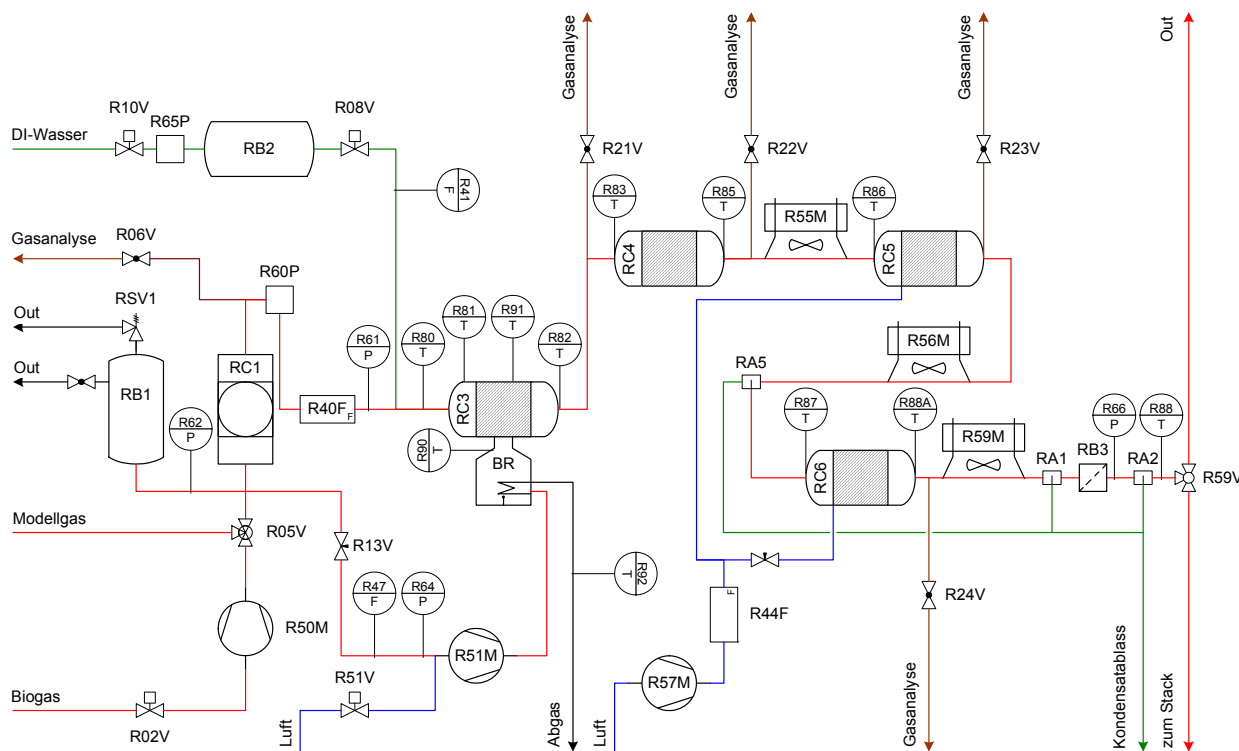


**Abbildung 44:** Verfahrensfliessbild Versuchsreformers

### 3.2.5 Betrieb des Versuchsreformers

Der Reformer ist für einen automatischen Betrieb ausgelegt und beinhaltet alle notwendigen peripheren Komponenten (**Abbildung 45**). Die Steuerung erfolgt autonom über eine SAIA Burgess SPS. Das PC-Programm s&r Fuel Cell bietet einen Zugriff auf die SPS Datenpunkte. Damit können Prozessparameter verändert und eine Protokollierung vorgenommen werden. Das Messintervall beträgt bei allen Versuchen 10 Sekunden.

Der Reformer ermöglicht die wahlweise Speisung mit Modellgas oder nativem Biogas. Die Mischung der Modellgase erfolgt über die Ansteuerung der extern platzierten Massflussregler (MFC) für  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , die in **Abbildung 45** nicht mit aufgenommen wurden. Die Umschaltung zwischen den Gasarten erfolgt über das Bedienfeld an der Reformerfront (**Abbildung 48**). Mit dem Wahlschalter wird das Magnetventil R05V betätigt. Während das Modellgas direkt an diesem Ventil anliegt, wird das native Biogas über das Magnetventil R02V dem Membrankompressor R50M zugeführt und auf einen Druck von 2,0 - 2,5 bar verdichtet (**Abbildung 47**). Die Gaszusammensetzung wird über s&r Fuel Cell eingegeben und die Brennerluftzufuhr über einen Drehhebel auf die Gasmischung eingestellt (**Abbildung 48**).



**Behälter**

- RA1 Kondensatabscheider 1
- RA2 Kondensatabscheider 2
- RA3 Kondensatabscheider 3
- RB1 Druckbehälter 50 l
- RB2 DI-Wasserfilter
- RB3 Feinstaubabscheider
- RC1 Entschwefelungsreaktor
- RC3 Reformierungsreaktor
- RC4 CO-Shiftreaktor
- RC5 Seloxreaktor 1
- RC6 Seloxreaktor 2

**Aktoren**

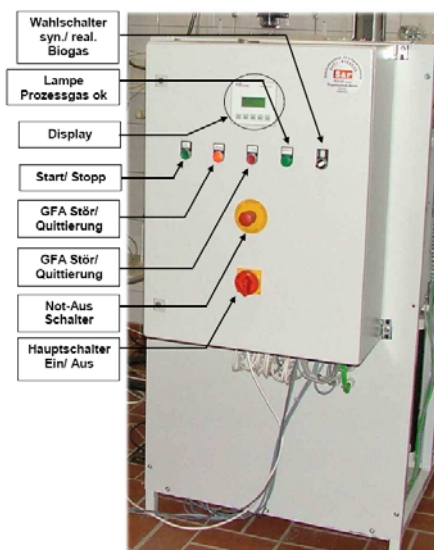
- R02V Einlassventil Biogas
- R05V 3-Wege-Ventil Feedgas
- R06V Gasprobebahn Feed
- R08V Stellventil DI-Wasser
- R10V Einlassventil DI-Wasser
- R13V Stellventil Brennergas
- R21V Gasprobebahn Reformier
- R22V Gasprobebahn Shift
- R23V Gasprobebahn Selox 1
- R24V Gasprobebahn Selox 2
- R40F MFC Prozessgas
- R44F MFC Seloxluft
- R50M Biogas-Kompressor
- R51M Brenner-Gebläse
- R51V Stellventil Brennerluft
- R55M Luftkühler Shiftausgang
- R56M Luftkühler Selox
- R57M Seloxluft-Kompressor
- R59M Luftkühler Reformat
- R59V 3-Wege-Ventil Reformat
- R60P Druckschalter Prozessgas
- R65P Druckschalter DI-Wasser
- RSV1 Überdruckventil Druckbehälter

**Sensoren**

- R41F Durchflussmesser DI-Wasser
- R47F Durchflussmesser Brennergas
- R61P Druckaufnehmer Prozessgas
- R62P Druckaufnehmer Feedgas
- R64P Druckaufnehmer Brennergas
- R66P Druckaufnehmer Reformat
- R80T Temperaturfühler Verdampfer aus
- R81T Temperaturfühler Reformier ein
- R82T Temperaturfühler Reformier aus
- R83T Temperaturfühler Shift ein
- R85T Temperaturfühler Shift aus
- R86T Temperaturfühler Selox 1 ein
- R87T Temperaturfühler Selox 2 ein
- R88T Temperaturfühler Reformat
- R88AT Temperaturfühler Selox 2 aus
- R90T Temperaturfühler Brennerwand
- R91T Temperaturfühler Reformiermitte
- R92T Temperaturfühler Abgas

**Abbildung 45:** RI-Fließbild des Reformers ohne Darstellung der Wärmeübertrager

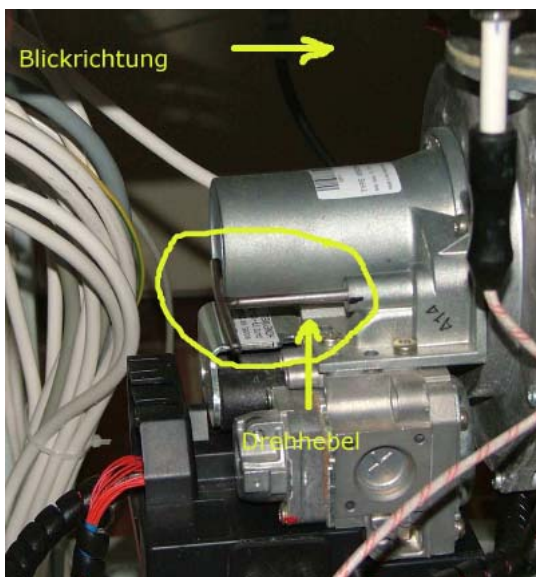
Der Reformier wird über den Start/Stop Taster am Bedienfeld gestartet. Das Feed-Gas speist den Druckbehälter RB1 (**Abbildung 49**), der einen Arbeitsdruck von 0,8 - 1,8 bar aufweisen muss. Nach Erreichen des notwendigen Fülldrucks im Vorratsbehälter startet der Brenner, um den Reformierreaktor zu erwärmen. Die Reformiertemperatur wird geregelt über das Gebläse R51M (**Abbildung 50**). Die Sollwerttemperatur des Reformiers wird über eine Rampe mit einer Steigung von 25 K/min angefahren.



**Abbildung 46:** Frontansicht des Reformers



**Abbildung 47:** Gaseinlassventile und Kompressor



**Abbildung 48:** Luftpfehlung Brenner



**Abbildung 49:** Seitenansicht des Reformers

Nach dem Brennerstart erfolgt die Aufheizung des Reformierreaktors. Reformer und Abgas müssen eine bestimmte Temperatur ( $R91T \geq 600^{\circ}\text{C}$  und  $R92T \geq 160^{\circ}\text{C}$ ) erreicht haben, bevor der Reformierungsprozess startet. Nach Erreichen dieser Werte, wird mit der Prozesswasserdosierung begonnen. Das Ventil R10\_V wird geöffnet. Über den Durchflussmesser R41F und das Ventil R08V wird das Prozesswasser geregelt (**Abbildung 51**). Die Prozesswassermenge wird in Abhängigkeit vom S/C-Verhältnis und dem Methananteil im Biogas ermittelt. Die Dosierung des Biogases beginnt 2 min nach der Prozesswasserdosierung. Der Reformer ist für die Aufheizphase auf ein S/C-Verhältnis von anfänglich 3,5 und dann 5,0 eingestellt. Über den MFC R40F wird das Biogas dosiert und zugeleitet. Der MFC ist für ein Gasgemisch aus 60 %  $\text{CH}_4$  und 40 %  $\text{CO}_2$  kalibriert. Andere Gasgemischungen werden intern über einen Korrekturfaktor bereinigt. Der Reformer startet den Aufheiz-

prozess mit dem minimal möglichen Biogasstrom. Der Wert variiert in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung. Nach 2 min wird der Volumenstrom über eine Rampensteigerung erhöht.

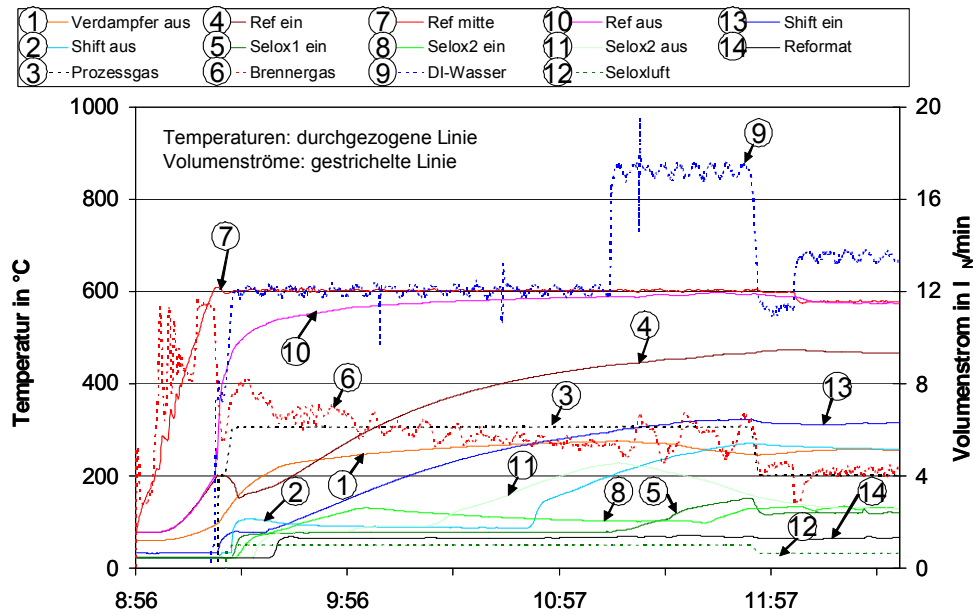


**Abbildung 50:** Gasfeuerungsautomat und Brennergebläse



**Abbildung 51:** Prozesswasserdosierung

Zeitgleich mit der Reformierung starten auch die weiteren Prozessstufen. Um ein kohlenmonoxidfreies Gas bereitzustellen zu können, muss die Shiftreaktion bei einer Temperatur von  $R83T > 260^{\circ}\text{C}$  ablaufen und der Serox-Katalysator muss mehr als  $110^{\circ}\text{C}$  erreichen. Die Anlage überwacht obere und untere Temperaturgrenzen, in denen die Reaktionen in den einzelnen Reaktoren innerhalb der Spezifikationen ablaufen. Nach Abschluss des Aufheizprozesses fährt der Reformer automatisch auf den minimal möglichen Biogasvolumenstrom, und die Prozessgasfreigabe wird erteilt. Der Aufheizprozess bis zur Prozessgasfreigabe dauert je nach Feed-Gas Zusammensetzung drei bis vier Stunden (**Abbildung 52**).



**Abbildung 52:** Verlauf der Prozesstemperaturen und Volumenströme während der Aufheizphase

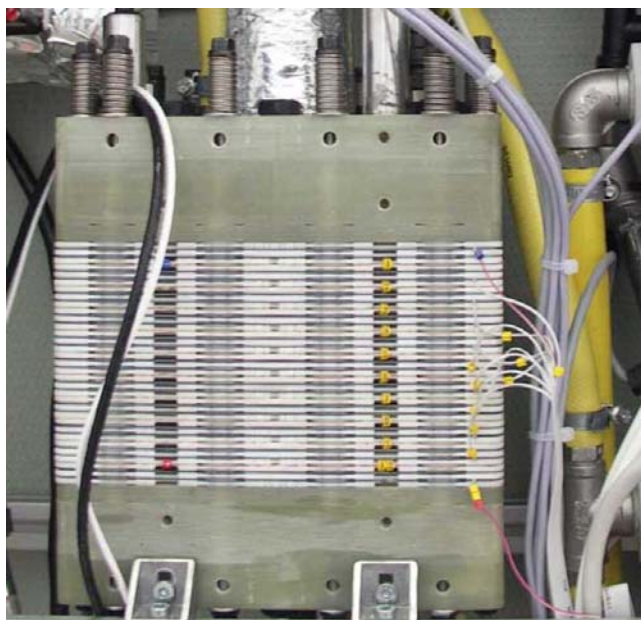
### 3.2.6 Spezifikation und Betrieb der PEM-Brennstoffzellenanlage

Die PEM-Brennstoffzellenanlage (**Tabelle 35**) wurde von der Firma Schalt- und Regeltechnik (jetzt inhouse engineering GmbH) gefertigt und ist seit 2004 am ATB in Betrieb. Die Anlage kann mit modelliertem oder nativem Reformat betrieben werden. Die Einstellung der Modellgasmischung ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) und deren Konditionierung erfolgt über die SAIA Burgess SPS der Anlage und ist dem Benutzer über die PC-Software s&r Fuel Cell zugänglich.

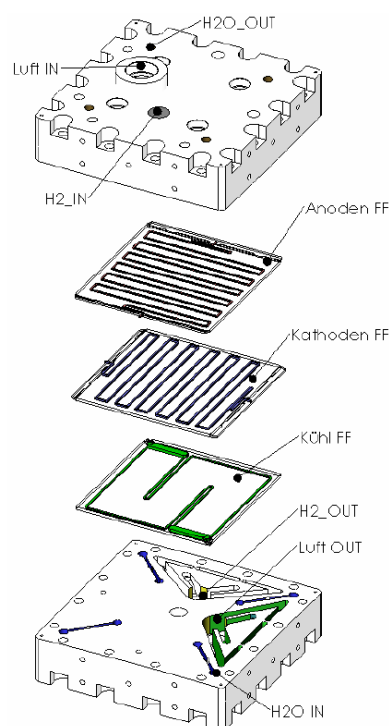
**Tabelle 35:** Spezifikation der PEM-Brennstoffzellenanlage

Parameter	Spezifikation	Bemerkung
Feed-Gas	Modellgas mit 40 - 80 % $H_2$ Reformat aus Dampfreformierung	Gase mit mindestens 80 % rH
Elektrische Leistung	500 W	
Zahl der Zellen	10	
Aktive Zellfläche	194,8 $cm^2$	
Eingangsdruck	30 - 300 mbar	
Arbeitstemperatur	60 - 75 °C	geringere Temperaturen möglich
Kathodenstöchiometrie	2,5	höhere Stöchiometrie möglich
Anodenstöchiometrie	1,2 - 1,4	höhere Stöchiometrie möglich

Für das hier berichtete Forschungsprojekt wurde der Brennstoffzellenstack um vier Zellen aufgestockt. Im jetzigen Ausbaurzustand besteht der Brennstoffzellenstack aus 10 Zellen (**Abbildung 53**) und ist auf eine elektrische Leistung von 500 W ausgelegt.



**Abbildung 53:** PEM-Stack mit Einzelzellspannungsmessung

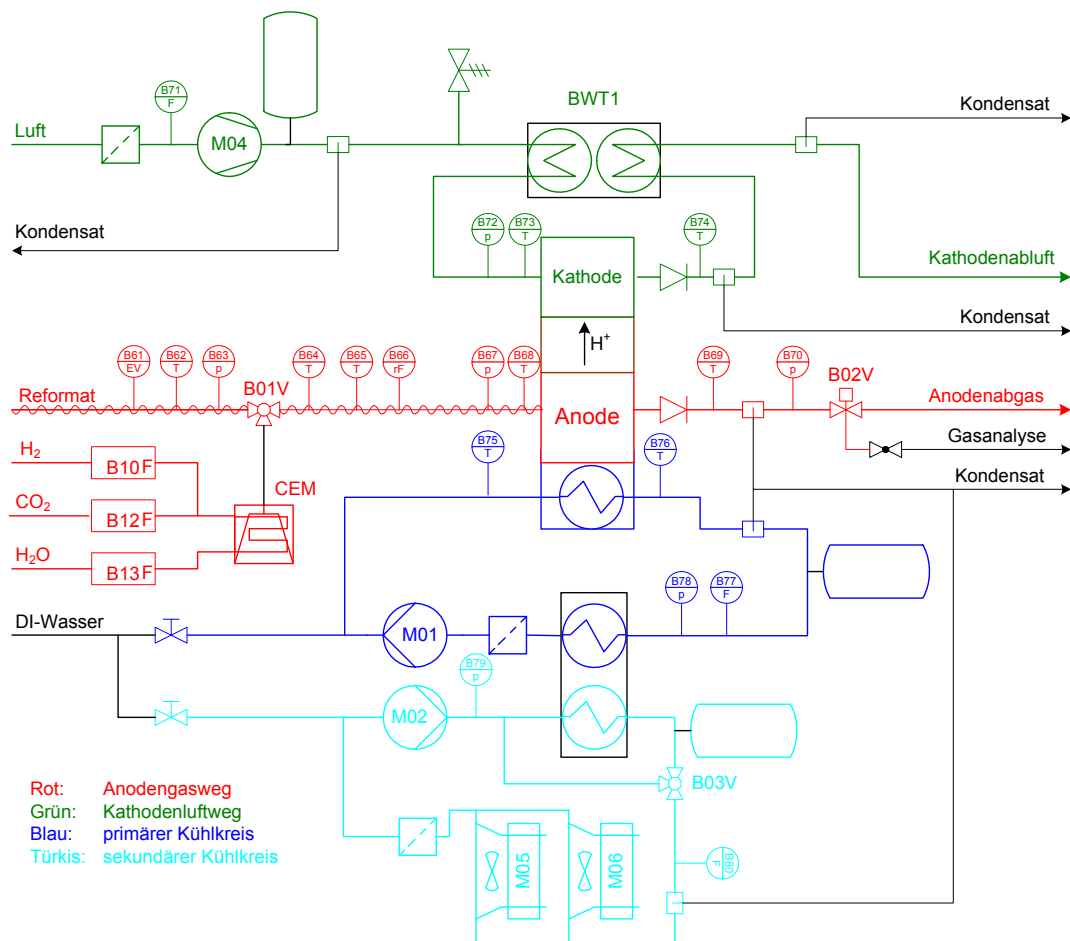


**Abbildung 54:** Schematischer Aufbau des Brennstoffzellenstacks

Obwohl erst wenige hundert Betriebsstunden erreicht wurden, weisen die sechs bereits länger genutzten Zellen eine verminderte Leistungsfähigkeit auf. Die Gründe für diese Degradation liegen in den häufigen Start-Stopp-Zyklen mit langen Stillstandsphasen, die zu einer teilweisen Austrocknung der Membran geführt haben. Verstärkend kommen Versuche mit ungünstigen Betriebsparametern hinzu. Besonders die äußeren Zellen reagieren empfindlich auf schnelle Temperaturwechsel. Eine der neu eingesetzten Zellen zeigte nach kurzer Zeit ebenfalls eine starke Degradation und wurde getauscht. Hier war eine Vorschädigung der MEA ursächlich. Die Zellen 8 und 9 des Stacks sind deutlich leistungsfähiger als die anderen Zellen (**Abbildung 56**).

Der Brennstoffzellenstack basiert auf Umicore MEAs mit einer aktiven Zellfläche von  $195 \text{ cm}^2$ . Auf die Kathodenseite sind Platinkatalysatoren aufgetragen während der anodenseitige Katalysator aus einer Platin-Ruthenium-Mischung besteht. Die Reaktionsgase werden im Kreuzstrom durch die flow fields der Bipolar-Halbplatten aus Kunststoff geleitet. Zwischen den Bipolar befinden sich Kühlkanäle (**Abbildung 54**), in denen deionisiertes Wasser zirkuliert. Die Wärme wird auf einen sekundären Kühlkreis übertragen und durch Luftkühler abgeführt (**Abbildung 55**).





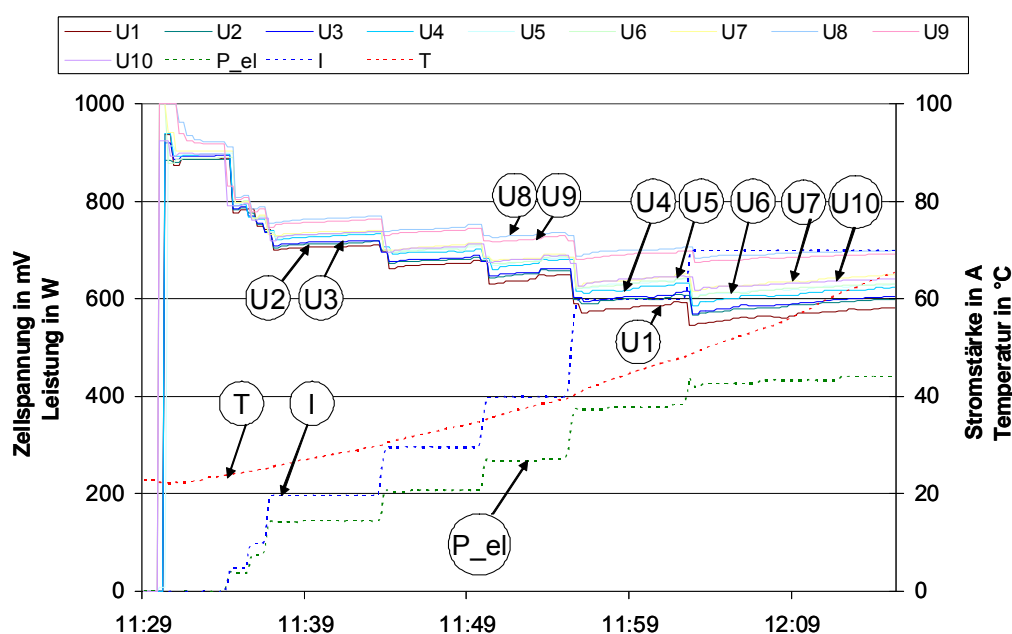
**Abbildung 55:** RI-Fließbild des Brennstoffzellenmoduls

Die Kathodenseite der Brennstoffzelle wird mit Außenluft versorgt, die durch einen Kompressor angesogen und auf 100 - 300 mbar verdichtet wird. Bevor die Luft zum Stack gelangt, wird sie durch einen Nafion-Membranbefeuchter (Ansyco Perma Pure FC 300-10) geschickt, der die gesättigte Kathodenabluft nutzt, um die Zuluft zu erwärmen und zu befeuchten. Die Taupunkttemperatur der Zuluft wird so auf etwa 4 K unterhalb der Stack-Betriebstemperatur erhöht.

Die Gaswege sind mit Sensoren für Druck, Durchfluss und Temperatur ausgerüstet. Anodenseitig ist auch ein Taupunktfühler (Vaisala HMT 330) installiert, der die Ermittlung der relativen Feuchte des Eingangsgases gestattet. Im primären Kühlkreis werden Druck, Durchfluss und die Ein- und Ausgangstemperatur über dem Stack gemessen. Über die PC-Software s&r Fuel Cell werden alle gemessene Größen angezeigt und protokolliert. Das Messintervall beträgt 10 Sekunden. Die Software ermöglicht auch den Zugriff auf die SPS und damit die Einstellung von Anodeneingangstemperatur, Anodeneingangsdruck, Anodenstöchiometrie, Kathodenstöchiometrie und der Arbeitstemperatur. Im Betrieb mit Modellreformat kann auch die Gaszusammensetzung und Taupunkttemperatur vorgegeben werden. Die Leistungsreglung erfolgt durch die Vorgabe der Stromstärke, die von ei-

ner elektronischen Last (Hivolt PL 906) umgesetzt wird. Die Zellen sind mit einer Einzelzellspannungsmessung versehen (s&r EZM-48Z-24).

Die Brennstoffzelle wird durch die manuelle Betätigung des Gasart-Wahlschalters am Frontpanel zwischen Reformat- und Modellgasspeisung umgeschaltet. Durch Drücken des Start/Stop Tasters startet der Betrieb. Nach einem Selbst-Check der Anlage erfolgt eine Lastfreigabe, wenn alle Gasströme anliegen, die Zellspannungen über 500 mV liegen und ein ausreichender Kühlwasserdruck vorhanden ist. Die Lastvorgabe wird dann über die PC-Software in mehreren Schritten auf 60 A gesteigert. Die Brennstoffzelle erwärmt sich dabei durch die Reaktionswärme. Nach etwa 40 min ist die für die meisten Versuche notwendige Betriebstemperatur von  $> 60\text{ °C}$  erreicht (**Abbildung 56**).



**Abbildung 56:** Verlauf von Zellspannung, Leistung und Temperatur beim Hochfahren der Brennstoffzelle durch stufenweise Steigerung der Stromstärke

### 3.2.7 Pronova Gasanalysator

Die online-Analyse der Prozessgase erfolgt mit dem Gasanalysator der Firma Pronova. Die Gase werden von den jeweiligen Messstellen durch Kunststoffschläuche (PTFE, 4/6 mm) über einen Kühlfinger und Druckminderer zum Probeneingang des Analysators geführt. Der Analysator verfügt über eine Messgasaufbereitung (MGK 744) mit Membranpumpe und Peltiergaskühler, der einen Taupunkttemperatur von  $5\text{ °C}$  erzielt. Anschließend werden die Gase durch die einzelnen Messzellen geleitet. Der Analysator ist mit zwei Messgaseingängen ausgestattet, die über das Frontpanel umgeschaltet werden. Zusätzlich ist ein Nullgas-Eingang für die Nullpunktkalibrierung vorhanden, der mit Stickstoff beaufschlagt wird.

Die Nullpunktkalibrierung wird zu Beginn eines jeden Versuchstages durchgeführt. Der obere Kalibrierpunkt wurde durch die Applikation von Prüfgasen vor Beginn der Messungen festgelegt und nach Abschluss des Versuchsprogramms kontrolliert (**Tabelle 36**).

**Tabelle 36:** Spezifikation der Messzellen des Pronova Gasanalysators

Sensor	Gas	Messprinzip	Messbereich	Linearität	Kalibrierpunkt
Siemens Ultramat 23	CO <sub>2</sub>	IR	0 - 40 %	< 2% EW	30 % CO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>
Siemens Ultramat 23	CO	IR	0,1 - 100 ppm	< 2% EW	100 ppm CO <sup>2)</sup>
Pronova MGA101	CO	IR	0 - 10 %	< 2% EW	5 % CO <sup>3)</sup>
Pronova MGA10	CH <sub>4</sub>	IR	0 - 100 %	< 2% EW	5 % CH <sub>4</sub> <sup>1)</sup>
Pronova MGA22	H <sub>2</sub>	WLD	0 - 100 %	< 2% EW	65° H <sub>2</sub> <sup>1),4)</sup>

<sup>1)</sup> Airliquide Crystal Gas (64,8 % H<sub>2</sub>, 30,2 % CO<sub>2</sub>, 5 % CH<sub>4</sub>)

<sup>2)</sup> Airliquide Crystal Gas (100 ppm CO, Rest N<sub>2</sub>)

<sup>3)</sup> Airliquide Crystal Gas (5 % CO, 75 % N<sub>2</sub>, diverse Schwefelverbindungen im ppm-Bereich)

<sup>4)</sup> Airliquide Crystal Gas (70 % H<sub>2</sub> 30 % CO<sub>2</sub>)

IR: Infrarot-Spektroskopie WLD: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Die CO-Messzellen weisen eine geringe Querempfindlichkeit auf CO<sub>2</sub> auf, die für den ppm-Messbereich von Bedeutung sind. Der Siemens Ultramat 23 verfügt über eine interne Kompensation. Die Wasserstoffmessung ist auf ein H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemisch ausgelegt und ist querempfindlich gegenüber allen anderen Gasarten. Der Einfluss von CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> ist dabei gegenläufig. Der Messwert wird mit folgender experimentell ermittelten Formel korrigiert:

$$x_{H_2} = x_{H_2, mess} + 0,2 \cdot x_{CO_2} - 0,2 \cdot x_{CH_4} \quad (\text{Gl. 8})$$

Die Linearität der Messzellen wurde durch die Beaufschlagung mit definierten Gasmischungen (MFC-dosiert) überprüft. Die von den Herstellern genannte Linearität wurde deutlich überschritten, lag jedoch im Bereich von 80 - 100 % der oberen Kalibrierpunkte unter 2 %. Die Kalibrierpunkte wurden dementsprechend in den Bereich der erwarteten Gaszusammensetzung gelegt.

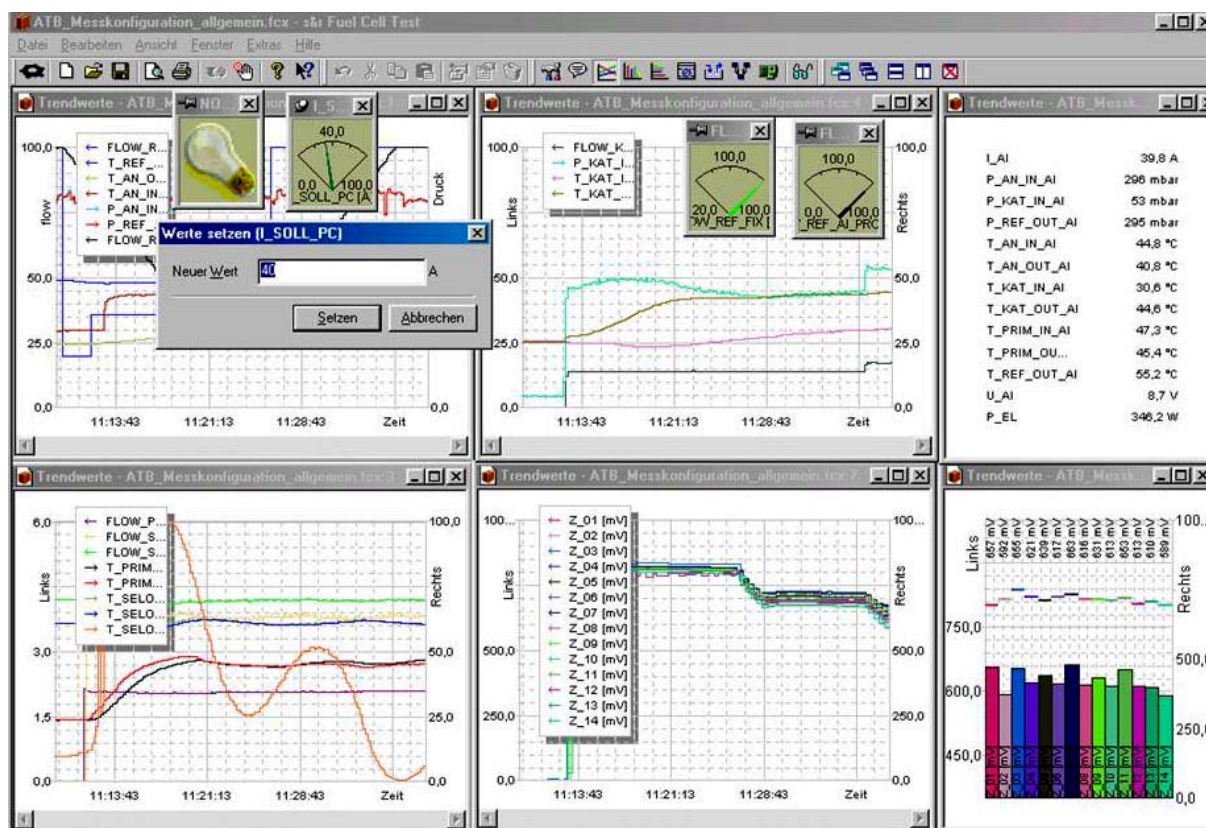
Die Messwerte des Gasanalysators werden über eine Anzeige ausgegeben und zusätzlich als Spannungssignal an die SPS der Brennstoffzelle übergeben.

### 3.2.8 Berechnung von Kenngrößen und Bilanzierung

#### Datenauswertung

Die Prozessdaten und Gasanalysemesswerte werden durch die Software s&r Fuel Cell mit einem Messintervall von 10 Sekunden abgefragt und protokolliert. Die Software läuft dabei

in zwei Instanzen, die mit den speicherprogrammierbaren Steuerungen von jeweils Reformer oder Brennstoffzelle kommunizieren. Die für die Brennstoffzelle zuständige Instanz verarbeitet außer den internen Prozessdaten der Brennstoffzelle auch noch den CO-Messwert im Prozentbereich, der durch den Pronova Gasanalysator ausgegeben wird. Alle anderen Pronova Messwerte sind über die Reformer-Instanz der Software zugänglich.



**Abbildung 57:** Software s&r Fuel Cell zur Steuerung und Messwernerfassung von Reformer und Brennstoffzelle

Der einzige Messwert, der nicht durch die Software erfasst wird, ist die eingespeiste Biogasmenge, die mit der Ritter Gasuhr bestimmt wird. Die Anzeige der Gasuhr wird an den Versuchstagen mit Biogasspeisung jeweils vor und nach der Halteperiode der vermessenen Versuchseinstellung abgelesen. Aus der in dieser Periode erfassten Biogasmenge wird der Biogasvolumenstrom als gemittelter Wert errechnet.

Alle Datenprotokolle werden in die Software MS Excel importiert und dort aufbereitet. Aus den Messwerten einer Versuchseinstellung werden die Mittelwerte der jeweiligen Messgrößen bestimmt und zur Bilanzierung und Berechnung der Kenngrößen herangezogen. Die gemessenen und berechneten Daten werden in Tabellen aggregiert und für weitergehende Auswertungsschritte zur Verfügung gestellt, die mit MS Excel, SAS 9.1 und Design Expert 7.1 vorgenommen werden.

### Wesentliche Kenngrößen der Reformierung und des Gesamtsystems

Im Folgenden werden die wesentlichen Kenngrößen der Reformierung und des Reformier-Brennstoffzellen-Systems definiert und ihre Berechnung aus den Messwerten beschrieben (**Tabelle 37**).

**Tabelle 37:** Kenngrößen der Teilprozesse und des Gesamtsystems

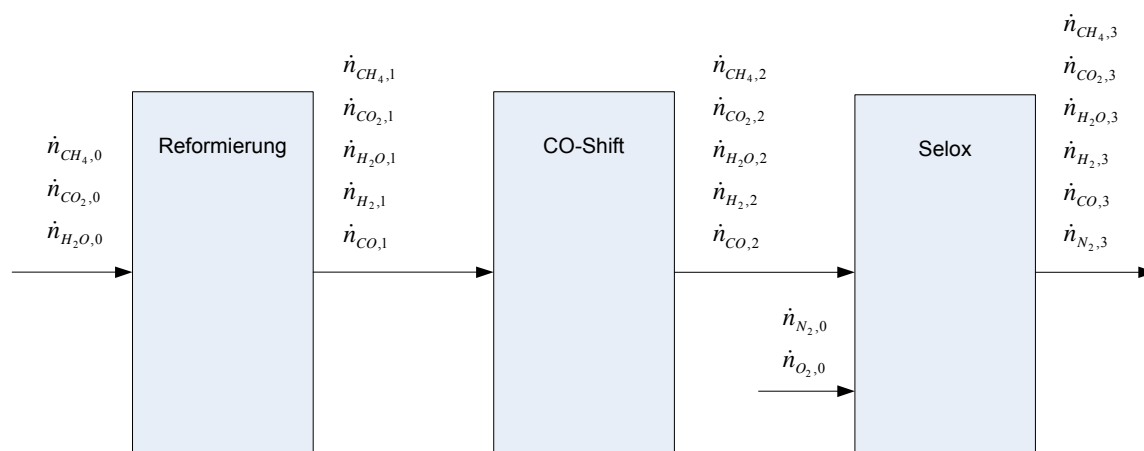
Kenngröße	Symbol	Definition/Berechnung	Prozess/Medium
Methanumsatz	$u_{CH_4}$	$\frac{\dot{n}_{CH_4, \text{ein}} - \dot{n}_{CH_4, \text{aus}}}{\dot{n}_{CH_4, \text{ein}}}$	Reformierung
Kohlenmonoxidumsatz	$u_{CO}$	$\frac{\dot{n}_{CO, \text{ein}} - \dot{n}_{CO, \text{aus}}}{\dot{n}_{CO, \text{ein}}}$	CO-Shift
Wasserstoffumsatz	$u_{H_2}$	$\frac{\dot{n}_{H_2, \text{ein}} - \dot{n}_{H_2, \text{aus}}}{\dot{n}_{H_2, \text{ein}}}$	Brennstoffzellenstack
CO/H <sub>2</sub> -Verhältnis	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	Reformierung
Effektive Raumgeschwindigkeit	R	$R = \frac{\sum \dot{n}_{i, \text{ein}} \cdot R_m \cdot T_{\text{Reaktor}}}{P_{\text{Reaktor}} \cdot V_{\text{Kat}}}$	Reformer und Teilprozesse
Wasserstoffanteil <sup>1)</sup>	$x_{H_2}$	$\frac{\dot{n}_{H_2, \text{aus}}}{\sum \dot{n}_{i, \text{aus}}}$	Reformat, Anodenabgas
Kohlenmonoxidanteil <sup>1)</sup>	$x_{CO}$	$\frac{\dot{n}_{CO}}{\sum \dot{n}_i}$	Reformat
Wasserstoffleistung	$P_{H_2}$	$\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u, H_2}$	Reformer
Wasserstoffwirkungsgrad	$\eta_{H_2}$	$\frac{\dot{n}_{H_2, \text{aus}} \cdot H_{u, H_2}}{\sum \dot{n}_{i, \text{ein}} \cdot H_{u, i}}$	Reformer und Teilprozesse
Gaswirkungsgrad	$\eta_G$	$\frac{\sum \dot{n}_{i, \text{aus}} \cdot H_{u, i}}{\sum \dot{n}_{i, \text{ein}} \cdot H_{u, i}}$	Reformer und Teilprozesse
Zellwirkungsgrad	$\eta_Z$	$\frac{U_Z}{U_{Hu}} = \frac{U_Z}{1,25V}$	PEM-Zellen
Brennstoffzellenwirkungsgrad	$\eta_{BZ}$	$\frac{I_{BZ} \cdot \sum U_{Z, i}}{\dot{n}_{H_2, \text{ein}} \cdot H_{u, H_2}} = u_{H_2} \cdot \bar{\eta}_Z$	Brennstoffzellenstack
Bruttosystemwirkungsgrad	$\eta_{\text{Sys, brutto}}$	$\frac{I_{BZ} \cdot U_{BZ}}{\dot{n}_{CH_4, \text{ein}} \cdot H_{u, CH_4}}$	Gesamtsystem

<sup>1)</sup> bezogen auf das trockene Gas

Die wesentlichen Kenngrößen bei der Reformierung von Biogas für PEM-Brennstoffzellen beschreiben die stofflichen und energetischen Wandlungsvorgänge sowie die Produktqualität. Die Stoffwandlung wird durch die Berechnung von Umsatzgraden und die Wasserstoffleistung abgebildet und die Produktqualität durch die Gaszusammensetzung charakterisiert. Für die Beurteilung der katalytischen Prozesse wird die effektive Raumgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der thermodynamischen Zustandsbedingungen ermittelt. Zur energetischen Beschreibung, Optimierung und Beurteilung des Gesamtsystems aus Reformier- und Brennstoffzelle sind Wirkungsgrade für die einzelnen Prozessstufen und die Gesamtanlage zu berechnen.

### Elementen- und Stoffbilanzen zur Berechnung der Molenströme

Die Konzentrationen von Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in den trockenen Edukt- und Produktvolumenströme des Reformers liegen als Messwert vor. Für die Berechnung aller anderen Reformierkenngrößen werden die Molenströme der Komponenten Methan, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasser benötigt. Diese werden durch die Aufstellung von Elementenbilanzen aus den bekannten Eingangsmolenströmen und den Messwerten der Gasanalyse ermittelt. Bilanziert werden die Teilprozesse Reformierung CO-Shift und selektive Oxidation (**Abbildung 58**).



**Abbildung 58:** Bilanzräume für die Reformerteilprozesse

Die eingehenden Molenströme werden aus den gemessenen Normvolumenstrom von Prozessgas und -wasser und den gemessenen (Biogas) oder vorgegebenen (Modellgas) Gasanteile  $x$  berechnet (Gl. 9-11). Der eingehende Prozesswasser-Molenstrom berechnet sich aus dem gemessenen Normvolumenstrom, der Dichte und der Molmasse von Wasser.

$$\dot{n}_{CH_4,i=0} = x_{CH_4,0} \cdot \frac{\dot{V}_{N,Pr o z e s s}}{V_{mn}} \quad (\text{Gl. 9})$$

$$\dot{n}_{CO_2,i=0} = x_{CO_2,0} \cdot \frac{\dot{V}_{N,Pr o z e s s}}{V_{mn}} \quad (\text{Gl. 10})$$

$$\dot{n}_{H_2O,i=0} = \frac{\dot{V}_{H_2O,Pr o z e s s} \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad (\text{Gl. 11})$$

mit:  $V_{mn} = 22,41 \text{ l/mol}$

$\rho_{H_2O} = 1 \text{ kg/l}$

$M_{H_2O} = 18,02 \text{ g/mol}$

Reformierung und CO-Shift werden als chemisches System modelliert (**Tabelle 38**)

**Tabelle 38:** Beschreibung der chemischen Systeme Reformierung und CO-Shift

Verbindungen	Elemente	Formelmatrix
$A_1 = H_2$	$k_1 = H$	$A = \begin{pmatrix} 22004 \\ 01120 \\ 00111 \end{pmatrix}$
$A_2 = H_2O$	$k_2 = O$	
$A_3 = CO$	$k_3 = C$	
$A_4 = CO_2$		
$A_5 = CH_4$		

Mit Hilfe einer Elementenbilanz (Gl. 12-14) werden aus den eingehenden Stoffströmen und den Messwerten der Gasanalyse die ausgehenden Molenströme ermittelt (Gl. 15-19). Aus diesen werden anschließend der Methanumsatz (Reformierung) und der Kohlenmonoxidumsatz (CO-Shift) bestimmt (Gl. 20-21).

$$b_C = \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4} \quad (\text{Gl. 12})$$

$$b_H = 2\dot{n}_{H_2} + 2\dot{n}_{H_2O} + 4\dot{n}_{CH_4} \quad (\text{Gl. 13})$$

$$b_O = \dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{CO} + 2\dot{n}_{CO_2} \quad (\text{Gl. 14})$$

$$\dot{n}_{CO,i+1} = b_C \frac{x_{CO,i+1}}{x_{CO,i+1} + x_{CO_2,i+1} + x_{CH_4,i+1}} \quad (\text{Gl. 15})$$

$$\dot{n}_{CO_2,i+1} = b_C \frac{x_{CO_2,i+1}}{x_{CO,i+1} + x_{CO_2,i+1} + x_{CH_4,i+1}} \quad (\text{Gl. 16})$$

$$\dot{n}_{CH_4,i+1} = b_C \frac{x_{CH_4,i+1}}{x_{CO,i+1} + x_{CO_2,i+1} + x_{CH_4,i+1}} \quad (\text{Gl. 17})$$

$$\dot{n}_{H_2O,i+1} = b_O - \dot{n}_{CO,i+1} - 2\dot{n}_{CO_2,i+1} \quad (\text{Gl. 18})$$

$$\dot{n}_{H_2,i+1} = 0,5b_H - \dot{n}_{H_2O,i+1} - 2\dot{n}_{CH_4,i+1} \quad (\text{Gl. 19})$$

$$u_{CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4,0} - \dot{n}_{CH_4,1}}{\dot{n}_{CH_4,0}} \quad (\text{Gl. 20})$$

$$u_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,1} - \dot{n}_{CO,2}}{\dot{n}_{CO,1}} \quad (\text{Gl. 21})$$

Die Berechnung der Ausgangsmolenströme der selektiven Oxidation erfolgt mit einem anderen Modellansatz (Gl. 22-26). Unter der Annahme, dass ein Totalumsatz des mit der Seloxluft zugeführten Sauerstoffs erfolgt, werden die ausgehenden Molenströme über die Reaktionsstöchiometrien der Oxidation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ermittelt. Dabei wird von einem Totalumsatz des Kohlenmonoxids ausgegangen, da auch bei unvollständiger Umsetzung nur ein CO-Anteil im ppm-Bereich verbleibt, der um mindestens zwei Größenordnungen unter dem Stoffmengenanteil aller anderen Komponenten liegt. Zur Absicherung dieses Berechnungsansatzes wird die so ermittelte Gaszusammensetzung mit den Messwerten der Gasanalyse des Reformats verglichen.

$$\dot{n}_{CO_2,3} = \dot{n}_{CO_2,2} + \dot{n}_{CO,2} \quad (\text{Gl. 22})$$

$$\dot{n}_{CH_4,3} = \dot{n}_{CH_4,2} \quad (\text{Gl. 23})$$

$$\dot{n}_{H_2,3} = \dot{n}_{H_2,2} + \dot{n}_{CO,2} - \frac{2 \cdot x_{O_2} \cdot \dot{V}_{N,Luft}}{V_{mn}} \quad (\text{Gl. 24})$$

$$\dot{n}_{H_2O,3} = \dot{n}_{H_2O,2} + \frac{2 \cdot x_{O_2,Luft} \cdot \dot{V}_{N,Luft}}{V_{mn}} - \dot{n}_{CO,2} \quad (\text{Gl. 25})$$

$$\dot{n}_{N_2,3} = x_{N_2,Luft} \cdot \frac{\dot{V}_{N,Luft}}{V_{mn}} \quad (\text{Gl. 26})$$

mit  $x_{O_2,Luft} = 0,21$

$$x_{N_2,Luft} = 0,79$$

### Berechnung der Wirkungsgrade

Für die Reformerteilprozesse werden der Wasserstoff- und der Gaswirkungsgrad berechnet. Für die CO-Shift und die selektive Oxidation gelten die gleichen Bilanzräume wie für die entsprechenden Stoffbilanzen (Gl. 27-30). Für die Reformierung werden die Eingangsmolenströme um das Brennergas ergänzt (Gl. 31-32).

$$\eta_{H_2,Shift} = \frac{\dot{n}_{H_2,2} \cdot H_{u,H_2}}{\dot{n}_{H_2,1} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO,1} \cdot H_{u,CO} + \dot{n}_{CH_4,1} \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 27})$$



$$\eta_{G,Shift} = \frac{\dot{n}_{H_2,2} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO,2} \cdot H_{u,CO} + \dot{n}_{CH_4,2} \cdot H_{u,CH_4}}{\dot{n}_{H_2,1} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO,1} \cdot H_{u,CO} + \dot{n}_{CH_4,1} \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 28})$$

$$\eta_{H_2,Selox} = \frac{\dot{n}_{H_2,3} \cdot H_{u,H_2}}{\dot{n}_{H_2,2} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO,2} \cdot H_{u,CO} + \dot{n}_{CH_4,2} \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 29})$$

$$\eta_{G,Selox} = \frac{\dot{n}_{H_2,3} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CH_4,3} \cdot H_{u,CH_4}}{\dot{n}_{H_2,2} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO,2} \cdot H_{u,CO} + \dot{n}_{CH_4,2} \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 30})$$

$$\eta_{H_2,Re} = \frac{\dot{n}_{H_2,1} \cdot H_{u,H_2}}{\left( \dot{n}_{CH_4,0} + x_{CH_4,ein} \cdot \frac{\dot{V}_{N,Brenner}}{V_{mn}} \right) \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 31})$$

$$\eta_{G,Re} = \frac{\dot{n}_{H_2,1} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO,1} \cdot H_{u,CO} + \dot{n}_{CH_4,1} \cdot H_{u,CH_4}}{\left( \dot{n}_{CH_4,0} + x_{CH_4,ein} \cdot \frac{\dot{V}_{N,Brenner}}{V_{mn}} \right) \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 32})$$

mit  $H_{u,H_2} = 241,5 \text{ kJ/mol}$

$H_{u,CO} = 283,1 \text{ kJ/mol}$

$H_{u,CH_4} = 803,5 \text{ kJ/mol}$

Für den gesamten Reformier (Gasprozessor) werden der Gaswirkungsgrad, Wasserstoffwirkungsgrad und die Wasserstoffleistung berechnet (Gl. 33-35).

$$\eta_{H_2,GP} = \frac{\dot{n}_{H_2,3} \cdot H_{u,H_2}}{\left( \dot{n}_{CH_4,0} + x_{CH_4,ein} \cdot \frac{\dot{V}_{N,Brenner}}{V_{mn}} \right) \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 33})$$

$$\eta_{G,GP} = \frac{\dot{n}_{H_2,3} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO,3} \cdot H_{u,CO} + \dot{n}_{CH_4,3} \cdot H_{u,CH_4}}{\left( \dot{n}_{CH_4,0} + x_{CH_4,ein} \cdot \frac{\dot{V}_{N,Brenner}}{V_{mn}} \right) \cdot H_{u,CH_4}} \quad (\text{Gl. 34})$$

$$P_{H_2} = \dot{n}_{H_2,3} \cdot H_{u,H_2} \quad (\text{Gl. 35})$$

Der elektrische Brennstoffzellenwirkungsgrad wird als das Produkt vom durchschnittlichen Zellwirkungsgrad und dem Wasserstoffumsatzgrad definiert (Gl. 36-37). In den Versuchen mit Modellreformat ergibt sich der Wasserstoffumsatz als reziproker Wert der Anodenstöchiometrie (Gl. 38). Für den gekoppelten Betrieb von Reformier und Brennstoffzelle werden die elektrochemischen Zusammenhänge für die Berechnung herangezogen (Gl. 39).

$$\eta_{Z,i} = \frac{U_{Z,i}}{1,25V} \quad (\text{Gl. 36})$$

$$\eta_{BZ} = u_{H_2} \cdot 0,1 \cdot \sum_{i=1}^{i=10} \eta_{Z,i} \quad (\text{Gl. 37})$$

$$u_{H_2, \text{Model Gas}} = \frac{1}{\lambda_{H_2}} \quad (\text{Gl. 38})$$

$$u_{H_2, BZ} = \frac{I_{BZ}}{2 \cdot F \cdot \dot{n}_{H_2,3}} \quad (\text{Gl. 39})$$

mit  $F = 96485,3 \text{ As/Mol}$

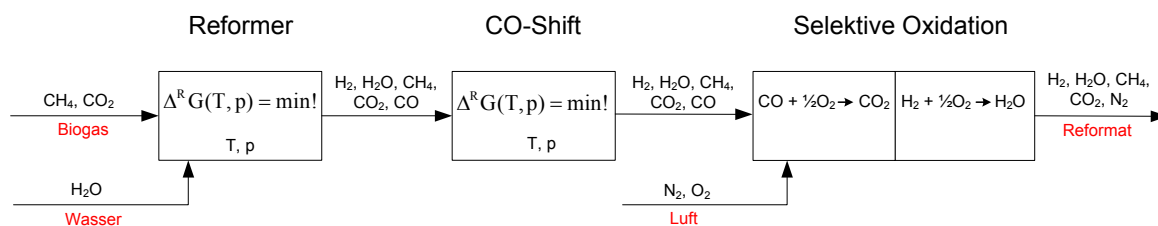
Der elektrische Bruttosystemwirkungsgrad (Gl. 40) wird für die erzeugte Gleichspannung angegeben. Die in die Berechnung eingehende Spannung wird über dabei durch die Addition der Zellspannungen gewonnen.

$$\eta_{\text{Sys}} = \frac{I_{BZ} \cdot U_{BZ}}{\left( \dot{n}_{CH_4,0} + x_{CH_4, \text{ein}} \cdot \frac{\dot{V}_{N, \text{Brenner}}}{V_{mn}} \right) \cdot H_{u, CH_4}} \quad (\text{Gl. 40})$$

### 3.2.9 Prozesssimulation der Dampfreformierung

Die Prozesssimulation der Dampfreformierung beruht auf der softwaregestützten (Aspen Plus 11.1) mathematische Modellierung der Prozesseinheiten Dampfreformer, CO-Shift und selektiver Oxidation. Die Gemischeigenschaften werden nach Peng-Robinson mit der Erweiterung um die Boston-Mathias  $\alpha$ -Funktion kalkuliert. Dampfreformer und CO-Shift werden als Gibbs-Reaktoren modelliert, d.h. dass der Gleichgewichtszustand durch die Minimierung der Gibbsfunktion des reagierenden Gemisches bestimmt wird. Die chemischen Prozesse werden als isotherm-isobare Reaktionen in einem idealen homogenen Gasgemisch beschrieben. Für die Berechnung der Gaszusammensetzung sind nur die Stoffdaten der zu berücksichtigenden Komponenten und die Reaktionskonstanten der ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen erforderlich.

Die selektive Oxidation beruht auf den unterschiedlichen Reaktionskinetiken der katalytischen Kohlenmonoxid- und Wasserstoffoxidation. Da der Prozess so geführt werden muss, dass ein kohlenmonoxidfreies Reformat erzielt wird, kann von einem vollen Kohlenmonoxidumsatz ausgegangen werden. Der überschüssige Sauerstoff wird durch die Reaktion mit Wasserstoff umgesetzt. Damit wird eine Modellierung als sequentieller stöchiometrischer Reaktor möglich. Im ersten Schritt läuft die vollständige Kohlenmonoxidoxidation ab, anschließend wird der verbleibende Sauerstoff bei der Wasserstoffoxidation vollständig verbraucht. (**Abbildung 59**).



**Abbildung 59:** Reaktionsmodell der Biogasreformierung

Eingabewerte der Simulation sind die Molenströme, die Arbeitstemperaturen und der Arbeitsdruck der Reaktoren. Ausgabewerte sind die Molenströme und die an sie gebundene Enthalpie. Aus der Enthalpiedifferenz der Stoffströme am Ein- und Ausgang der Reaktoren wird die Wärmelast berechnet.

Die Verdampfung des Prozesswassers wird nicht berücksichtigt, sondern der Feedstrom wird mit einer Temperatur von 200 °C bei einem Druck von 1263 mbar absolut vorgegeben. Temperatur und Druck der Reformierung werden entsprechend den realen Messwerten variiert. Der Ausgangsstrom übernimmt Arbeitsdruck und -temperatur des Reaktors. Die Temperatur der CO-Shift wird ebenfalls an die Messwerte angepasst, während der Druck 50 mbar geringer als bei der Reformierung liegt. Die Seloxbedingungen werden auf 120 °C und 1113 mbar gesetzt. Damit wird der Ausgangsstrom in gasförmigen Zustand bei 100 mbar Überdruck beschrieben.

Die Simulationsergebnisse werden ebenso wie die Messergebnisse für weitere Berechnungen in MS Excel importiert.

## 4 Spurengase im Biogas - Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Messergebnisse

#### 4.1.1. Punktuelle Anlagenbeprobung

Für die Biogasanalyse wurden vier 60-Liter Rührkesselreaktoren (CSTR) mit unterschiedlichen Substraten und kontinuierlicher Betriebsweise sowie drei Reaktoren einer zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching ausgewählt. Als Substrat kam 100 % Roggen-GPS zum Einsatz. Die Frischsubstratzufuhr wurde zu Beginn der jeweiligen Versuchsreihe durchgeführt. Die Überstauung oder Berieselung des Substrates mit dem Perkolat erfolgte in regelmäßigen Abständen von 30 Minuten. Die Beprobung aller Laborreaktoren wurde im Zeitraum von Juni 2007 bis Mai 2008 vorgenommen. Im Folgenden werden die Messergebnisse zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 39:** Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Laborreaktoren

Behälter	Substrat	Prozess	H <sub>2</sub> S (ppm)	CS <sub>2</sub> (ppm)	DMS (ppm)	EtSH (ppm)	MeSH (ppm)	COS (ppm)
L1	Ms	1-stufig, NF, m	79-223	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
L2	Ms	1-stufig, NF, t	234-236	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 7	n.d.
L3	50% Ms, 50% RG	1stufig, NF, m	694-915	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 3
L4	50% Ms, 50% SG	1-stufig, NF, m	1200-2309	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 3
L5	R-GPS	2-stufig	662-2589	n.d.	≤ 60	n.d.	≤396	≤ 3
L5.H	R-GPS	FF/BL, m/m 2-stufig FF/BL, m/m	684	n.d.	12	n.d.	53	8
L6	R-GPS	2-stufig FF/BL, m/m	830-1931	n.d.	≤ 71	n.d.	≤177	≤ 3
L6	R-GPS	2-stufig FF/BL, m/m	843	n.d.	53	n.d.	180	7
L7	R-GPS	2-stufig FF/BL, t/m	580-1336	n.d.	≤ 23	n.d.	9-22	n.d.
L7.H	R-GPS	2-stufig FF/BL, t/m	816	n.d.	11	n.d.	53	8

NF: Nassfermentation    FF: Feststofffermentation    BL: Bioleaching    Ms: MaissilageGs: Grassilage  
 RK: Roggenkörner    SG: Schweinegülle    RG: Rindergülle    R-GPS: Roggenganzpflanzensilage  
 GeK: Gerstenkörner    H: Hydrolysereaktor    m: mesophil    t: thermophil

Den geringsten Spurengasgehalt lieferten die Proben der kontinuierlichen, mesophilen Monofermentation von Maissilage. Es wurde lediglich Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) mit einer maximalen Konzentration von 223 ppm nachgewiesen (**Tabelle 39**). Eine ähnliche Gasqualität wiesen die Proben der thermophilen Monovergärung von Maissilage auf. Neben H<sub>2</sub>S wurde in einer Probe eine geringe Menge Methylmerkaptan (MeSH) detektiert. Deutlich mehr Schwefelwasserstoff enthielten die Gasproben der Kofermentation von Maissilage und Rindergülle bzw. Schweinegülle. Darüber hinaus konnten Spuren von Carbonylsulfid (COS) nachgewiesen werden.

Die breiteste Spurengaspalette boten die Proben der zweistufigen Feststofffermentation mit Bioleaching. Neben großen Mengen H<sub>2</sub>S von teilweise mehr als 2000 ppm, enthielten die Gasproben Methylmerkaptan im dreistelligen ppm-Bereich und Dimethylsulfid (DMS) im mittleren zweistelligen ppm-Bereich. Ebenso waren teilweise geringe Konzentrationen von Carbonylsulfid nachweisbar. Dabei gab es zwischen Hydrolyse- (L5.H-L7.H) und Biogas hinsichtlich der Komponentenvielfalt keine Unterschiede. Schwefelkohlenstoff und Ethylmerkaptan (EtSH) konnten in keiner Probe aus den Laborreaktoren detektiert werden.

Bei drei der beprobten Praxisanlagen handelte es sich um Anlagen, die im Rahmen des Bundesmessprogramms zur Bewertung neuartiger Biomasse-Biogasanlagen (FNR 2008b) untersucht wurden (P1-P3). Die vierte Anlage (P4) befindet sich in der näheren Umgebung des Institutes. Als Hauptsubstrate kamen Rindergülle bzw. -mist und Maissilage in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zum Einsatz. Außerdem wurden zusätz-

lich in zwei Anlagen in geringen Mengen Getreidekörner und Grassilage vergoren. Alle Anlagen arbeiteten kontinuierlich nach dem Prinzip der Nassfermentation. In einer Anlage (P4) erfolgte die Vergärung der Substrate in nur einem Behälter und in einer anderen Anlage (P2) in zwei Behältern, dem Fermenter und dem Nachgärer. Die Anlagen (P2, P3) waren zusätzlich mit einem geschlossenen Anmischbehälter ausgestattet. Einer dieser Behälter (P3.A) wurde zur Vervollständigung der Untersuchungen ebenfalls beprobt. Im Zeitraum Oktober 2007 bis Februar 2008 wurde jeder Behälter zwei bis vier Mal beprobt (**Tabelle 40**).

**Tabelle 40:** Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Praxisanlagen

Behälter	Substrat	Prozess	H <sub>2</sub> S (ppm)	CS <sub>2</sub> (ppm)	DMS (ppm)	EtSH (ppm)	MeSH (ppm)	COS (ppm)
P1.F	81% RG, 13% Ms, 3% Gs 2% RK, GK	2-stufig, NF, m	68-334	≤ 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P1.N	81% RG, 13% Ms, 3% Gs 2% RK, GK	2-stufig, NF, m	48-219	≤ 3	n.d.	n.d.	≤ 7	≤ 2
P2.F	41 % RG, 59 % Ms	3-stufig, NF, m	68-88	≤ 0,6	≤ 11	n.d.	n.d.	n.d.
P2.N	41 % RG, 58 % Ms	3-stufig, NF, m	42-56	n.d.	≤ 11	n.d.	n.d.	n.d.
P3.F	72% RG, 27% Ms, 1% RK	3-stufig, NF, m	350-525	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 2
P3.N	72% RG, 27% Ms, 1% RK	3-stufig, NF, m	343-534	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 6	n.d.
P3.A	72% RG, 27% Ms, 1% RK	3-stufig, NF, m	450-2576	n.d.	n.d.	n.d.	≤ 7	4-8
P4.F	90% RG, 10% Ms	1-stufig, NF, m	1748	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

NF: Nassfermentation    Ms: Maissilage    RG: Rindergülle    RK: Roggenkörner  
 GK: Gerstenkörner    F: Fermenter    N: Nachgärer    A: Anmaische

Der höchste H<sub>2</sub>S-Gehalt wurde im Fermenter P4.F am 27.03.2008 mit 1748 ppm gemessen. Die nächst niedrigeren H<sub>2</sub>S-Konzentrationen traten in Fermenter P3.F und Nachgärer P3.N am 26.11.2007 mit 525 bzw. 534 ppm auf. Die geringste H<sub>2</sub>S-Konzentration stammten am 28.01.2008 aus dem Fermenter P2.F (68 ppm) und aus dem Nachgärbehälter P2.N (42 ppm). Im Gas aus der Anlage P2 waren insgesamt vergleichsweise niedrige H<sub>2</sub>S-Werte zu verzeichnen. Die durchschnittlich höchsten H<sub>2</sub>S-Gehalte lieferte die Anlage P3. Ferner wurde in einigen Proben geringe Mengen Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) festgestellt (P1, P2.F). Spuren von Methylmerkaptan wiesen je eine Probe aus dem Nachgärer der Anlagen P1 und P3 auf. Carbonylsulfid konnte lediglich einmal im Fermentergas nachgewiesen werden (P3.F).

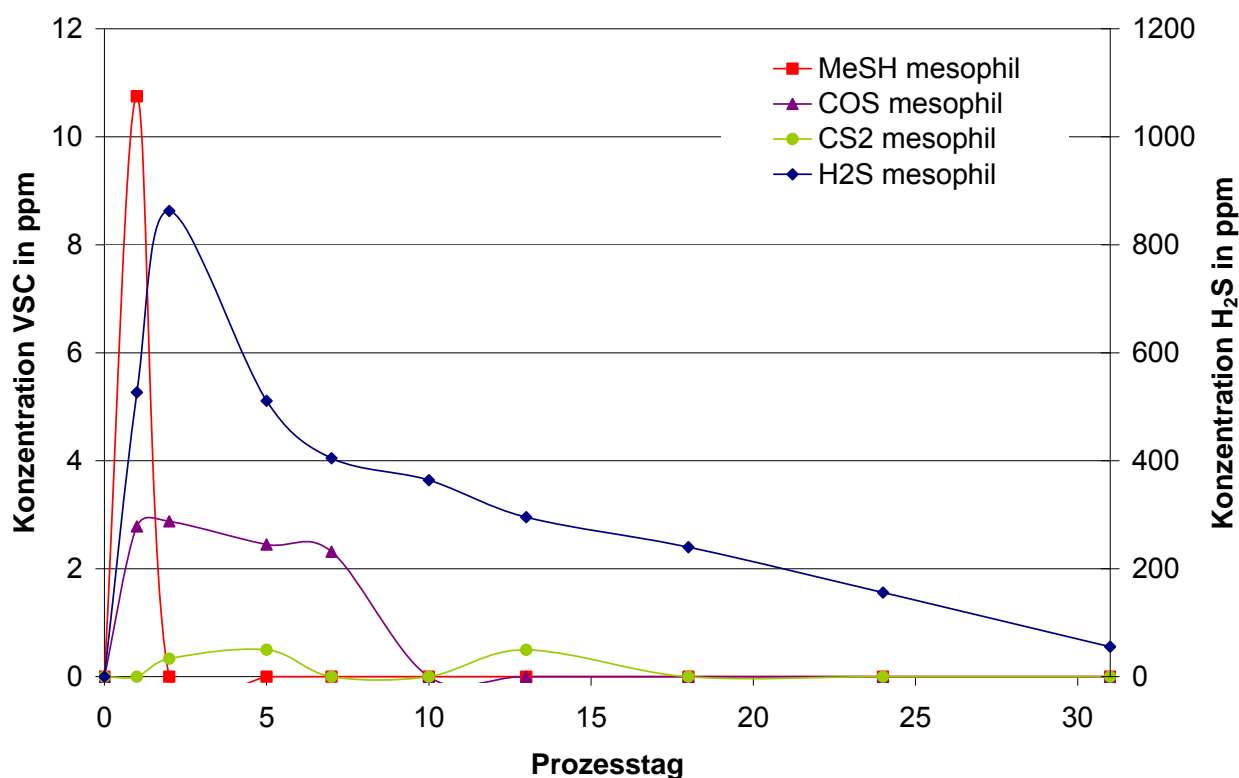
Erfolgte die Probennahme aus Fermenter und Nachgärbehälter, ergab die Analyse eine sehr ähnliche Gasqualität beider Proben. Die Ursache dafür ist, dass beide Behälter gas-technisch über Rohrleitungen miteinander verbunden sind. Außerdem lagen die gemess-

senen Spurengaskonzentrationen mit Ausnahme einer Probe aus dem Fermenter P4.F deutlich unter denen der Laborreaktoren. In allen beprobten Praxisanlagen findet durch das Einblasen geringer Mengen Luft in die Gärbehälter bereits eine biologische Entschwefelung statt.

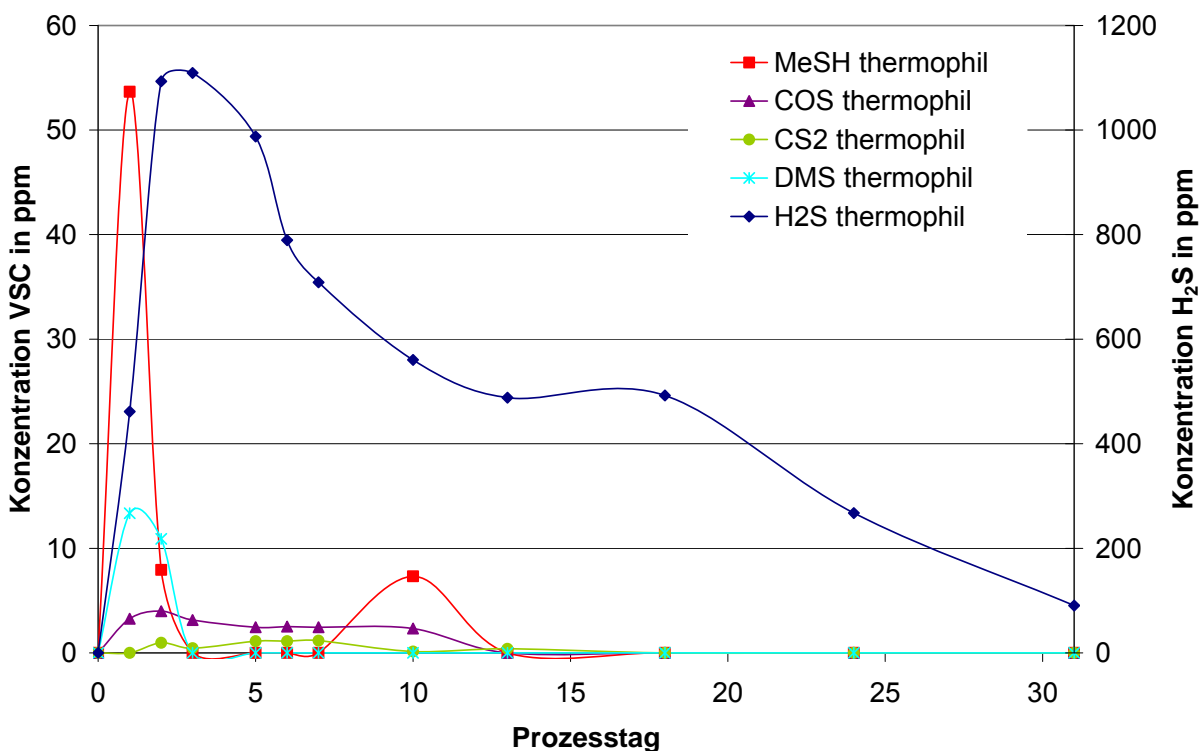
Die Proben aus dem Anmischbehälter ähnelten in ihrer Zusammensetzung der eines Hydrolysegases (ca. 20% CH<sub>4</sub> und 75% CO<sub>2</sub>). Die H<sub>2</sub>S-Gehalte waren hoch (bis 25760 ppm). Das Gas enthielt auch Methylmerkaptan und Carbonylsulfid im 1-stelligen ppm-Bereich.

#### 4.1.2 Gärverlaufsmessungen

Über einen Zeitraum von 31 Tagen wurde die Konzentration von H<sub>2</sub>S und anderen Schwefelverbindungen für je einen mesophilen und thermophilen Batch-Gäransatz von 100% Roggen-GPS gemessen (**Abbildung 60** und **Abbildung 61**).



**Abbildung 60:** Verlauf der mesophilen Vergärung von 100% Roggen-GPS



**Abbildung 61:** Verlauf der thermophilen Vergärung von 100% Roggen-GPS

Die Analyse des Biogases wurde immer durchgeführt, wenn sich genügend Gas im Probenbeutel für die GC-MS-Analysen gesammelt hatte. Zu Beginn des Versuches betragen die Analyseabstände ein bis drei Tage. Nach einer Versuchsdauer von ungefähr zwei Wochen vergrößerten sich die Intervalle aufgrund der zurückgehenden Gasproduktion. Sowohl beim mesophilen als auch beim thermophilen Versuch war  $\text{H}_2\text{S}$  mit 869 bzw. 1109 ppm die höchst konzentrierte Schwefelkomponente. Die Konzentrationsmaxima stellten sich am zweiten Prozesstag bei mesophiler Vergärung und am dritten beim thermophilen Ansatz ein. Nach Erreichen der Maxima sanken die  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalte zunächst rasch. Ab Beginn der zweiten Versuchswoche bildete die Verlaufskurve ein Plateau aus, und die Konzentrationen nahmen deutlich langsamer ab. Während des Gärprozesses im mesophilen Temperaturbereich wurden weiterhin Methylmerkaptan ( $\text{MeSH}$ ), Carbonylsulfid ( $\text{COS}$ ) und Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) detektiert.  $\text{MeSH}$  wurde dabei nur am ersten Prozesstag mit 11 ppm gemessen.  $\text{COS}$  befand sich während der gesamten ersten Versuchswoche mit einer Konzentration von 2 bis 3 ppm im Gas. Die Kurvenform ähnelte dem Verlauf von  $\text{H}_2\text{S}$ . Das Maximum war zwar weniger deutlich ausgeprägt, aber das Abklingen des Graphen erfolgte ebenfalls über ein Plateau.  $\text{CS}_2$  trat an zwei Tagen in der ersten Woche und an einem Tag am Ende der zweiten Woche im Bereich der Nachweisgrenze von 500 ppb auf (**Abbildung 60**).

Im thermophilen Gärversuch traten die einzelnen Verbindungen in ähnlicher Weise auf. Prinzipiell lagen aber die Konzentrationen leicht über denen des mesophilen Ansatzes. So

wurde Methylmerkaptan am ersten Gärtag mit der Spitzenkonzentration von 54 ppm registriert. Außerdem erfolgte eine Detektion mit 8 ppm am zweiten Tag und 7 ppm am zehnten Tag. COS war an den ersten zehn Prozesstagen im Gas präsent und erreichte sein Maximum am zweiten Tag mit 4 ppm. Beim Abklingen der Substanz war wie beim mesophilen Versuch die Ausprägung eines Plateaus zu beobachten. Schwefelkohlenstoff wurde vom zweiten bis zum 13. Prozesstag im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 1 ppm nachgewiesen. Zusätzlich wurde Dimethylsulfid an den ersten beiden Tagen mit 13 bzw. 11 ppm detektiert (**Abbildung 61**).

An der Laboranlage der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching erfolgte die Probenahme in kurzen Intervallen über einen Zeitraum von zwei Wochen. Beprobte wurden der Hydrolysereaktor sowie der Anaerobfilter, in dem der Methanbildungsprozess stattfand. Der Hydrolysereaktor wurde im thermophilen Temperaturbereich und der Anaerobfilter im mesophilen Bereich betrieben. In beiden Reaktoren war Schwefelwasserstoff die Komponente mit der höchsten Konzentration. Im Hydrolysereaktor wurde als Spitzenwert 864 ppm und im Anaerobfilter 319 ppm gemessen. Die Kurvenformen sind mit denen der Batch-Versuche zu vergleichen. Die Maxima wurden am zweiten Prozesstag erreicht. Anschließend sanken die H<sub>2</sub>S-Gehalte rasch ab. Ab Beginn der zweiten Versuchswoche verlangsamte sich das Abklingen deutlich, und es war wieder die Ausbildung eines Plateaus zu verzeichnen (**Abbildung 62** und **Abbildung 63**).

Ein ähnliches Verhalten zeigte Methylmerkaptan (MeSH). Nach 55 ppm am zweiten Tag und raschem Absinken am vierten Tag auf 9 ppm, war in der zweiten Prozesswoche die Ausprägung eines zweiten Maximums festzustellen. Die Konzentration stieg wieder bis auf 23 ppm an und sank anschließend allmählich auf 9 ppm ab. Dimethylsulfid war in der ersten Woche mit einer recht konstanten Konzentration von 11 bis 12 ppm im Gas enthalten. In der zweiten Woche konnte es nicht mehr nachgewiesen werden. COS wurde nur am zweiten Prozesstag mit 3 ppm im Hydrolysegas detektiert (**Abbildung 62**).

Im Anaerobfilter erreichte Methylmerkaptan am zweiten Tag mit 19 ppm sein Maximum. Die MeSH-Kurve fiel danach schnell ab, wobei am siebten Tag keinerlei Methylmerkaptan nachgewiesen werden konnte. Ab dem achten Tag stieg die Konzentration wieder auf ca. 8 ppm und blieb bis zum 14. Prozesstag nahezu konstant. Am 15. Tag konnte kein MeSH mehr detektiert werden. Dimethylsulfid trat in den ersten vier Prozesstagen im Biogas mit einer gleich bleibenden Menge von 11 ppm auf. In der zweiten Woche wurde diese Substanz nicht mehr registriert (**Abbildung 63**).



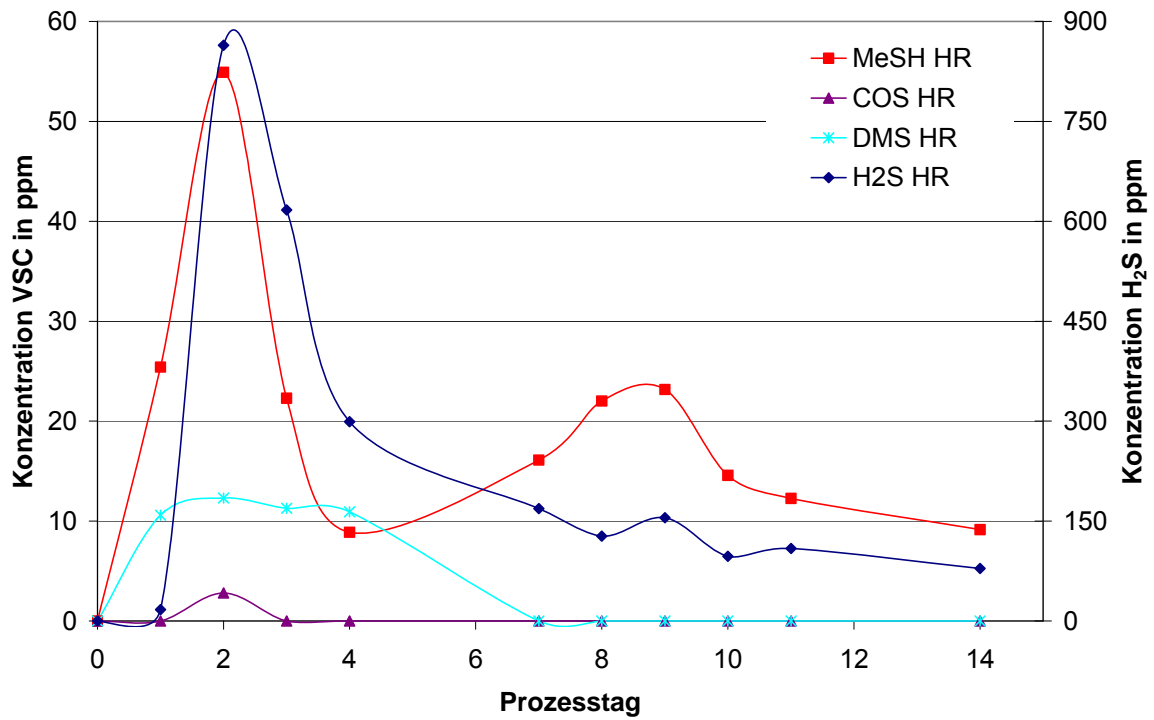


Abbildung 62: Verlauf des Hydrolysereaktors der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bio-leaching

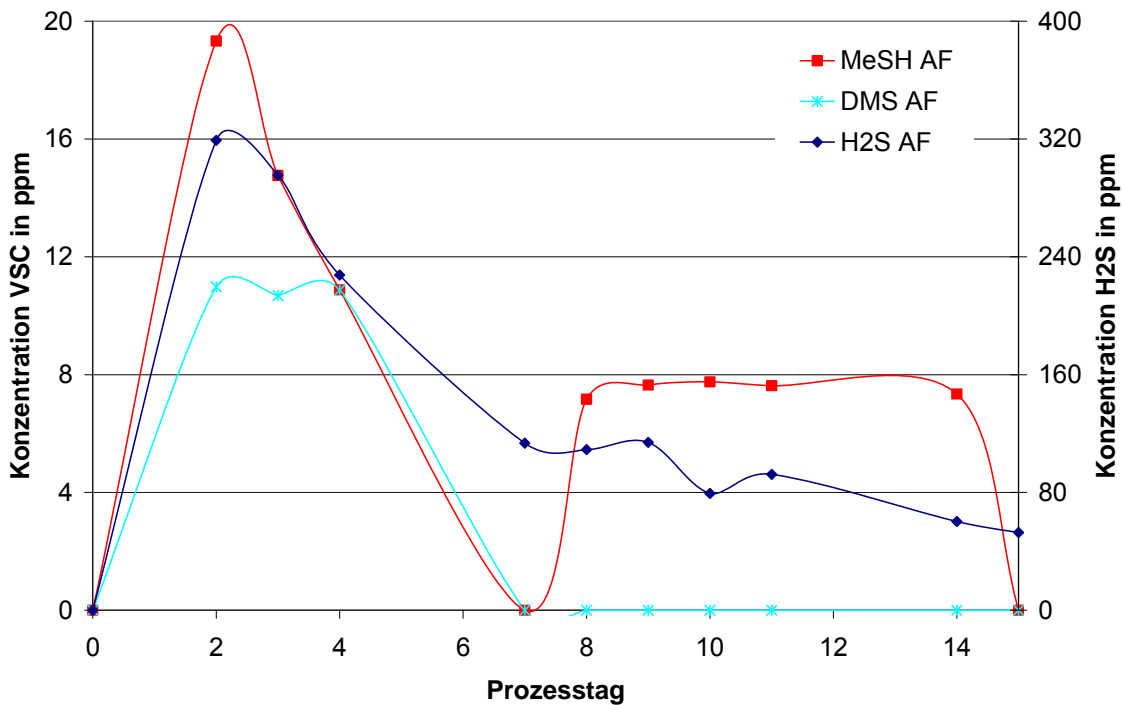


Abbildung 63: Verlauf des Anaerobfilters zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching

Die beiden Gärversuche mit 100% Maissilage als Substrat sind aufgrund der technischen Schwierigkeiten mit dem Massenspektrometer von verminderter Aussagekraft (vgl. Kap. 3.1.7). Es werden daher lediglich die Versuchsergebnisse dargestellt. Da beide Versuche parallel durchgeführt worden sind, können zumindest tendenzielle Aussagen getroffen werden.

Die am höchsten konzentrierte Komponente war, wie schon bei den vorherigen Versuchen, Schwefelwasserstoff. Die Spitzenkonzentration wurde am zweiten Versuchstag mit 287 ppm erreicht. Anschließend sanken die H<sub>2</sub>S-Gehalte bis zum Ende des Experimentes unter die Nachweisgrenze, wobei zwei Plateaus ausgebildet wurden. Hier muss berücksichtigt werden, dass das Absinken der Konzentration zum einen auf den anaeroben Abbau des Substrates und zum anderen auf die nachlassende Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers zurückzuführen ist. Ferner wurde am ersten Prozesstag des mesophilen Ansatzes Methylmerkaptan mit einer Konzentration von 7 ppm detektiert (Abbildung 64).

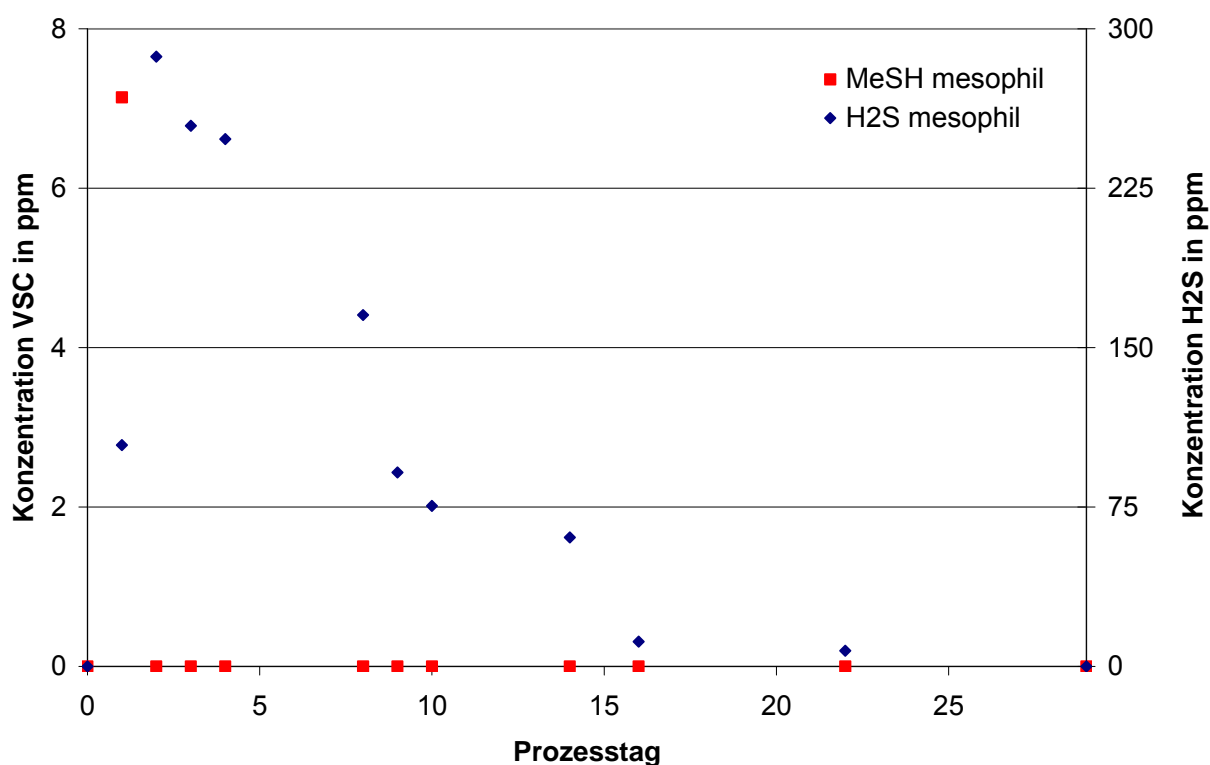
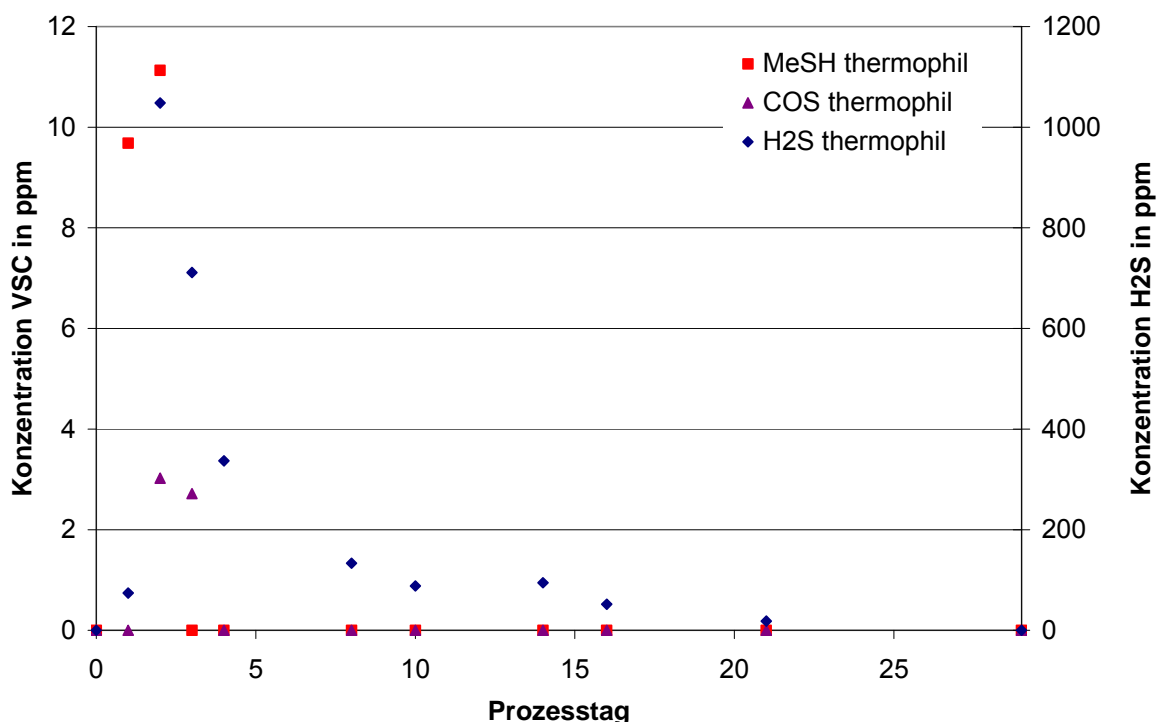


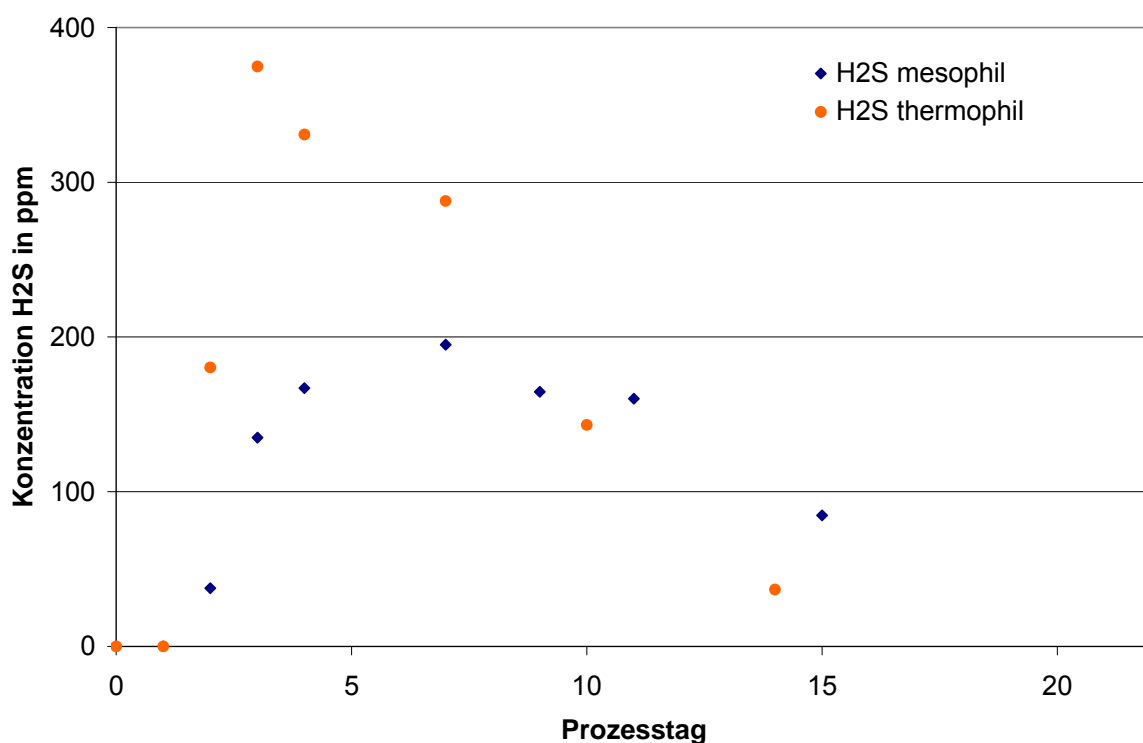
Abbildung 64: Verlauf der mesophilen Vergärung von 100% Maissilage



**Abbildung 65:** Verlauf der thermophilen Vergärung von 100% Maissilage

Im thermophilen Versuch überstiegen die Konzentrationen der gemessenen Schwefelkomponenten die des mesophilen Ansatzes. Es wurden am zweiten Tag 1048 ppm H<sub>2</sub>S registriert. Bis zum Beginn der zweiten Versuchswoche nahm der H<sub>2</sub>S-Gehalt im Biogas sehr stark ab. Anschließend war ein allmähliches Abklingen der Konzentration unter Ausprägung eines Plateaus bis unter die Nachweisgrenze zu beobachten. Methylmerkaptan konnte an den ersten beiden Versuchstagen mit 10 bzw. 11 ppm nachgewiesen werden. Darüber hinaus befanden sich auch Spuren (3 ppm) von Carbonylsulfid im Gas (**Abbildung 65**).

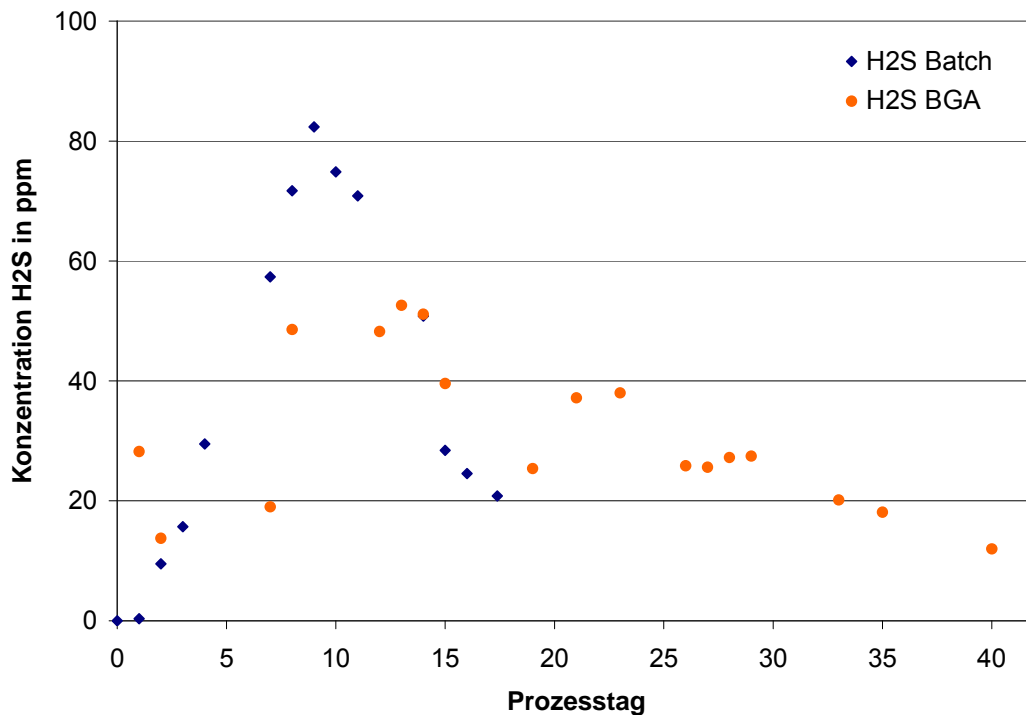
In den Batch-Versuchen mit 100% Schweinegülle ließ sich in beiden Temperaturbereichen lediglich Schwefelwasserstoff detektieren. Die Maxima betragen für den mesophilen Versuch 195 ppm und für den thermophilen 375 ppm. Im Unterschied zu den vorhergehenden Ansätzen erreichte die mesophile Vergärung erst am siebten Tag ihr H<sub>2</sub>S-Maximum. Bei dem thermophilen Versuch stellte sich der höchste Wert bereits am dritten Versuchstag ein. Das Abklingen des H<sub>2</sub>S-Gehaltes verlief beim thermophilen Versuch deutlich zügiger als beim mesophilen. Die Ausprägung des Plateaus beim Abklingen der Kurve ist beim mesophilen Ansatz deutlich stärker als beim thermophilen. Außerdem stoppte die Gasproduktion im Vergleich mit den anderen Substraten sehr zeitig. Beim thermophilen Prozess kam die Gasproduktion bereits nach 14 Tagen und beim mesophilen nach 22 Tagen zum Erliegen. Bei den Substraten Roggen-GPS und Maissilage dauerte der Prozess ca. 30 Tage (**Abbildung 66**).



**Abbildung 66:** Verläufe der mesophilen und thermophilen Vergärung von 100% Schweinegülle

Diese Versuche wurden ebenfalls von den technischen Problemen des Massenspektrometers beeinflusst (vgl. Kap. 3.1.5). Im Vorfeld der Versuchsreihe wurden deutlich höhere Schwefelwasserstoffkonzentrationen und die Detektion weiterer Schwefelkomponenten erwartet. Durch den Empfindlichkeitsabbau des Messgerätes können weder Aussagen über die realen  $H_2S$ -Mengen noch über die Vielfalt der auftretenden Komponenten getroffen werden. Es bleibt unklar, ob andere Verbindungen nicht im Gas enthalten waren oder nur nicht vom defekten Messgerät detektiert wurden.

Die gleichen Einschränkungen gelten auch für die Versuche zur Feststoffvergärung (**Abbildung 67**). Auch hier können nur tendenzielle Aussagen getroffen werden. Bei beiden Versuchsreihen konnte lediglich Schwefelwasserstoff detektiert werden.  $H_2S$  erreichte beim Batch-Ansatz erst am neunten Tag mit 82 ppm das Maximum. Die Konzentration stieg deutlich langsamer an als in allen Versuchsreihen zuvor. Das Abklingen des  $H_2S$ -Gehaltes erscheint hier ebenfalls gleichmäßiger als in den vorhergehenden Versuchen.



**Abbildung 67:** Verläufe der Feststofffergärung im Batch-Versuch und im Mietenfermenter

Der Batch-Versuch wurde nach einer Dauer von 17 Tagen wegen des Totalausfalls des Massenspektrometers abgebrochen. Die Biogasanlage in der Praxis zeigte einen deutlich breiteren Peak als der Batch-Versuch mit demselben Substrat. Der gemessene Spitzenwert betrug 53 ppm. Das Abfallen der H<sub>2</sub>S-Konzentration geschieht recht zügig. Doch am Ende der dritten Versuchswoche stiegen die Schwefelwasserstoffwerte wieder leicht an, um dann bis zum Ende des Versuches am 42. Tag allmählich abzusinken. Die große Streuung der Messwerte in der ersten Versuchswoche ist auf eine Undichtigkeit in der Anlage zurückzuführen, die erst lokalisiert und behoben werden musste.

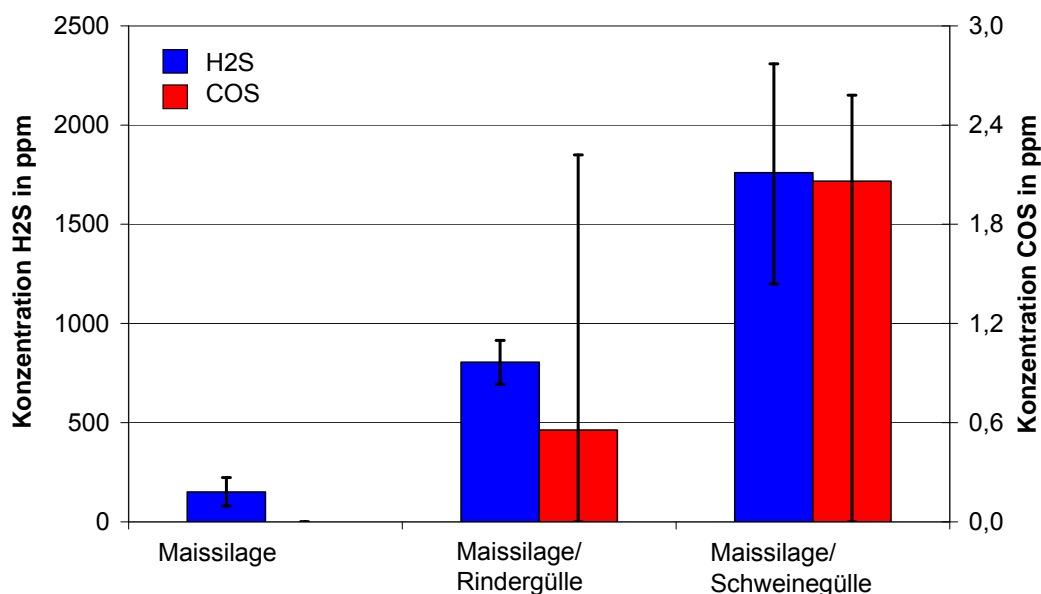
## 4.2 Einflussgrößen auf die Spurengasbildung

### 4.2.1 Substrate

Die Menge und die Zusammensetzung des produzierten Biogases hängen entscheidend von den Inhaltsstoffen der Substrate ab. Abschätzungen zur Gasqualität, die sich aufgrund von Parallelen im Abbauprozess an den Verdauungsvorgängen bei Wiederkäuern orientieren, gestalten sich in der Praxis schwierig, weil einerseits die genaue Substratzusammensetzung nicht bekannt ist und andererseits von einem vollständigen Abbau ausgegangen wird, der aber kaum erreicht wird (FNR 2004, WELLINGER 1991). Außerdem berücksichtigen die Berechnungen nicht, dass sich die Gase zum Teil in der Prozessflüssigkeit lösen. So liegt der Methangehalt meistens über den Erwartungen, weil Kohlendioxid

und Ammoniak eine recht gute Löslichkeit besitzen und Schwefelwasserstoff zum Teil durch im Substrat befindliche Schwermetalle ausgefällt wird (WELLINGER 1991).

Der Einfluss der Substrate wurde anhand der kontinuierlich, im mesophilen Temperaturbereich betriebenen Rührkesselreaktoren untersucht. Bei den eingesetzten Substraten handelte es sich um eine Monovergärung von Maissilage und jeweils 50 % Mischungen von Maissilage und Rindergülle bzw. Schweinegülle.



**Abbildung 68:** Vergleich der Bildung von Schwefelverbindungen für verschiedene Substrate

In **Abbildung 68** sind die durchschnittlich gebildeten Schwefelwasserstoff- und Carbonylsulfidmengen dieser Substrate dargestellt. Die schwarzen Linien charakterisieren jeweils die gemessenen Minimal- und Maximalwerte. Die Monofermentation mit Maissilage enthielt mit 151 ppm im Mittel die geringsten Schwefelwasserstoffkonzentrationen. Die Maissilage/Rindergülle-Kombination lieferte zwischen 694 und 915 ppm H<sub>2</sub>S. Darüber hinaus konnten Spuren von Carbonylsulfid in einigen Messungen nachgewiesen werden. Im Maissilage/Schweinegülle-Reaktor bildeten sich mit 2309 ppm maximal und 1760 ppm im Durchschnitt die größten Mengen Schwefelwasserstoff. Mit einer Ausnahme wurde auch Carbonylsulfid mit einer Maximalkonzentration von 2,6 ppm detektiert.

Gasförmige Schwefelverbindungen entstehen hauptsächlich durch die Reduktion von Sulfaten oder durch den mikrobiologischen Abbau schwefelhaltiger Proteine (VISSCHER 1996, SPOELSTRA 1980). Neben den allgemeinen Inhaltsstoffen der Substrate, wie zum Beispiel Rohfett-, Rohprotein- und Rohfaseranteil, spielt beim Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen ebenso die Düngung der Anbauflächen für die chemische Zusammensetzung eine

bedeutende Rolle. So soll eine Schwefeldüngung der Anbaufläche vor der Vegetationsperiode den Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases erhöhen (SPRENGER 2006).

**Tabelle 41:** Protein- und Fettgehalt sowie Verdaulichkeit verschiedener Substrate (SPRENGER 2006, WELLINGER 2001)

Substrat	Rohprotein (g/kg TS)	Verdaulichkeit (%)	Rohfett (g/kg TS)	Verdaulichkeit (%)
Maissilage	88	56	36	79
Rindergülle	156	14,4	7,5	27,6
Schweinegülle	160	47	12,3	69

TS: Trockensubstanz

Maissilage enthält die geringsten Mengen an Rohprotein, das für die Bildung von flüchtigen Schwefelverbindungen von entscheidender Bedeutung ist. Im Vergleich dazu beträgt der Anteil an Rohprotein in der Trockensubstanz für Schweine- und Rindergülle fast das Doppelte (**Tabelle 41**). Auffällig ist dabei der niedrige abbaubare Anteil (Verdaulichkeit) bei Rindergülle, was WELLINGER *et al.* (2006) auf eine vorherige anaerobe Fermentation im Rinderpansen zurückführen, wodurch weniger leicht abbaubare Substanzen verbleiben. Berücksichtigt man Rohproteingehalt und Abbaubarkeit, erscheinen die deutlich höheren H<sub>2</sub>S-Gehalte im Gas von Rindergülle im Vergleich zu Maissilage zunächst überraschend (**Abbildung 68**). SPOELSTRA (1980) identifizierte den Urin als eine weitere wichtige Quelle von Schwefelverbindungen, die überwiegend in der Form von Sulfaten vorliegen. Für eine grobe Abschätzung des zu erwartenden Anteils an schwefelhaltigen Gasen, müssen daher sowohl organische als auch anorganische Bestandteile berücksichtigt werden.

**Tabelle 42:** Ergebnisse der am ATB durchgeführten Substratanalysen

Substrat	TS (%)	oTS (%TS)	NH <sub>4</sub> -N (g/t FM)	C (%TS)	N (%TS)	S (%TS)
Maissilage	26,2	95,6	306,7	47,5	1,5	0,158
Rindergülle	9,9	70,1	1638,4	36,2	2,3	0,417
Schweinegülle	7,6	72,4	2453,8	41,1	2,7	0,551

TS: Trockensubstanz N: Stickstoff oTS: organische Trockensubstanz FM: Frischmasse  
C: Kohlenstoff S: Schwefel NH<sub>4</sub>-N: Ammonium-Stickstoff

In der vor jedem Versuch durchgeführten Substratanalyse wurde der Gesamtschwefelgehalt bestimmt (**Tabelle 42**). Der Schwefelgehalt in der Trockensubstanz von Maissilage betrug nur rund ein Drittel der in den beiden Güllearten ermittelten Anteile, und Schweinegülle enthielt 17 % mehr Schwefel als Rindergülle. Die Substrateigenschaften korrespondieren damit in Reihenfolge und Größenordnung recht gut mit den Ergebnissen der Gasanalyse. Die extrem hohen H<sub>2</sub>S-Werte und die kontinuierliche Präsenz von Carbonylsulfid

im Maissilage/Schweinegülle-Fermenter sind vermutlich mit dem hohen und gut abbaubaren Rohproteinanteil sowie dem hohen Sulfatanteil zu erklären.

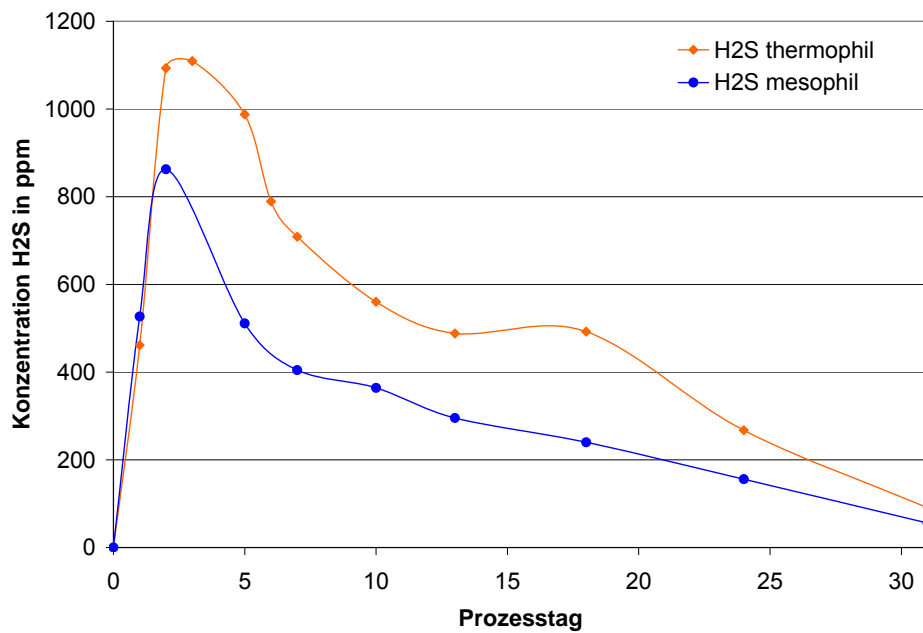
#### **4.2.2 Temperatur**

Der Einfluss der Temperatur auf die Spurengasbildung bei der anaeroben Vergärung von landwirtschaftlichen Produkten wurde anhand der durchgeführten Batch-Versuche untersucht. Für jedes Substrat erfolgte der parallele Ansatz eines mesophilen und thermophilen Versuchs. Um einen optimalen Prozessverlauf zu gewährleisten, kamen mesophile und thermophile Gärrückstände aus verschiedenen Reaktoren als Impfmateriale zum Einsatz. Beispielfhaft werden an dieser Stelle die Vergärung von 100 % Roggen-GPS im mesophilen und thermophilen Temperaturbereich miteinander verglichen.

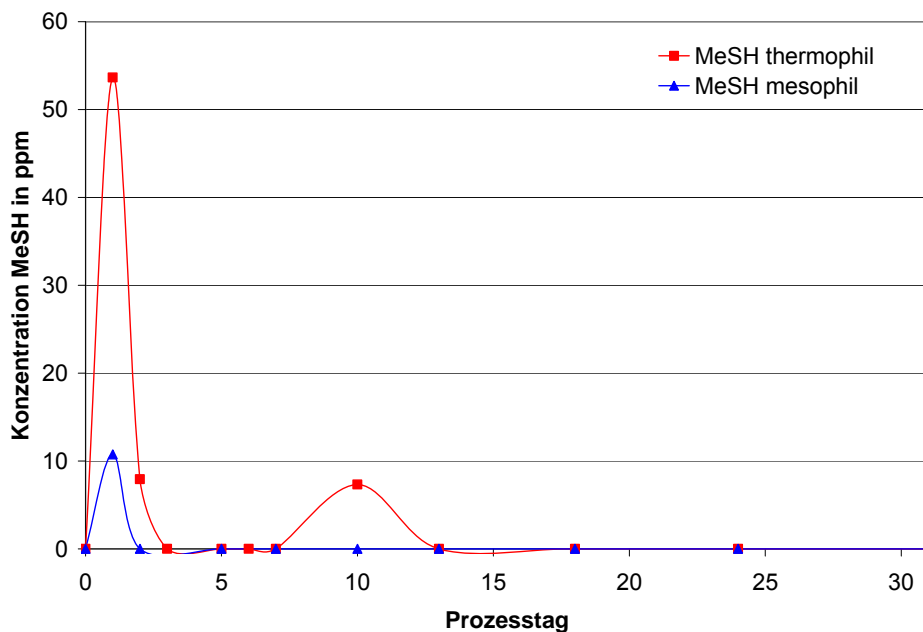
Mit Ausnahme des ersten Gärtages erzielte der Versuch bei thermophilen Temperaturen deutlich höhere Schwefelwasserstoffwerte als der mesophile Ansatz. Sein Maximum erreichte der mesophile Versuch am zweiten Prozesstag mit 863 ppm und der thermophile am dritten Tag mit 1109 ppm. Nach Erreichen des Maximums klang die  $H_2S$ -Konzentration des mesophilen Versuches zunächst rasch und ab Beginn der zweiten Woche deutlich langsamer ab. In der zweiten Woche verlief das Abklingen unter Ausbildung eines kleinen Plateaus. Der Graph des thermophilen Ansatzes ist durch ein breiteres Maximum gekennzeichnet. Das Abklingen zeigte zu Beginn einen ähnlichen Verlauf wie die mesophile Kurve. Die Ausprägung eines Plateaus fiel deutlich stärker aus und zeigte sich etwas später (dritte Woche). Am Ende des Batch-Versuches näherten sich beide  $H_2S$ -Werte an und erreichten mit 56 bzw. 91 ppm ähnliche Niveaus (**Abbildung 69**).

Methylmerkaptan ( $MeSH$ ) wurde im mesophilen Experiment nur am ersten Gärtag mit 11 ppm detektiert. Im thermophilen Ansatz erreichte Methylmerkaptan einen Spitzenwert von 54 ppm. Die Konzentration fiel bereits am dritten Tag unter die Nachweisgrenze. Am zehnten Versuchstag konnte noch einmal eine  $MeSH$ -Konzentration von 7 ppm im Biogas nachgewiesen werden (**Abbildung 70**).





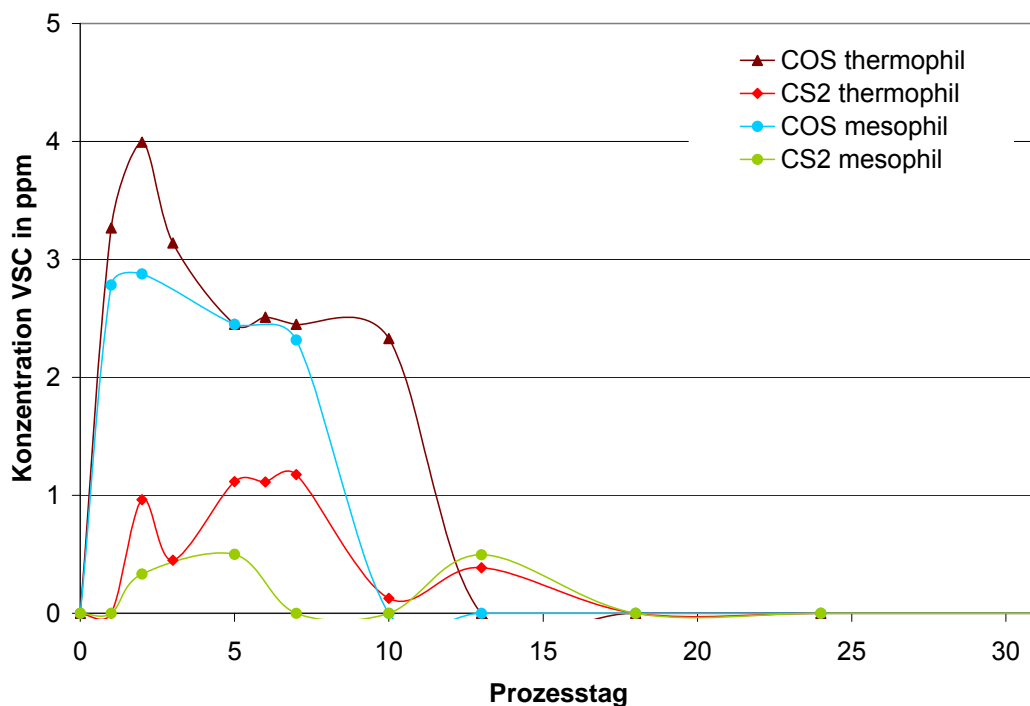
**Abbildung 69:** H<sub>2</sub>S-Gehalte bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS mit unterschiedlichen Prozesstemperaturen



**Abbildung 70:** MeSH-Gehalte bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen

Die Carbonylsulfid-Konzentration (COS) des thermophilen Ansatzes war größer als die des mesophilen Versuches. Beide erreichten das Maximum mit 4 bzw. 3 ppm am dritten Versuchstag. Das Abklingen beider Graphen erfolgte über die Bildung eines Sattels zwischen 2 und 3 ppm. Ab dem 10. Tag konnte COS nicht mehr im mesophilen Gas und ab dem 13. Tag auch nicht mehr im thermophilen nachgewiesen werden. Schwefelkohlen-

stoff trat im Bereich der Nachweisgrenze in den mesophilen Proben bis zum fünften Prozesstag und noch einmal am 13. Tag auf. In den thermophilen Gasproben lag die Konzentration etwas höher. Ein Nachweis von CS<sub>2</sub> konnte bis zum 13. Prozesstag erbracht werden (**Abbildung 71**).



**Abbildung 71:** Konzentrationen von COS und CS<sub>2</sub> bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen

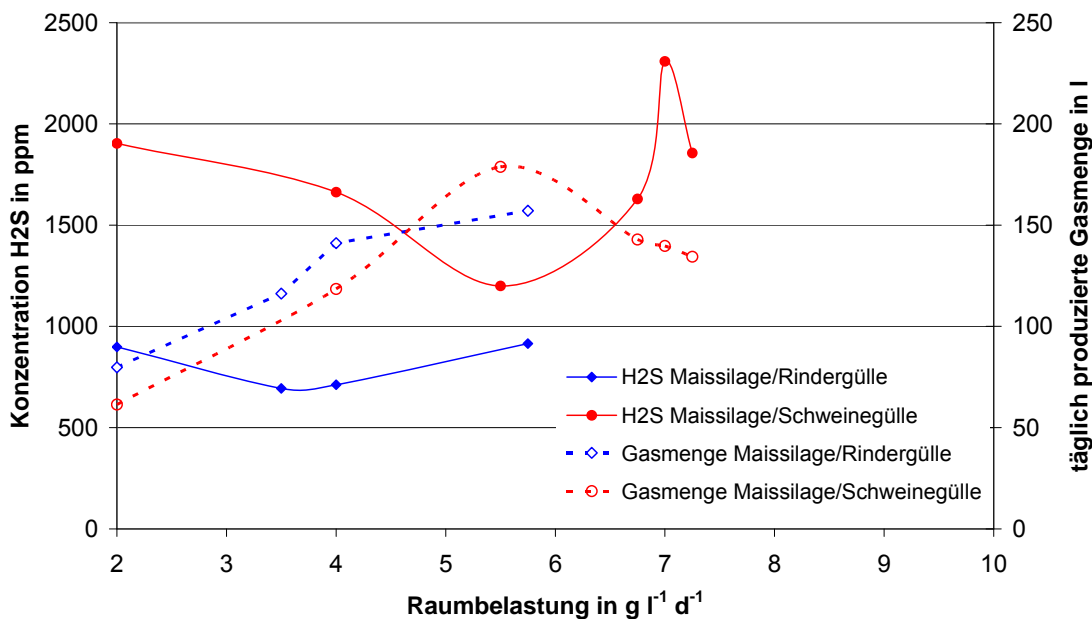
Die Konzentrationen sämtlicher Schwefelverbindungen des thermophilen Versuches überstiegen die Werte des mesophilen Ansatzes. Oftmals waren die Substanzen in den thermophilen Proben länger präsent. Mit steigender Temperatur erhöht sich gemäß der Arrhenius-Gleichung die Reaktionsgeschwindigkeit vieler chemischer Reaktionen (FNR 2004, ANGELIDAKI 2003). Außerdem steigen oftmals die Wachstumsraten der anaeroben Bakterien bis zu einem bestimmten Maß (ANGELIDAKI 2003). Höhere Temperaturen bewirken einen schnelleren anaeroben Abbau des Substrates. Ferner führt eine thermophile Prozessführung zu einer schnelleren und effektiveren Hydrolyse fester und fetthaltiger Substratbestandteile. Dadurch werden mit der thermophilen Vergärung deutlich höhere Abbauraten erzielt (ANGELEDAKI 2003, BISCHOFBERGER 2005). Der effizientere Abbau von schwefelhaltigen Verbindungen bei höheren Prozesstemperaturen könnte daher auch zu höheren Konzentrationen von Schwefelverbindungen im Biogas führen. Außerdem nimmt bei höheren Prozesstemperaturen die Löslichkeit von Gasen, also auch von Schwefelwasserstoff und anderer flüchtigen Schwefelverbindungen, ab (SOMMER 1983). Folglich befindet sich bei thermophilen Verhältnissen mehr H<sub>2</sub>S in der Gasphase, während bei me-

sophilen Temperaturen ein deutlich größerer Teil in dissoziierter gelöster Form ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) oder als undissoziierter Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase vorliegt (BISCHOFBERGER 2005).

### 4.2.3 Raumbelastung

Beim Betrieb von Biogasanlagen stehen vor allem ökonomische Überlegungen im Vordergrund. Daraus ergibt sich eine Konkurrenz zwischen maximaler Gasausbeute und Fermentergröße. Ein vollständiger Abbau organischen Materials erfordert mitunter lange Verweilzeiten im Fermenter, da einige Stoffe erst nach längeren Zeiträumen abgebaut werden. Entsprechend groß müsste das Behältervolumen gewählt werden, was sowohl bei Bau als auch bei Betrieb höhere Kosten verursachen würde. Aus diesem Grund wird eine Optimierung zwischen wirtschaftlichem Aufwand und Abbauleistung angestrebt. In Angesicht dieser Tatsache besitzt die Raumbelastung eine gewisse Bedeutung. Sie gibt an, wie viel Masse organischer Trockensubstanz dem Fermenter je Volumen- und Zeiteinheit zugeführt wird (FNR 2004).

Der Einfluss der Raumbelastung auf die Konzentration von flüchtigen Schwefelverbindungen im Biogas wurde an zwei mesophilen, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren untersucht. Als Substrate kamen Mischungen aus Maissilage/Schweinegülle sowie Maissilage/Rindergülle zum Einsatz, wobei die Verhältnisse jeweils 50 % betragen. Die Raumbelastungen erhöhten sich beim Maissilage/Rindergülle-Reaktor von 2 auf  $5,75 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  und beim Maissilage/Schweinegülle-Reaktor von 2 auf  $7,25 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .



**Abbildung 72:** H<sub>2</sub>S-Konzentration bei der kontinuierlichen Vergärung mit Rührkesselreaktor verschiedenen Raumbelastungen

Für die graphische Darstellung des Verhaltens der Fermenter bei Steigerung der Raumbelastung wurde Schwefelwasserstoff ausgewählt (**Abbildung 72**). Bei beiden Reaktoren zeigte sich bei Erhöhung der Raumbelastung zunächst eine Reduzierung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes. Im weiteren Verlauf der Experimente stieg die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration des Maissilage/Rindergülle-Reaktors mit wachsender Raumbelastung leicht an und erreichte bei einer Belastung von  $5,75 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  mit 915 ppm seinen höchsten Wert. Der Maissilage/Schweinegülle-Reaktor war bis zu einer Raumbelastung von  $5,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  durch ein Absinken des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes gekennzeichnet. Erst bei einer Steigerung von 5,5 auf  $7,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  gab es einen starken Anstieg des Schwefelwasserstoffanteils. Eine weitere Belastungssteigerung auf  $7,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  bewirkte eine nicht zu erklärende  $\text{H}_2\text{S}$ -Verringerung. Außerdem wurden zu Beginn der Versuche im Gas des Maissilage/Rindergülle-Reaktors Spuren von Carbonylsulfid detektiert. Im Maissilage/Schweinegülle-Fermenter wurde mit Ausnahme von  $4,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  bei allen Belastungsstufen etwa 2,5 ppm Carbonylsulfid nachgewiesen.

Möglicherweise könnten Schwefelwasserstoff und bestimmte andere flüchtige Schwefelverbindungen Indikatoren für die Effizienz eines Biogasprozesses sein (BISCHOFBERGER 2005, ANDERSSON 2004). Sulfatreduzierende Bakterien und Methanbakterien konkurrieren teilweise um dieselben Stoffe wie zum Beispiel Wasserstoff, Essigsäure und Methanol. Sulfatreduzierende Bakterien sind gegenüber den Methanbakterien energetisch begünstigt, so dass Wasserstoff und Essigsäure bevorzugt für die Sulfatreduktion verwendet werden. Für die Methanproduktion steht nur noch der Rest der Ausgangsstoffe zur Verfügung (BISCHOFBERGER 2005, STAMS 2003). Im Vergleich zu Methanbakterien sind sulfatreduzierende Bakterien deutlich vielseitiger. Propion- und Buttersäure können von einzelnen Arten sulfatreduzierender Bakterien direkt abgebaut werden (STAMS 2003). Tritt eine Hemmung der Methanbakterien infolge zu hoher Substratzugaben auf, reichern sich im Reaktor organische Säuren an. Daraus resultieren ein Abfall des pH-Wertes und ein Rückgang der Gasproduktion. Die geringere Gasproduktion führt zu einem Anstieg des Schwefelwasserstoffgehaltes. Im Extremfall verstärkt die Anwesenheit einer zu großen Menge  $\text{H}_2\text{S}$  noch die Hemmwirkung, so dass es zum totalen Erliegen der Methanbildung aus Essigsäure kommen kann (BISCHOFBERGER 2005).

Das Absinken der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration in **Abbildung 72** könnte mit einer Prozessstabilisierung zusammenhängen. Die niedrigen Raumbelastungen von 2 bis  $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  beim Maissilage-Rindergülle-Reaktor wurden über einen längeren Zeitraum beibehalten, so dass den Methanbakterien ausreichend Zeit für das Wachstum blieb. Die weitere Steigerung der Raumbelastung erfolgte in deutlich geringeren zeitlichen Abständen. Die Stufen  $6,75$  bis  $7,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  wurden jeweils nur eine Woche beibehalten. Vermutlich führte die rasche Erhöhung der Substratmenge zu einem unzureichendem Abbau der Zwischenprodukte aus den vorangegangenen Prozessstufen, so dass möglicherweise eine leichte Substrathemmung eintrat, die sich in einer deutlichen Erhöhung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes äußerte (FNR 2004, BISCHOFBERGER 2005). Der niedrigere  $\text{H}_2\text{S}$ -Wert der letzten dargestellten Belastungsstufe lässt sich nur über eine erneute Stabilisierung des Prozesses erklären. Die detektierten

Spuren von Carbonylsulfid könnten gemäß SPOELSTRA (1980) von sulfatreduzierenden Bakterien erzeugt worden sein.

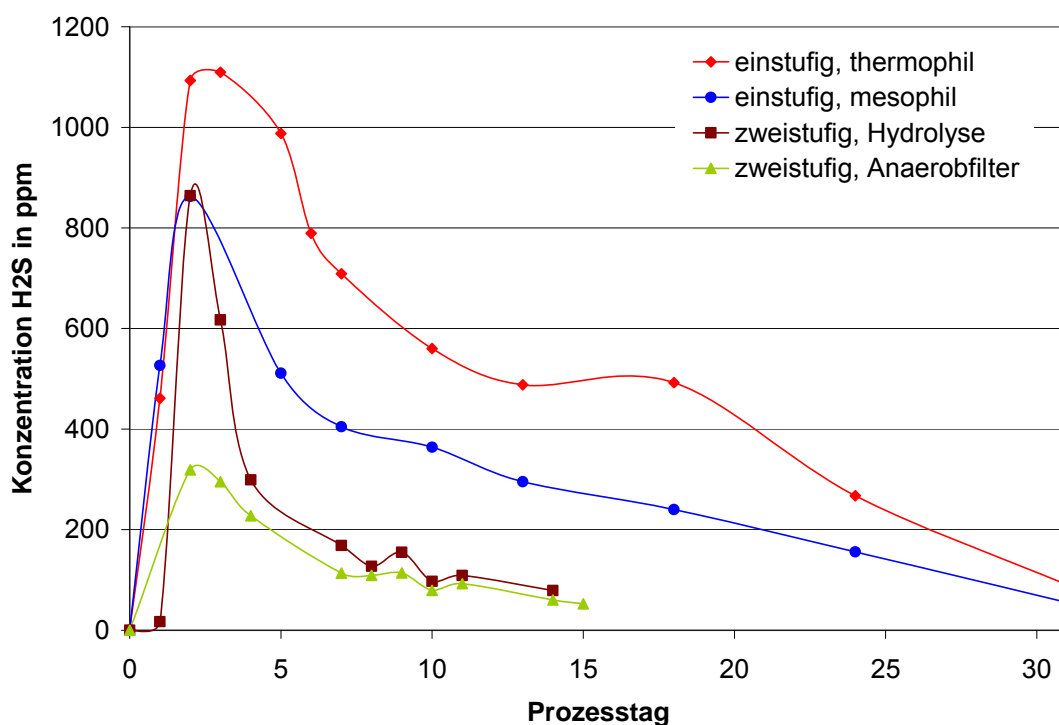
ANDERSSON *et al.* (2004) stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass der Gehalt an Dimethylsulfid immer dann besonders niedrig war, wenn der Biogasprozess effektiv arbeitete. Allerdings bedarf die Bestätigung dieser These noch weiterer Untersuchungen.

Der anaerobe Abbau schwefelhaltiger Substrate kann über viele verschiedene Abbauewege verlaufen, wobei Methylmerkaptan und Dimethylsulfid Zwischenprodukte in der Abbaukette mit dem Endprodukt Schwefelwasserstoff darstellen (NOVAK 2006, FINSTER 1992, HIGGINS 2005, VISSCHER 1996, KIENE 1988). Bei den durchgeführten Versuchen wurden weder Dimethylsulfid noch Methylmerkaptan detektiert, was vermutlich auf den noch einwandfrei funktionierenden Gärprozess zurückzuführen ist. Die gute Gasbildung und Gasqualität deuten ebenfalls auf einen ausgewogenen Abbauprozess hin.

#### **4.2.4 Prozesstrennung**

In landwirtschaftlichen Biogasanlagen kommen meist ein- oder zweistufige Fermentationsverfahren zum Einsatz. Bei den zweistufigen Verfahren wird eine räumliche Trennung der Abbauphasen vorgenommen. Im ersten Behälter finden die Hydrolyse sowie die Versäuerung und im zweiten Reaktor die Acetatbildung und Methanisierung statt. Die Trennung der Abbauphasen ermöglicht die Entwicklung von spezialisierten, leistungsfähigen Biozönosen bei gleichzeitiger Ausschaltung von Beeinträchtigungen, die aus den unterschiedlichen Milieuanforderungen der einzelnen Mikroorganismen erwachsen.

Für den Vergleich einer einstufigen und zweistufigen Fermentation wurden die thermophilen und mesophilen Batch-Versuche sowie die zweistufige Feststoffvergärung mit Bioleaching herangezogen. Als Substrat wurde 100 % Roggen-GPS eingesetzt. Die Hydrolysestufe der zweistufigen Anlage arbeitet thermophil und der Anaerobfilter mesophil. Die Berieselung des Substrates mit dem Perkolat erfolgte alle 30 Minuten für eine Dauer von einer Minute.



**Abbildung 73:** Verlauf der  $H_2S$ -Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen

Die  $H_2S$ -Werte beider Batch-Ansätze lagen über denen des zweistufigen Verfahrens, wobei der thermophile mit 1109 ppm den Spitzenwert lieferte. Der Hydrolysereaktor erreichte hinsichtlich des Maximums das Niveau des mesophilen Batch-Versuchs, war aber durch ein deutlich schnelleres Abklingen der  $H_2S$ -Konzentrationen gekennzeichnet. Die deutlich geringsten  $H_2S$ -Gehalte erzielte der Anaerobfilter mit 319 ppm. Bereits nach zwei Versuchswochen war das Substrat in der zweistufigen Versuchsanordnung weitgehend abgebaut und die Gasproduktion ging deutlich zurück (**Abbildung 73**).

Der thermophile Batch- und der Hydrolysereaktor bildeten das meiste Methylmerkaptan, wobei der Hydrolysebehälter einen Tag später sein Maximum erreichte. Deutlich geringere Methylmerkaptan-Werte zeigten Anaerobfilter und mesophiler Batch-Ansatz, bei dem sogar nur am ersten Tag Methylmerkaptan detektiert wurde. Methylmerkaptan war in beiden Behältern des zweistufigen Verfahrens bis zum Ende der Versuchsreihe im Gas präsent, während beim thermophilen Batch-Versuch diese Substanz nach dem dritten Tag nur noch einmal am zehnten Versuchstag detektiert wurde (**Abbildung 74**). Dimethylsulfid konnte bei den Batch-Ansätzen nur am ersten Prozesstag im thermophilen Behälter (13 ppm) nachgewiesen werden. Die Gasproben beider Prozessstufen der Feststoffvergärung enthielten bis zum fünften Versuchstag Dimethylsulfid in einer Konzentration von 11 - 12 ppm (**Abbildung 75**).

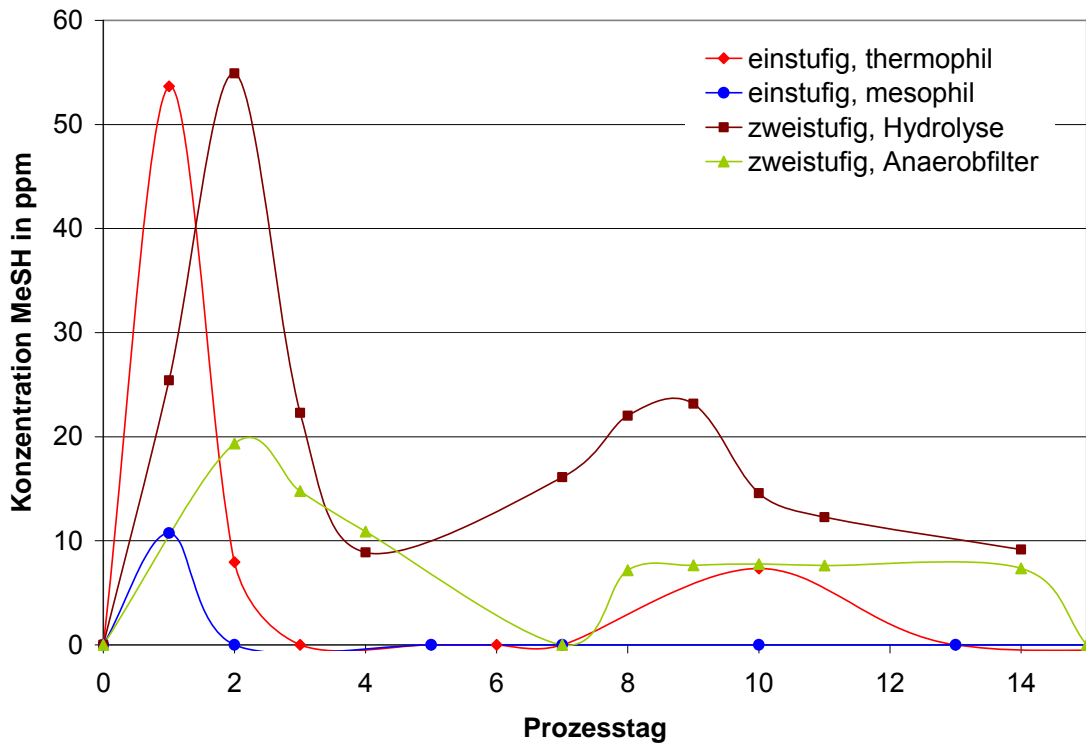


Abbildung 74: Verlauf der MeSH-Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen

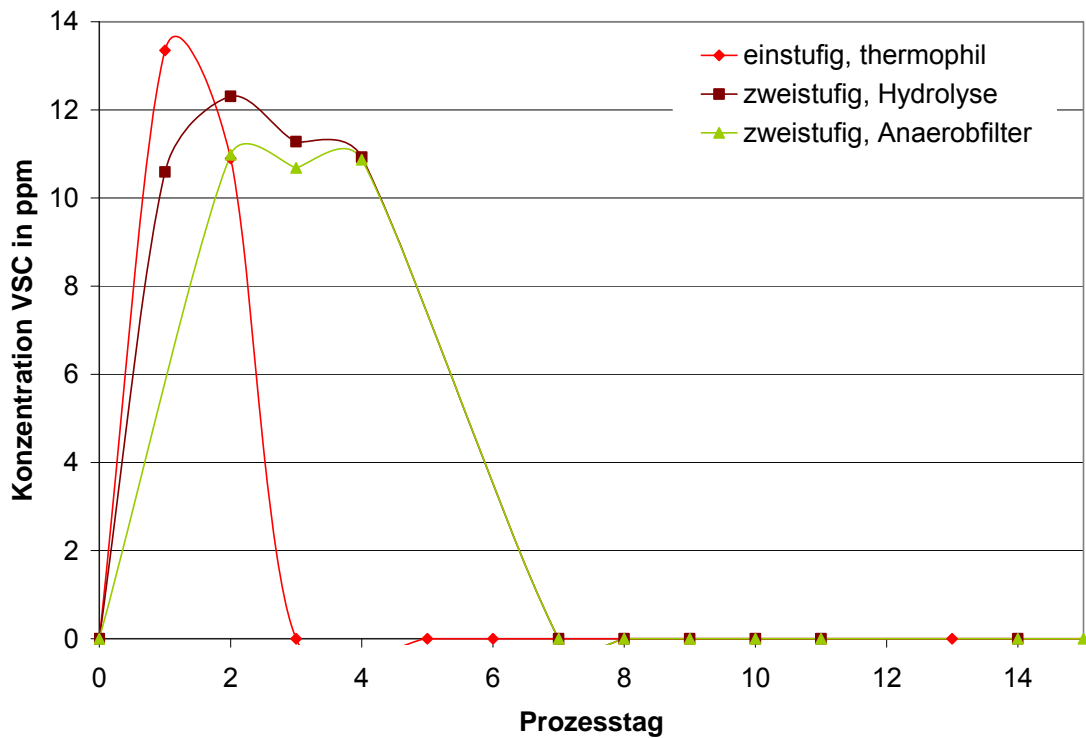


Abbildung 75: Verlauf der DMS-Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen

Die geringsten Mengen an Schwefelwasserstoff im Gas des Anaerobfilters, das für eine energetische Nutzung relevant ist, könnten auf eine ausgewogene Prozessführung hindeuten. Dem widerspricht aber, dass im Gegensatz zum mesophilen Batch-Ansatz hier deutlich größere Mengen Methylmerkaptan und Dimethylsulfid detektiert wurden. Bemerkenswert ist vor allem, dass Methylmerkaptan mit einer Ausnahme über die gesamte Versuchsdauer nachgewiesen werden konnte. In vorangegangenen Arbeiten zum anaeroben Abbau organischen Materials wurden Methylmerkaptan und Dimethylsulfid als Zwischenprodukte schwefelhaltiger Ausgangsprodukte identifiziert (NOVAK 2006, FINSTER 1992, HIGGINS 2005, VISSCHER 1996, KIENE 1988). Dies lässt die Vermutung zu, dass der Abbauprozess im Anaerobfilter Möglichkeiten zur Optimierung bietet. Zukünftig könnte die zweistufige Feststoffvergärung mit Bioleaching wegen des insgesamt niedrigeren Gehaltes an Schwefelverbindungen im Biogas durchaus eine interessante Verfahrensvariante für die energetische Nutzung mittels schadgasempfindlicher Technologien sein.

### 4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei den Spurengasanalysen wurden im Biogas neben großen Mengen  $H_2S$  weitere Schwefelverbindungen, wie Beispiel Methylmerkaptan, Dimethylsulfid und Carbonylsulfid, nachgewiesen. Vor allem im Rohbiogas der Laborreaktoren konnten erhebliche Konzentrationen von Methylmerkaptan im dreistelligen ppm-Bereich und Dimethylsulfid im zweistelligen ppm-Bereich bestimmt werden. Selbst im durch biologische Entschwefelung gereinigten Biogas der Praxisanlagen wurden zum Teil  $H_2S$ -Konzentrationen über 1000 ppm und Spuren von Methylmerkaptan, Dimethylsulfid, Schwefelkohlenstoff und Carbonylsulfid gemessen.

Die Bildung volatiler Schwefelverbindungen zeigt sich stark von der Zusammensetzung des zugeführten Substrates abhängig. Ein hoher Gesamtschwefelanteil führt auch zu einem erhöhten Anteil Schwefelverbindungen im Biogas.

Die Temperatur, bei der der Prozess abläuft, beeinflusst die Gasqualität ebenso. Höhere Temperaturen bewirken eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und einen schnelleren anaeroben Abbau des Substrates. Ferner führt eine thermophile Prozessführung zu einer schnelleren und effektiveren Hydrolyse fester sowie fetthaltiger Substratbestandteile. Der effizientere Abbau von schwefelhaltigen Verbindungen bei höheren Prozesstemperaturen könnte daher auch zu höheren Konzentrationen von Schwefelverbindungen im Biogas führen.

Außerdem ist die Menge des zugegebenen Substrates ein wichtiger Einflussfaktor auf den Prozessverlauf. Eine zu hohe Substratmenge oder deren zu rasche Erhöhung können leicht zu Störungen im Prozessablauf führen, was sich u.a. in einem Anstieg des  $H_2S$ -Gehaltes niederschlagen kann.

Diskontinuierliche Verfahren zeichnen sich durch einen typischen Gärverlauf und damit stark schwankende Gaszusammensetzung aus. Bei der zweistufigen Feststoffvergärung



traten im Gas des für die Biogasnutzung relevanten Anaerobfilters deutlich geringere  $\text{H}_2\text{S}$ -Werte auf. Allerdings befanden sich fast über die gesamte Versuchsdauer Methylmerktan und Dimethylsulfid im zweistelligen ppm-Bereich im Gas. Insgesamt könnte bei weiterer Verfahrensoptimierung zukünftig die zweistufige Feststoffvergärung mit Bioleaching wegen des insgesamt niedrigeren Gehaltes an Schwefelverbindungen im Biogas durchaus eine interessante Verfahrensvariante für die energetische Verwertung durch schadgasempfindliche Technologien sein.

## 5 Biogasreformierung – Ergebnisse der Überblicksversuche

### 5.1 Teilprozess Reformierung

#### 5.1.1 Wasserstoffreinheit

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Überblicksversuche für den Reformierungsteilprozess beschrieben. Für die Darstellung wurden Box-Whisker-Plots mit Angabe der Quartile und 5. Perzentile erstellt. Zusätzlich sind die Ausreißer in die Diagramme eingetragen. Die Darstellung umfasst die Versuche mit den Reformertemperaturen  $590\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $630\text{ }^\circ\text{C}$  und  $660\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Einstellung bei  $570\text{ }^\circ\text{C}$  war nicht für alle Versuchspunkte stabil und bleibt deshalb unberücksichtigt. Der  $\text{H}_2$ -Gehalt am Ausgang des Reformierungsreaktors liegt für die Modellgase bei allen Versuchseinstellungen zwischen 58 % und 71 %. Er zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Eingangs-Methangehalt. Ein um 10 Prozentpunkte höherer  $\text{CH}_4$ -Anteil führt zu einer fünf Prozentpunkte höheren Wasserstoffkonzentration. Der Einfluss von Raumgeschwindigkeit, Reformertemperatur und S/C-Verhältnis ist durch das Whiskerintervall abzulesen und beeinflusst die Wasserstoffkonzentration um etwa 5 Prozentpunkte (**Abbildung 76**). Der Einfluss der Reformierungstemperatur auf den Wasserstoffgehalt ist vergleichsweise gering und führt mit steigender Temperatur im gesamten Untersuchungsbereich zu einer etwa 2 Prozentpunkte höheren  $\text{H}_2$ -Konzentration.

Das S/C-Verhältnis hat einen etwas größeren Einfluss auf die  $\text{H}_2$ -Konzentration im Ausgangsgas. Die Steigerung des S/C von 3,5 auf 5,0 führt zu etwa 2 Prozentpunkten mehr  $\text{H}_2$ , eine weitere Erhöhung des S/C zeigt hingegen kaum einen Effekt.

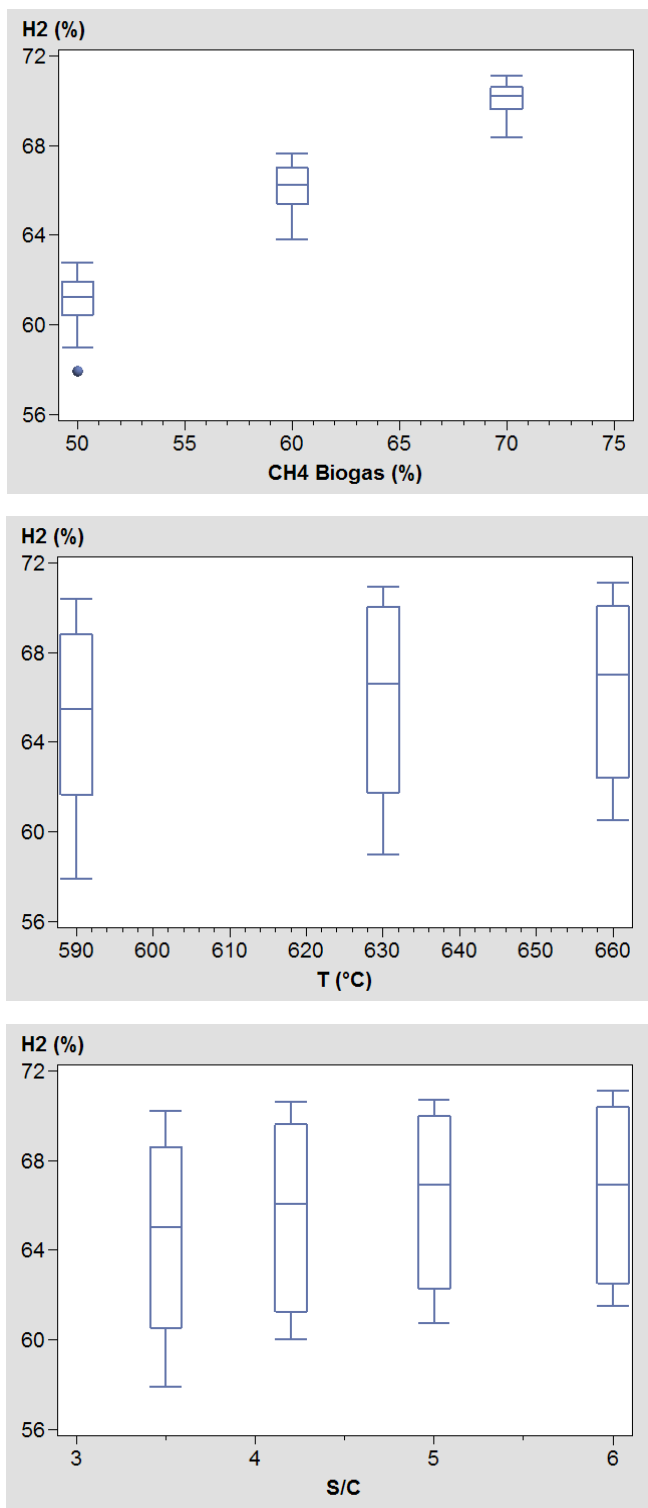


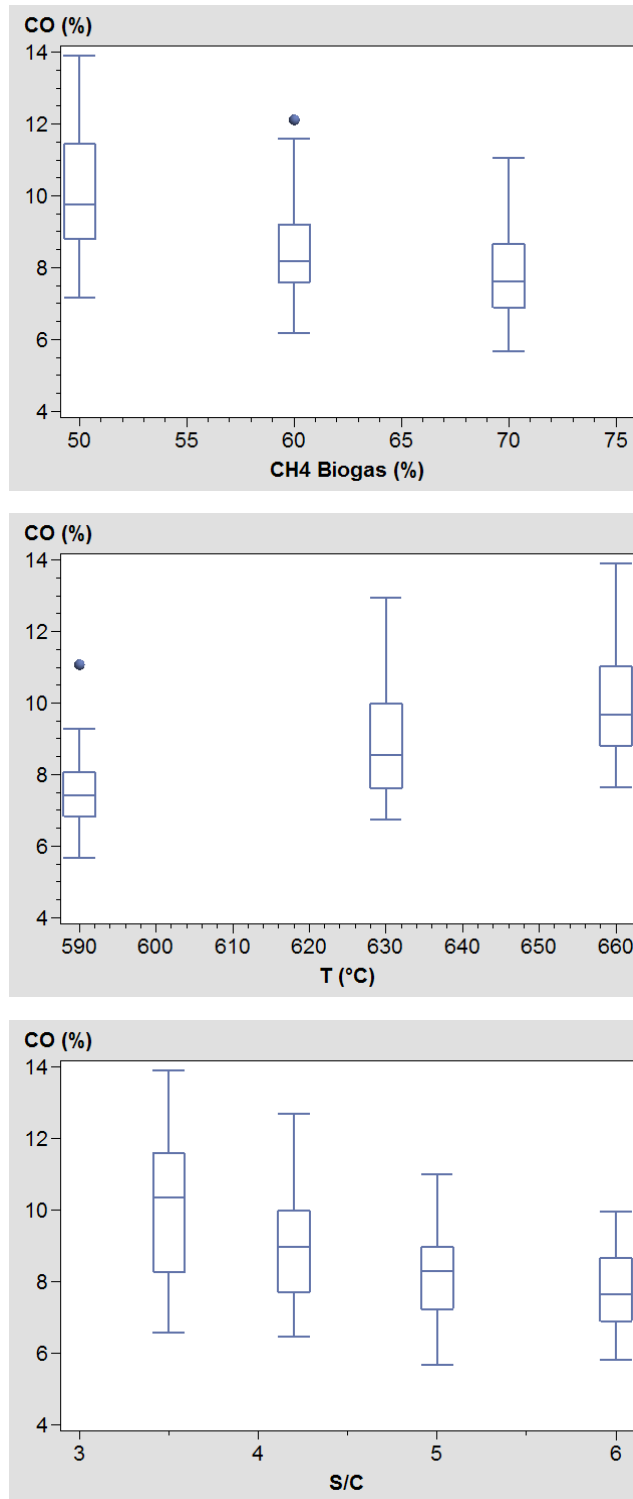
Abbildung 76: H<sub>2</sub>-Konzentration am Ausgang des Reformierungsreaktors (n = 108)

### 5.1.2 Kohlenmonoxidkonzentration

Kohlenmonoxid erreicht in den Überblicksversuchen am Ausgang der Reformierungsreaktors Konzentrationen von 6 bis 14 %. Die mittlere Kohlenmonoxidkonzentration sinkt mit steigendem Eingangsmethangehalt über den gesamten Versuchsraum von annähernd 10 auf etwas über 7 %, aber im Gegensatz zur Wasserstoffkonzentration ist die CO-Konzentration stärker von den Betriebsparametern als von der Biogaszusammensetzung abhängig (**Abbildung 77**).

Der Einfluss der Reformierungstemperatur auf die Kohlenmonoxidkonzentration liegt in der gleichen Größenordnung wie der des Biogas-Methangehalts. Die Kohlenmonoxidkonzentration steigt dabei mit zunehmender Reformierungstemperatur, wobei der Anstieg im unteren Temperaturbereich offenbar größer ausfällt.

Das S/C-Verhältnis hat ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die CO-Konzentration im Ausgang des Reformierungsreaktors. Die mittlere Kohlenmonoxidkonzentration sinkt mit steigendem S/C von mehr als 10 % auf Werte von etwa 7 %. Die Erhöhung des S/C hat im Bereich niedrigerer Werte einen deutlich größeren Einfluss auf die Kohlenmonoxidkonzentration. Die Steigerung des S/C von 5,0 auf 6,0 führt nur noch zu einer geringfügigen Absenkung des CO-Gehalts um etwa 1 %, allerdings werden das Whiskerintervall und die maximale Kohlenmonoxidkonzentration deutlich geringer, so dass davon auszugehen ist, dass vor allem bei niedrigen Biogas-Methangehalten und hohen Temperaturen ein hohes S/C nötig ist, um relativ niedrige CO-Werte zu erreichen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Biogas-Methangehalt, die Reformierungstemperatur und das S/C-Verhältnis einen deutlichen Einfluss auf die CO-Konzentration am Reformerausgang haben. Um niedrige CO-Konzentrationen zu erreichen, sind niedrige Reformierungstemperaturen und hohe S/C-Verhältnisse erforderlich.



**Abbildung 77:** CO-Konzentration am Ausgang des Reformierungsreaktors (n = 108)

### 5.1.3 Methanumsatz

Der Methanumsatz liegt für alle Einstellungen der Überblicksversuche im Bereich von 83 - 98 %. Mit steigendem Biogas-Methangehalt wird der Methanumsatz geringfügig höher. Der mittlere Wert unterscheidet sich um weniger als einen Prozentpunkt.

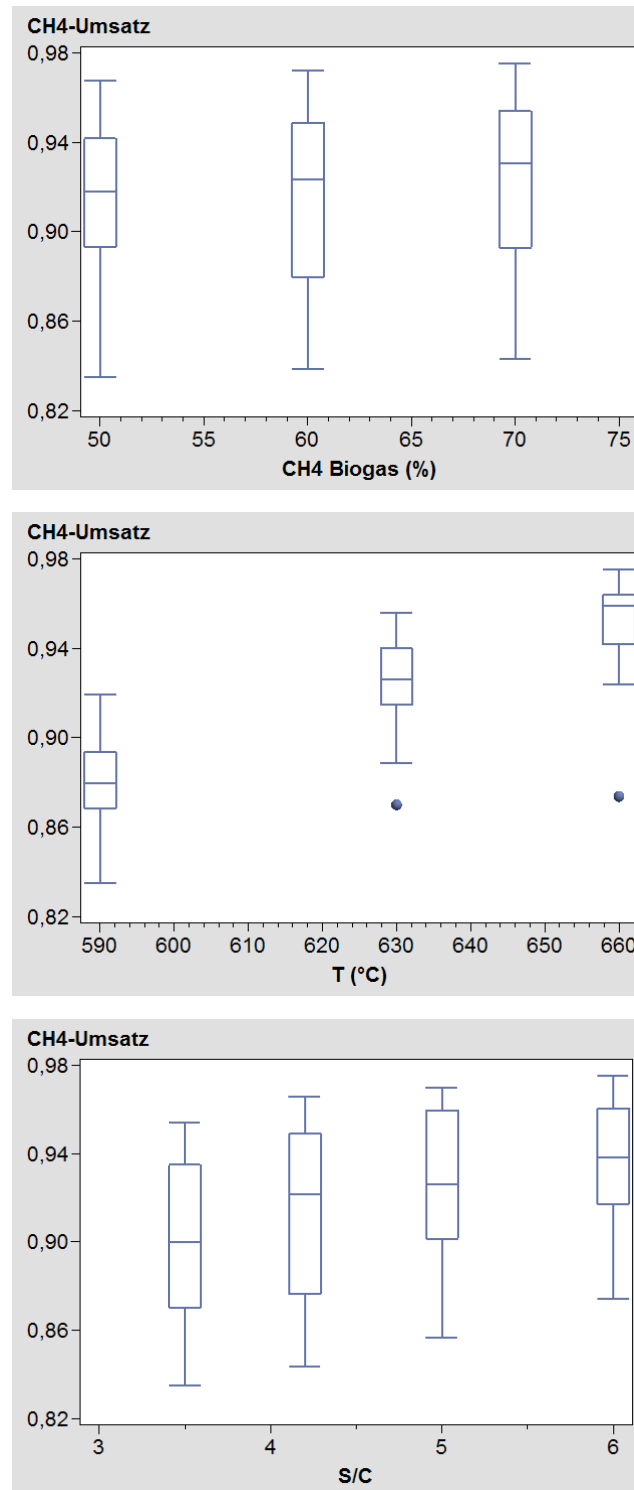


Abbildung 78: Methanumsatz der Reformierung (n = 108)

Der Einfluss der Betriebsparameter auf den Methanumsatz ist erheblich größer und bewirkt bei allen Biogaskompositionen ein Whiskerintervall, das fast 15 Prozentpunkte umfasst (**Abbildung 78**). Höhere Reformierungstemperaturen führen zu einem höheren Methanumsatz. Der Anstieg ist annähernd linear und bewirkt im Versuchsraum eine Steigerung des mittleren Wertes von 88 % auf 95 %.

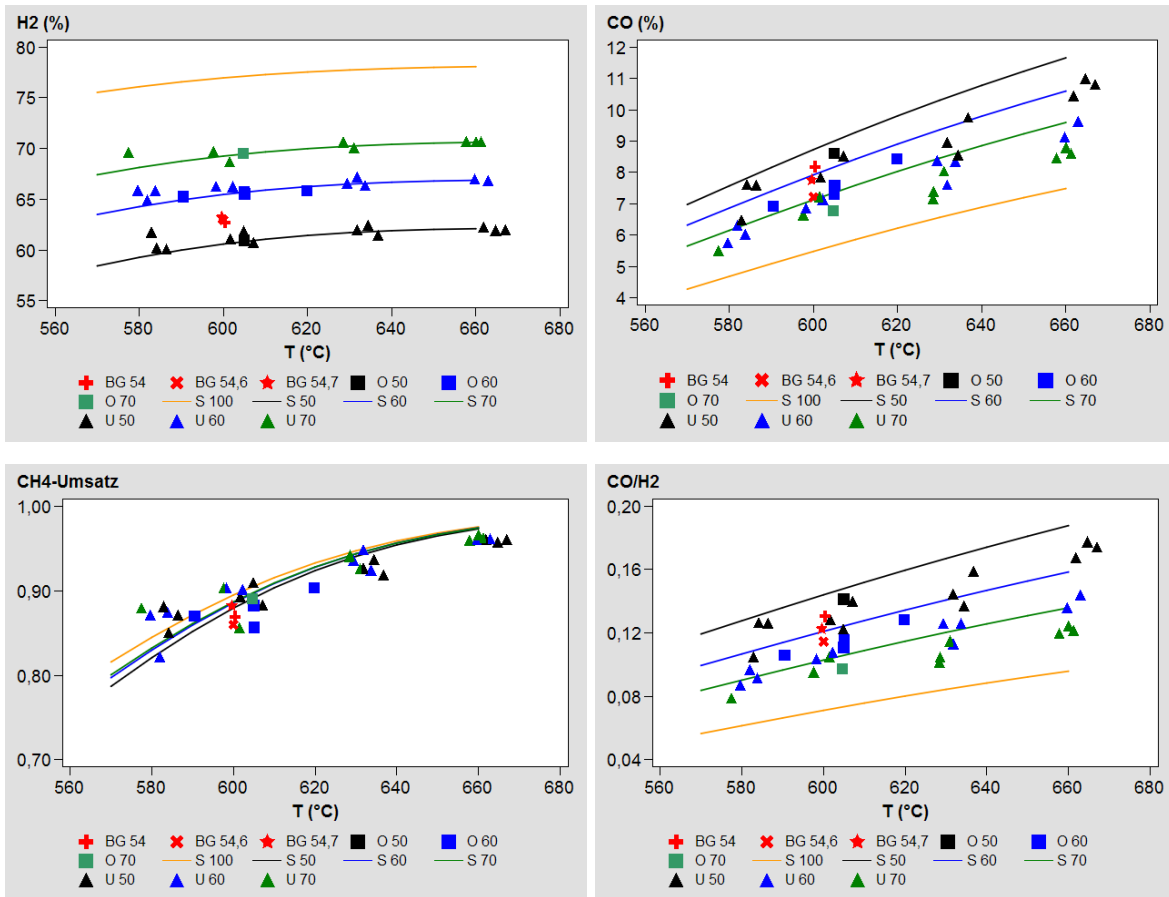
Bei einer Erhöhung des S/C-Verhältnisses von 3,5 auf 5,0 steigt der Methanumsatz von durchschnittlich 90 % auf über 93 %. Der Anstieg ist bei der Steigerung von S/C = 3,5 auf Werte von 4,2 am größten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Methanumsatz von der Reformierungstemperatur und dem S/C-Verhältnis beeinflusst wird. Dabei ist der Einfluss der Reformiertemperatur für den gewählten Versuchsraum größer.

Die Führung des Reformierungsprozesses zielt auf einen hohen Methanumsatz und niedrige Kohlenmonoxidkonzentrationen im Produktgas. Während hohe S/C-Verhältnisse bei dem förderlich sind, ist besteht bei der Reformierungstemperatur ein Zielkonflikt.

#### **5.1.4 Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Simulationsergebnissen**

Der Vergleich der Ergebnisse aus den Überblicks-, Optimierungs- und nativen Biogasversuchen mit den Werten der Prozesssimulation zeigt für den Methanumsatz und die Wasserstoffkonzentration am Ausgang des Reformierungsreaktors insgesamt eine gute Übereinstimmung (vgl. Kapitel 3.2.9), die für ein S/C-Verhältnis von 5,0 exemplarisch dargestellt wird (**Abbildung 79**). Die Methanumsätze und die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen liegen bei Reformertemperaturen über 600 °C auf der Linie, die sich für die Prozesssimulation für die jeweilige Biogaszusammensetzung ergibt. Bei geringeren Temperaturen liegen die Messergebnisse über den theoretischen Werten. Über den gesamten Versuchsbereich zeigen sich Methanumsatz Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration weniger sensitiv gegenüber der gemessenen Reformertemperatur, als die Simulation erwarten lässt. Die Kohlenmonoxidkonzentration liegt unter den berechneten Werten. Die Abweichung steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur. Dementsprechend liegt auch das aus den Messwerten errechnete CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis unter den Simulationswerten.

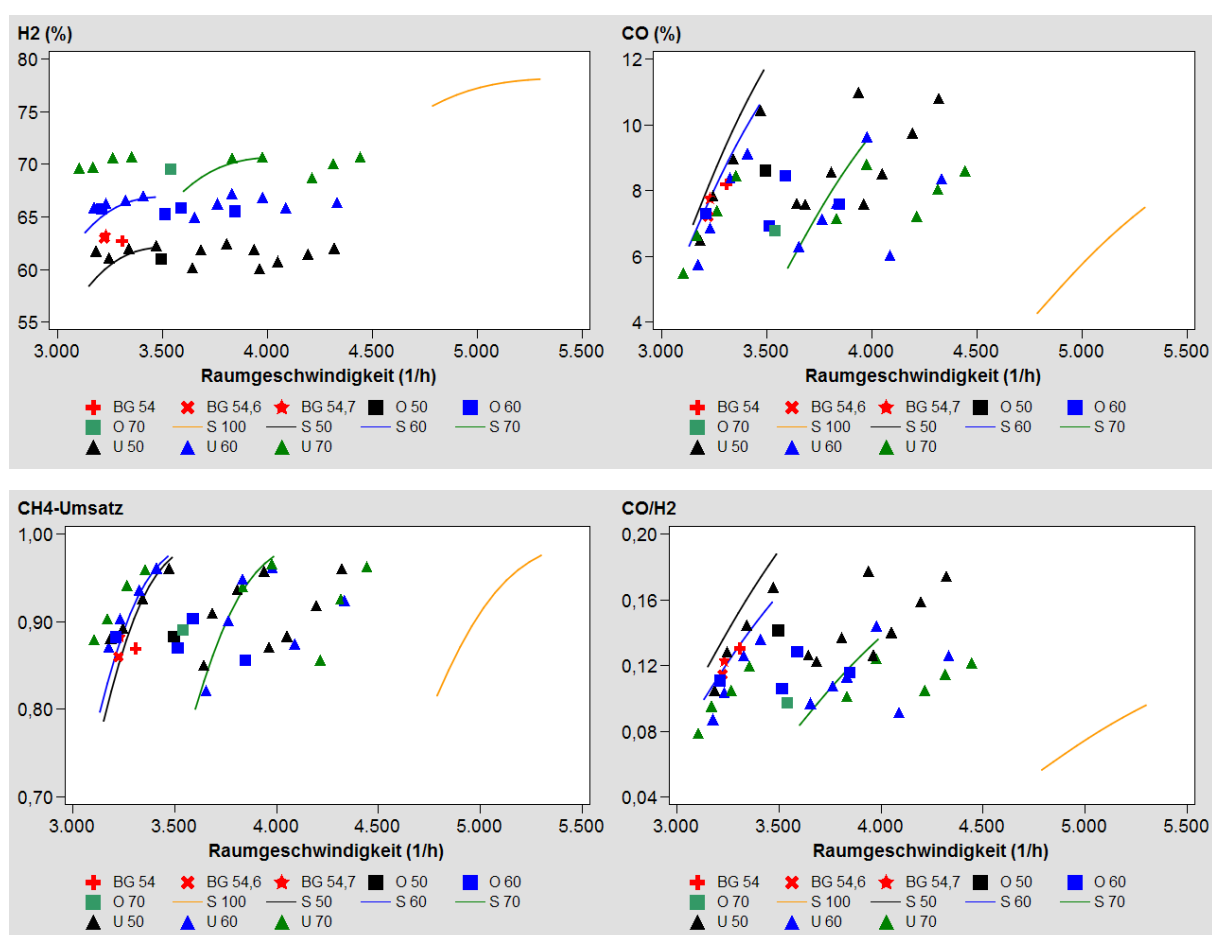


**Abbildung 79:** Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse für den Reformierungsteilprozess bei  $S/C = 5,0$  mit Angabe des Methangehalts in der Legende (U: Übersichtsversuche, O: Optimierungsversuche, BG: natives Biogas, S: Simulation)

Zusätzlich zu den untersuchten Methankonzentrationen, die den Bereich der typischen Biogaszusammensetzungen abdecken, wurde auch die Reformierung von reinem Methan simuliert, um einen Vergleich mit der Erdgasreformierung zu ermöglichen. Dieser zeigt, dass die  $\text{H}_2$ -Konzentration am Reformerausgang bei der Biogasreformierung etwa 10 - 15 Prozentpunkte unter dem der Erdgasreformierung liegt, während die  $\text{CO}$ -Konzentration 1 bis 6 Prozentpunkte höher liegt. Die relative Abweichung ist beim Kohlenmonoxid aufgrund der geringeren Konzentration deutlich höher als beim Wasserstoff und beträgt bei hohen Temperaturen bis zu 100 % (**Abbildung 79**).

Der Methanumsatz erfolgt über zwei Hauptreaktionen (vgl. **Tabelle 18**), bei denen neben  $\text{H}_2$  auch  $\text{CO}_2$ , bzw.  $\text{CO}$  entstehen. Die Reaktionen werden katalysiert und erreichen, wenn keine kinetischen Einflüsse dies verhindern, einen thermodynamische Gleichgewichtszustand. Dazu ist eine ausreichend hohe Kontaktzeit erforderlich, die durch die Raumgeschwindigkeit beschrieben wird (vgl. **Tabelle 37**). Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit führt die kürzere Reaktionszeit bei unterschiedlich schnellen Reaktionsabläufen dazu, dass das thermodynamische Gleichgewicht in den Teilreaktionen nicht erreicht wird. Um solche kinetischen Effekte beurteilen zu können, wurden die Versuche mit unterschiedli-

chen Volumenströmen durchgeführt und mit den Simulationsergebnissen verglichen (**Abbildung 80**). Die Simulationsergebnisse sind von der Raumgeschwindigkeit unabhängig. Der bogenförmige Verlauf in **Abbildung 80** ist nur den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen geschuldet, die in die Berechnung der effektiven Raumgeschwindigkeit eingehen. Die unterschiedlichen Eingangsmolenströme der Simulation zeigen sich in einer seitlichen Verschiebung des Bogens. Für die Darstellung der Messergebnisse bedeuten höhere Volumenströme und Temperaturen jeweils eine Rechtsverschiebung, wobei die Werte bei gleichen Eingangsvolumenströmen eng beieinander liegen. **Abbildung 80** zeigt für alle vier Kenngrößen, dass für den gesamten Untersuchungsraum kein signifikanter Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf besteht.



**Abbildung 80:** Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Stoffwandlungsprozesse im Reformierungsreaktor bei S/C = 5,0 mit Angabe des Methangehalts in der Legende (U: Übersichtsversuche, O: Optimierungsversuche, BG: natives Biogas, S: Simulation)

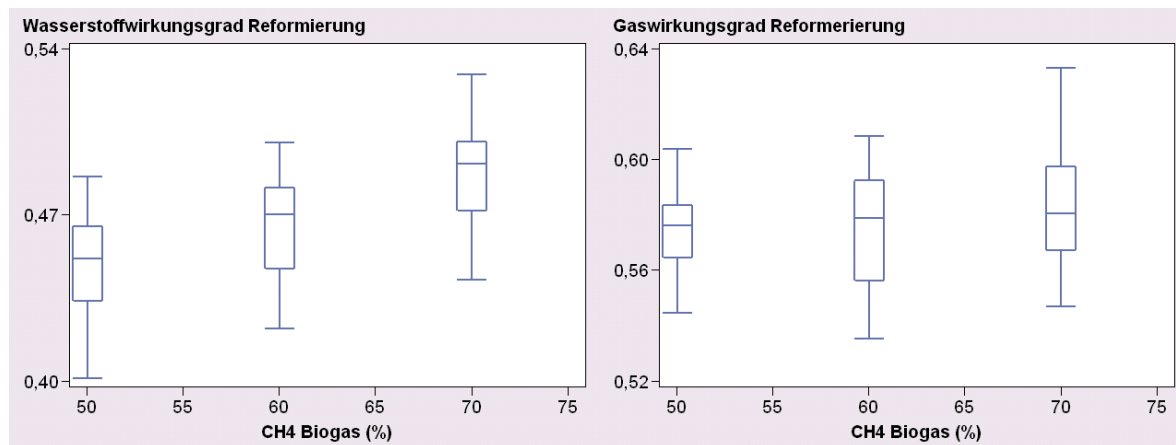
### 5.1.5 Wirkungsgrade

Die thermochemische Energiewandlung des Reformierungs-Teilprozesses wird durch den Wasserstoff- und den Gaswirkungsgrad beschrieben (vgl. **Tabelle 37**). Für beide Wirkungsgrade wird die jeweilige Ausgangsleistung auf die Summe der Eingangsleistung von



Prozess- und Brennergas bezogen. Mit Blick auf den nachfolgenden Brennstoffzellenprozess ist die Erzeugung einer hohen Wasserstoffleistung ausschlaggebend, während für die Effizienz des Gesamtprozesses, bei Nutzung des Anodenabgases, der Gaswirkungsgrad stärker in den Vordergrund tritt.

Im Reformierungsreaktor werden zwischen 40 % und 52 % der zugeführten Brennstoffenergie durch den Wasserstoff gebunden. Der Wirkungsgrad steigt dabei über den gesamten Versuchsraum mit dem Methangehalt des Biogases von durchschnittlich 45 % auf knapp 50 %. Das mit etwa 8 Prozentpunkten vergleichsweise größere Whiskerintervall zeigt, dass die Betriebsparameter einen stärkeren Einfluss als die Biogasqualität auf den Wasserstoffwirkungsgrad hat (**Abbildung 81**).

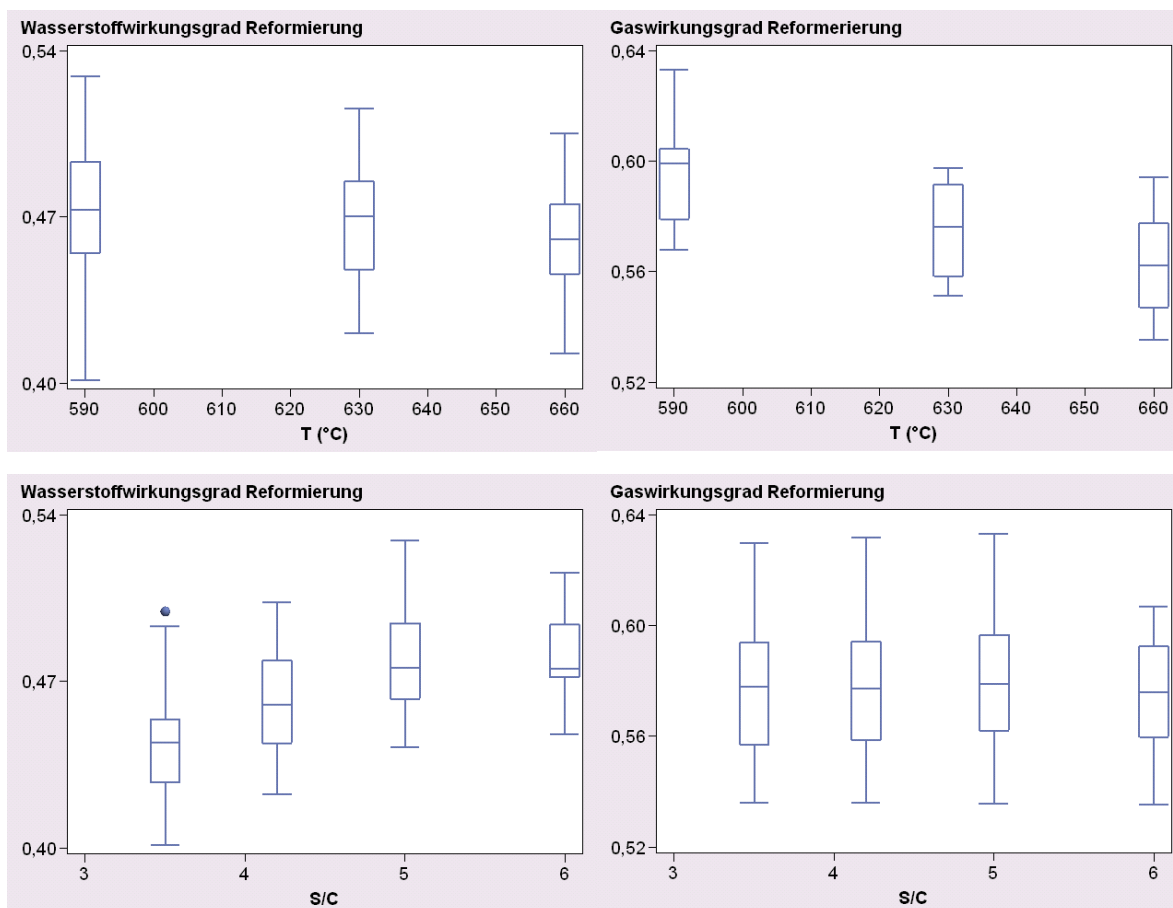


**Abbildung 81:** Wasserstoff- und Gaswirkungsgrade für den Reformierungs-Teilprozess (n=108)

Der Gaswirkungsgrad liegt für alle untersuchten Modellgase bei durchschnittlich 57-58 %. Der Gaswirkungsgrad wird in deutlich geringerem Maße als der Wasserstoffwirkungsgrad von dem Methangehalt des Biogases beeinflusst. Mit zunehmendem Methananteil wird allerdings das Whiskerintervall größer. Der Einfluss der Betriebsparameter auf den Gaswirkungsgrad steigt also mit der Biogasqualität und führt zu einem Anstieg des maximal erreichten Gaswirkungsgrads von geringfügig über 60 % beim energieärmsten Biogas auf mehr als 63 % bei dem energiereichsten Eduktgas (**Abbildung 81**).

Der Einfluss der Betriebsparameter auf die Wirkungsgrade ist der **Abbildung 82** zu entnehmen. Höhere Reformierungstemperaturen führen zu einem geringeren Wasserstoffwirkungsgrad. Dieser sinkt von durchschnittlich über 47 % bei 590 °C auf unter 46 % bei 66 °C. Allerdings ist das Whiskerintervall bei niedrigen Reformertemperaturen deutlich größer, und der schlechteste Wasserstoffwirkungsgrad wird mit 40 % bei einer Temperatur von 590 °C erreicht. Der Wasserstoffwirkungsgrad steigt mit höheren S/C-Verhältnissen um etwa 3 Prozentpunkte an, erreicht aber bei einem S/C von 5,0 sein Maximum. Der Gaswirkungsgrad sinkt mit steigender Reformierungstemperatur von durchschnittlich 60 % bei 590 °C auf 56 % bei 660 °C. Das S/C-Verhältnis beeinflusst den mitt-

leren Gaswirkungsgrad nicht und zeigt nur bei einem Wert von 6,0 einen vergleichsweise geringeren maximalen Gaswirkungsgrad (**Abbildung 82**).



**Abbildung 82:** Einfluss von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis auf die Wirkungsgrade des Reformierungs-Teilprozesses (n=108)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Wasserstoffwirkungsgrad des Reformierungs-Teilprozesses durch die Biogasqualität und das S/C-Verhältnis dominiert wird, während der Einfluss der Reformierungstemperatur gering ist. Höhere Methangehalte und ein S/C im Bereich von 5,0 ermöglichen Wasserstoffwirkungsgrade von über 50 %.

Der Gaswirkungsgrad wird hingegen stärker durch die Reformierungstemperatur bestimmt. Geringere Temperaturen ermöglichen höhere Wirkungsgrade. Der Einfluss der untersuchten Modellgaszusammensetzungen ist vergleichsweise gering.

Das in allen Darstellungen zu beobachtende relativ große Whiskerintervall von 5-10 Prozentpunkten wird durch die unterschiedlichen Eingangsvolumenströme hervorgerufen. Bei höherer Reformierlast sinkt der Anteil des Brennergases an dem gesamten Gasstrom, so dass sowohl der Wasserstoff-, als auch der Gaswirkungsgrad ansteigen.

## 5.2 CO-Eliminierung

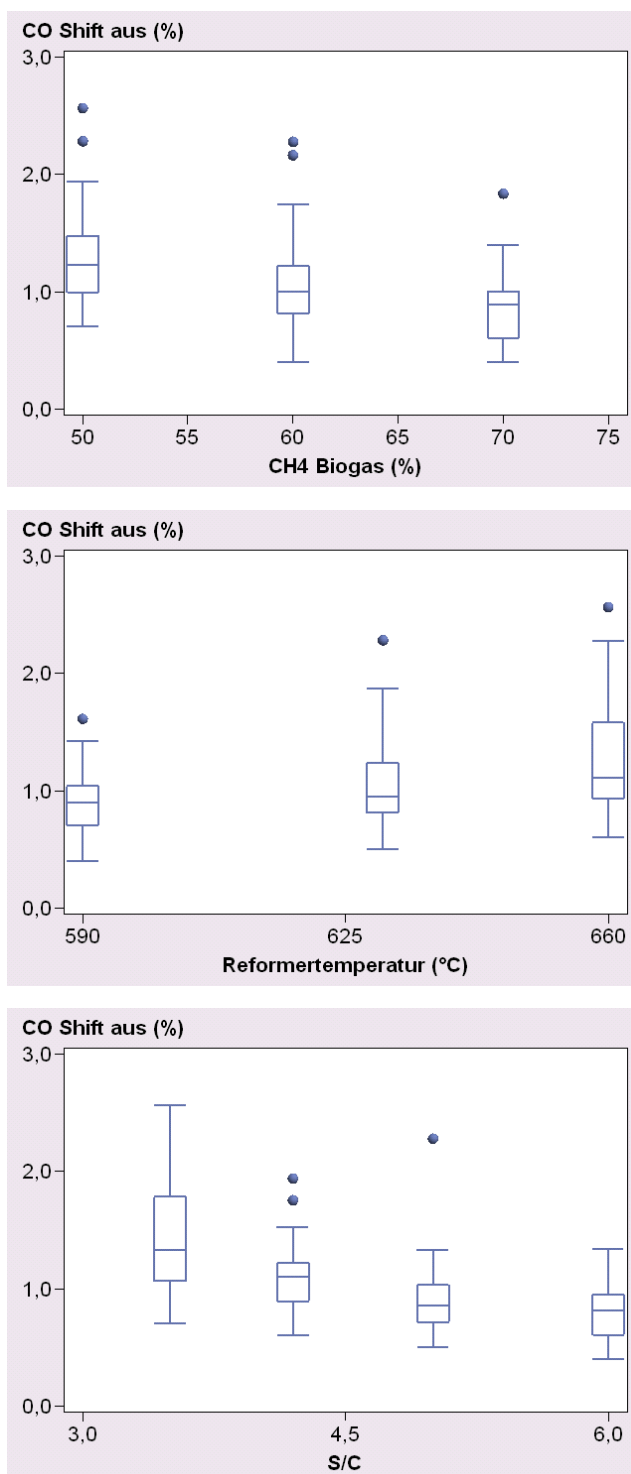
### 5.2.1 Reinigungsleistung der CO-Shift

Die Kohlenmonoxideliminierung ist für die Nutzung des Biogasreformats mit PEM-Brennstoffzellen von entscheidender Bedeutung, denn schon CO-Konzentrationen im zweistelligen ppm-Bereich führen zu einer Vergiftung der Anodenkatalysatoren, die allerdings reversibel verläuft.

Die CO-Eliminierung wird zweistufig ausgeführt. In der ersten Stufe (CO-Shift) wird die Wassergas-Shift-Reaktion katalytisch beschleunigt. In der Shiftreaktion werden Kohlenmonoxid und Wasserdampf bei etwa 260 - 330 °C zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Das verbleibende Kohlenmonoxid wird in der anschließenden zweiten Stufe der CO-Eliminierung in einer selektiven Oxidation mit Luftsauerstoff oxidiert. Die Reaktion wird mit einem Katalysator gegenüber der konkurrierenden Wasserstoffoxidation beschleunigt, trotzdem muss für die erforderliche CO-Freiheit mehr Luft zugesetzt werden, als die Stöchiometrie erfordert. Die überschüssige Luft reagiert mit Wasserstoff und vermindert Wasserstoffleistung und Wirkungsgrad. Die vorhergehende Shiftstufe wird folglich auf einen möglichst hohen CO-Umsatz ausgelegt.

Die Temperatur der Shiftstufe des Versuchsreformers lässt sich nicht autonom regeln, so dass die Versuchsergebnisse nur auf die Biogaszusammensetzung, die Reformierungsparameter und die Zusammensetzung des Reformerausgangsgases bezogen werden können.

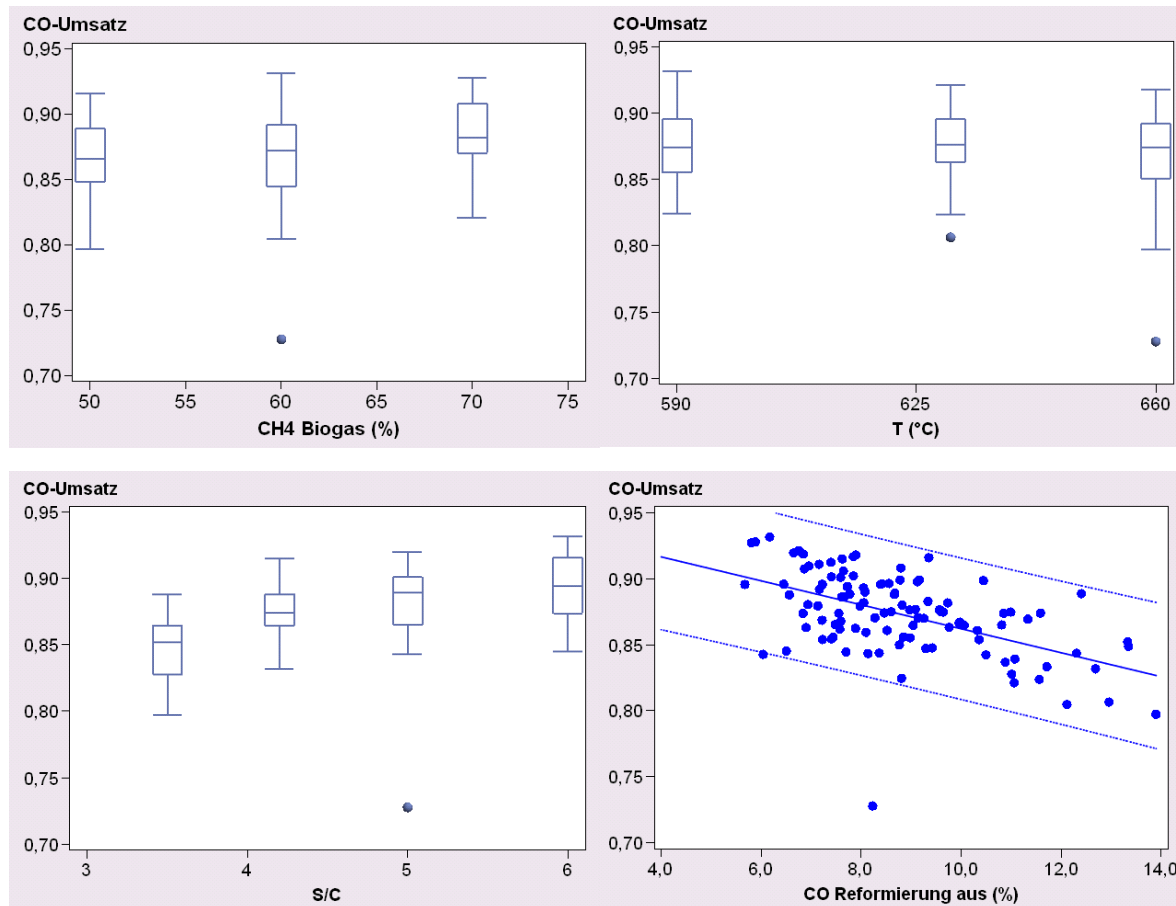
In den Überblicksversuchen (**Abbildung 83**) werden CO-Ausgangskonzentrationen der Shiftstufe von 0,5 - 2,0 % erreicht. Höhere Eingangsmethangehalte (Reformereingang) führen über den gesamten Versuchsraum zu einer Senkung der durchschnittlichen CO-Konzentration von 1,2 % auf 0,9 %. Der Einfluss der Betriebsparameter Reformierungstemperatur, S/C-Verhältnis und Raumgeschwindigkeit führt dabei zu einem Whiskerintervall von 1,0 - 1,5 Prozentpunkten für die jeweiligen Modellgase.



**Abbildung 83:** Kohlenmonoxid-konzentrationen am Ausgang des Shift-Reaktors (n = 108)

Höhere Reformierungstemperaturen führen zu einem leichten Anstieg der mittleren CO-Konzentrationen und zu einem deutlichen Anstieg der maximalen CO-Werte. Höhere S/C-Verhältnisse führen zu geringeren CO-Werten und zeigen dabei auch ein wesentlich geringeres Whiskerintervall. Während die CO-Messergebnisse bei einem S/C von 3,5 fast 2

Prozentpunkte umfassen, sind es bei  $S/C = 5,0$  nur 0,7 Prozentpunkte (**Abbildung 84**). Um CO-Konzentrationen von etwa 0,6 % zu erreichen, wie sie bei Erdgasreformern erzielt werden (Grosser 2006), sind niedrige Reformierungstemperaturen und hohe S/C-Verhältnisse erforderlich.

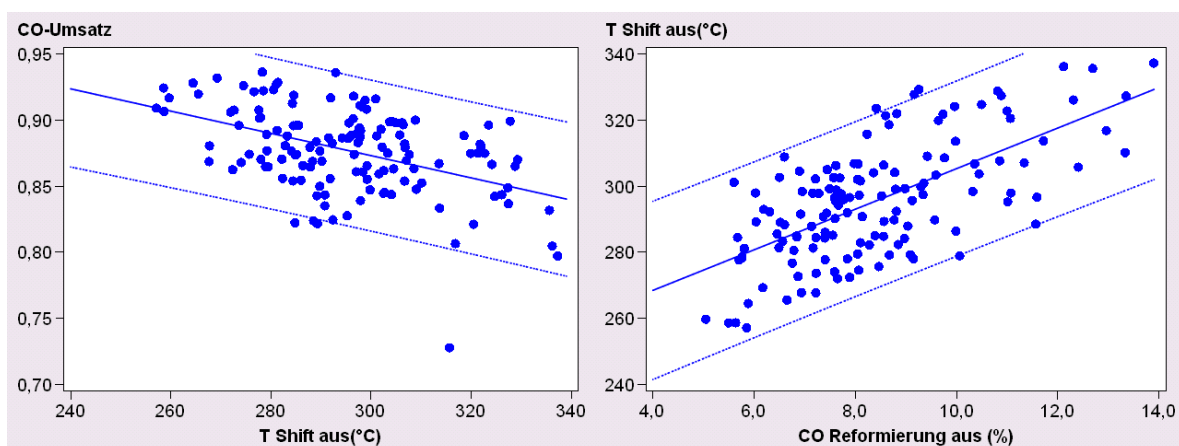


**Abbildung 84:** Kohlenmonoxidumsatz der Shiftstufe in Abhängigkeit von der Biogaszusammensetzung, Reformierungstemperatur, S/C-Verhältnis und der CO-Eingangskonzentration (n = 108)

Der Kohlenmonoxidumsatz erreicht Werte von 80 % bis über 95 %. Der mittlere Umsatz steigt für die jeweiligen Modellgase leicht von 86,5 % (50 % CH<sub>4</sub>) auf 88,5 % (70 % CH<sub>4</sub>). Die Reformierungstemperatur beeinflusst den mittleren Methanumsatz noch geringer als die Modellgaszusammensetzung. Niedrige S/C-Werte führen zu einem etwas deutlicheren Absinken des mittleren Methanumsatzes von 89 % (S/C = 5) auf 85 % bei einem S/C von 3,5. Der dominierende Einfluss auf den CO-Umsatz der Shiftstufe ist die Kohlenmonoxidkonzentration am Reformerausgang. Eine höhere Eingangskonzentration führt zu einem starken, annähernd linearen Abfall des CO-Umsatzes (**Abbildung 84**).

Um einen hohen CO-Umsatz zu erreichen, sind niedrige Reaktorausgangstemperaturen erforderlich, denn das Reaktionsgleichgewicht der homogenen Wassergas-Shift-Reaktion verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung Kohlenmonoxid. Die Wassergas-

Shift-Reaktion ist exotherm, so dass eine höhere CO-Eingangskonzentration zu einer höheren Kühllast führt. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine höhere Kohlenmonoxid-eingangskonzentration zu höheren Reaktorausgangstemperaturen führt, die mit einem geringeren CO-Umsatz einher gehen (**Abbildung 85**). Die Ursache liegt vermutlich in einer Auslegung auf zu geringe Kühllasten.



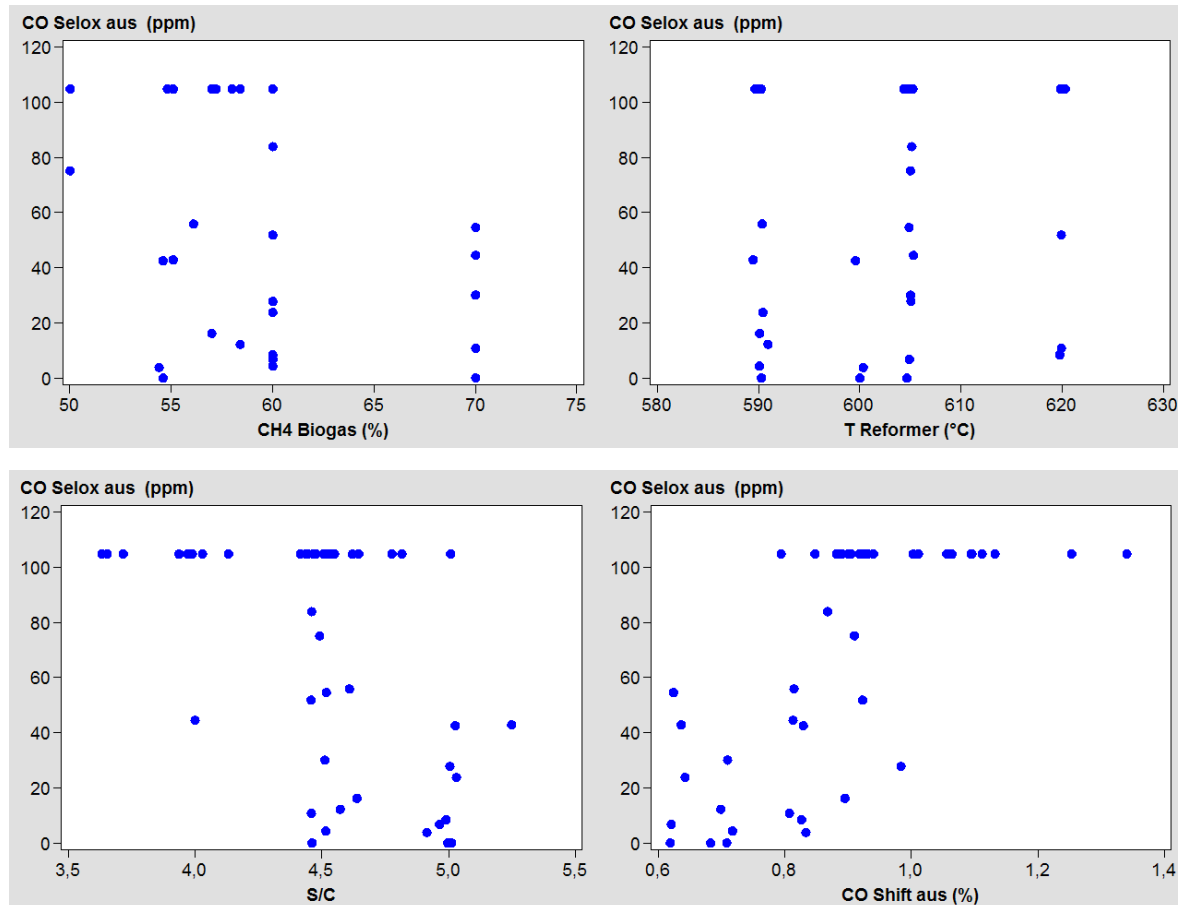
**Abbildung 85:** Zusammenhang zwischen CO-Eingangskonzentration, Reaktorausgangstemperatur und CO-Umsatz der Shift-Stufe (mit Darstellung der Regressionsgrade und 95 % Konfidenzintervall,  $n = 108$ )

### 5.2.2 Selektive Oxidation

Die Ergebnisse zur selektiven Oxidation in den Überblicksversuchen sind wenig aussagekräftig. Die Einschwing- und Haltezeit für die jeweiligen Versuchseinstellungen waren zu kurz, als dass sich ein stabiler CO-Wert am Reaktorausgang einstellen konnte. Deshalb wird an dieser Stelle auf die Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen und die Messwerte aus den Versuchen mit nativem Biogas zurückgegriffen. Insgesamt stehen Messwerte aus 46 Versuchseinstellungen zur Verfügung, die aber nur einen eingeschränkten Bereich des Versuchsraumes der Überblicksversuche abbilden.

Eine weitere Einschränkung der Aussagekraft der Messergebnisse liegt in der Messmethodik begründet. Die Schläuche vom Reformier zum Messgerät waren nicht beheizt, so dass die feuchten Messgase kondensierten und sich die einzelnen Gaskomponenten entsprechend ihrer Löslichkeit im Kondenswasser anreicherten. Alle Messstellen wurden durch die gleiche Schlauchstrecke geleitet, so dass die teilweise hohen Kohlenmonoxidfrachten am Ausgang des Reformierungsreaktors je nach Zeitpunkt der Messung eine um bis zu 40 ppm zu hohe CO-Konzentration am Ausgang der Selox ergaben, die durch ausgasendes Kohlenmonoxid hervorgerufen wurde. Auch wenn die Messwerte zur CO-Ausgangskonzentration großen Unsicherheiten unterworfen sind, kann aus den durchgeführten Langzeitmessungen geschlossen werden, dass CO-Konzentrationen bis 60 ppm nach 1 bis 2 Stunden Haltezeit häufig auf Werte unter 10 ppm absinken.

Für die Abhängigkeit der CO-Ausgangskonzentration von der Biogaszusammensetzung und den Reformierungsparameter ergeben sich die gleichen Tendenzen wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Eine hohe Eingangsmethankonzentration, niedrige Reformierungstemperaturen und ein hohes S/C-Verhältnis ermöglichen geringere CO-Ausgangskonzentrationen. Von den genannten Parametern hat die Veränderung des S/C-Verhältnisses den größten Einfluss (**Abbildung 86**).



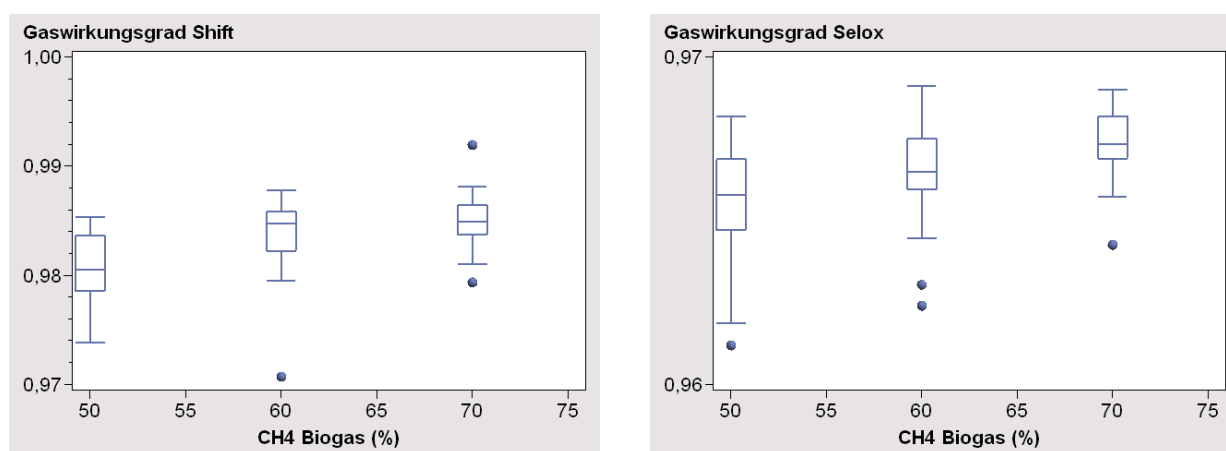
**Abbildung 86:** Kohlenmonoxidkonzentration nach der selektiven Oxidation in Abhängigkeit von den Reformierungsparametern und von der Eingangskonzentration. CO-Werte, die mit 105 ppm dargestellt sind, lagen außerhalb des Messbereichs von 100 ppm ( $n = 46$ )

Die Reformierungsparameter wirken sich dabei durch die Veränderung der Kohlenmonoxidkonzentration aus, die mit dem Shift-Ausgangsgas in die Selox eingeht. Während CO-Konzentrationen von weniger als 0,8 % auf Werte kleiner 50 ppm gereinigt werden können, führen CO-Eingangskonzentration von mehr als 1 % zu Ausgangskonzentrationen, die oberhalb des Messbereichs von 100 ppm liegen (**Abbildung 86**).

Für ein Reformatgas, das den Anforderungen einer nachgeschalteten PEM-Brennstoffzelle genügen soll, ist also eine CO-Eliminierung durch die Shiftstufe auf Konzentrationen von weniger als 0,8 % erforderlich.

### 5.2.3 Wirkungsgrade der CO-Eliminierung

Die CO-Eliminierung erfolgt durch exotherme Reaktionen. Der Energiegehalt des Prozessgases wird dabei geringer und es entsteht eine Kühllast. Für die CO-Eliminierung ergibt sich insgesamt ein Gaswirkungsgrad von etwa 95 %. Der Gaswirkungsgrad der CO-Shift liegt dabei im Bereich von 98 % bei einer Schwankungsbreite von weniger als 1,5 Prozentpunkten im gesamten Versuchsraum. Der Gaswirkungsgrad der selektiven Oxidation liegt bei allen Versuchseinstellungen zwischen 96 % und 97 % (**Abbildung 87**). Im Vergleich zum Reformierungsteilprozess ist der Einfluss der CO-Eliminierung auf den Gesamtwirkungsgrad gering.



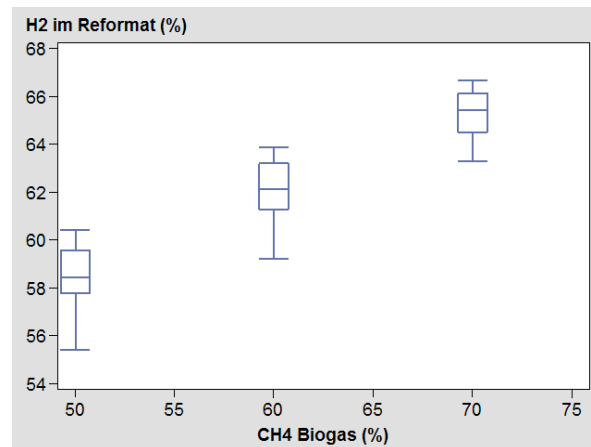
**Abbildung 87:** Gaswirkungsgrade der CO-Eliminierungsstufen (n = 108)

## 5.3 Gesamtreformer

### 5.3.1 Wasserstoffreinheit

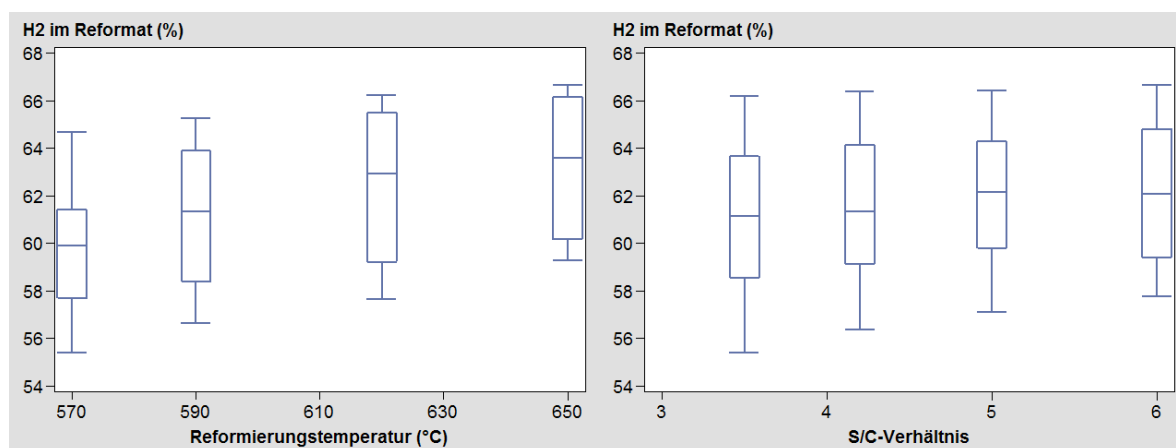
Im Unterschied zu den vorhergehenden Auswertungen werden für die Darstellung der Ergebnisse für den Gesamtprozess alle Überblicksversuche herangezogen (vgl. 5.1). Der Möglichkeit zur Beurteilung der Versuche mit einer Reformierungstemperatur von 570 °C auf die zu erzielende Wasserstoffreinheit und die zu erwartenden Wirkungsgrade wird an dieser Stelle der Vorzug gegenüber der vollständigen Übereinstimmung der Versuchseinstellungen für die jeweilige Klassifizierungsvariable gegeben.





**Abbildung 88:** Wasserstoffkonzentration im Reformat am Ausgang des Reformers (n = 137)

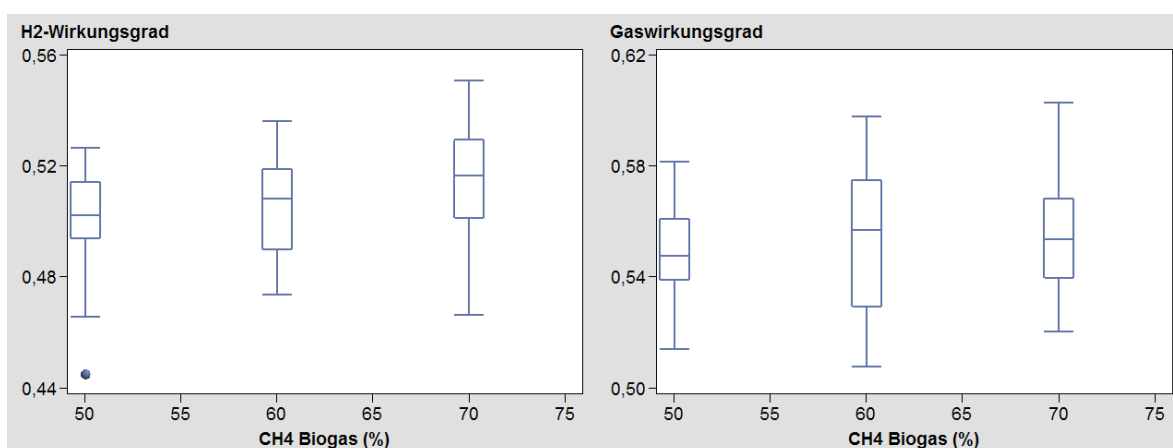
Die Modellgasreformierung führt zu Wasserstoffkonzentrationen, die überwiegend im Bereich von 58 - 66 % liegen. Dabei hat die Biogaszusammensetzung einen dominierenden Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration. In den Versuchen stieg die H<sub>2</sub>-Ausgangskonzentration von durchschnittlich 58,5 % bei 50 % Methananteil auf 65,3 % für die Reformierung von Modellgas mit 70 % Methan (**Abbildung 88**). Höhere Reformierungstemperaturen führen zu einer höheren Wasserstoffkonzentration im Reformat. Der Anstieg ist bei einer Steigerung der Temperatur von 570 °C auf 590 °C ausgeprägter als bei der Temperaturerhöhung von 620 °C auf 650 °C. Ein höheres S/C-Verhältnis steigert die Wasserstoffkonzentration ebenfalls, allerdings in geringerem Ausmaß als bei den untersuchten Temperaturstufen (**Abbildung 89**).



**Abbildung 89:** Wasserstoffkonzentration im Reformat für unterschiedliche Reformierungstemperaturen und S/C-Verhältnisse (n = 137)

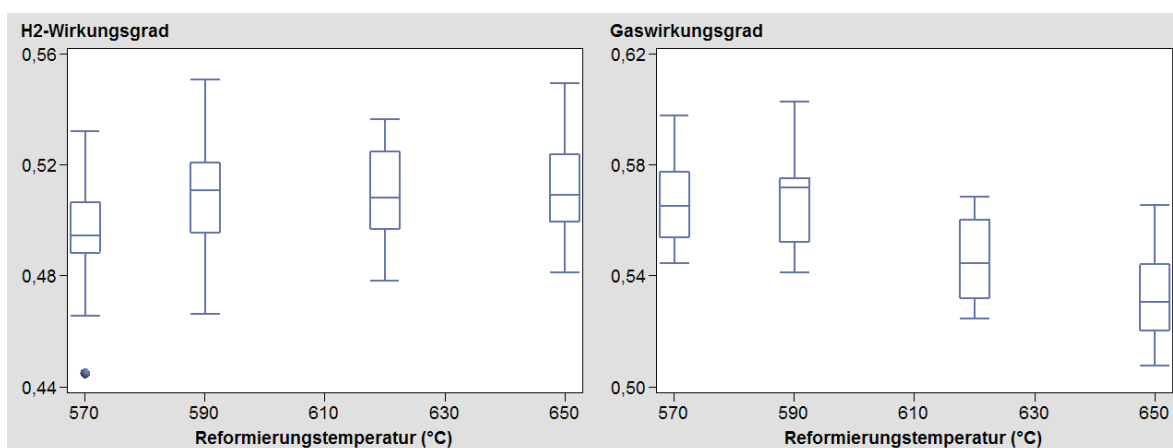
### 5.3.2 Wirkungsgrade des Reformers

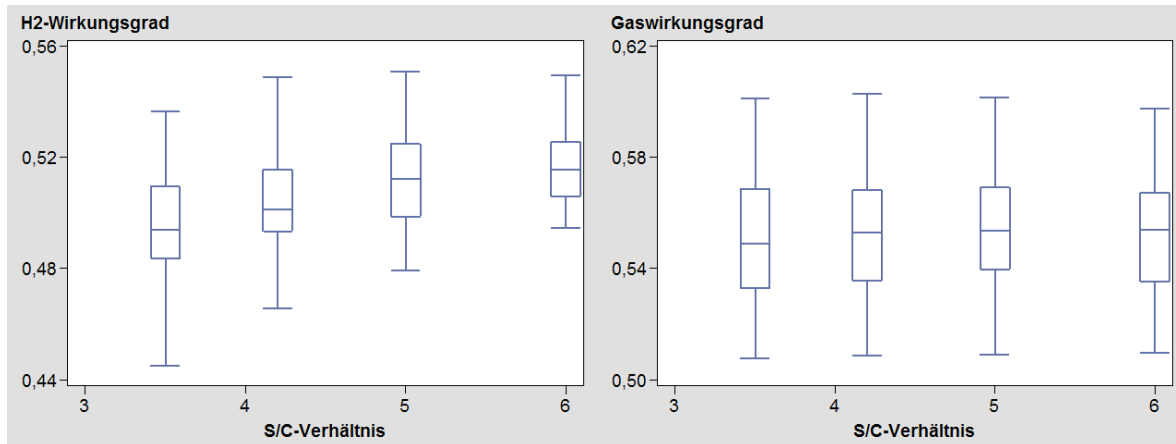
Der mittlere Wasserstoffwirkungsgrad liegt erhöht sich mit der Biogasqualität von 50 % bei 50 % Methan auf 51,6 % bei 70 % Methan. Insgesamt bewegt er sich im Bereich von 44,5 % bis 55,1 %. Der Gaswirkungsgrad bewegt sich zwischen 50,8 % und 60,3 %. Der mittlere Gaswirkungsgrad beträgt für alle Modellgaszusammensetzungen etwa 55 % und zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Eingangsgaszusammensetzung (**Abbildung 90**).



**Abbildung 90:** Wasserstoff- und Gaswirkungsgrad des Reformers für unterschiedliche Modellgaszusammensetzungen (n = 137)

Die größten Wandlungsverluste fallen im Reformierungsteilprozess an, so dass die unter 0 beschriebenen Einflüsse der Betriebsparameter auch für den Gesamtprozess zutreffen.





**Abbildung 91:** Wasserstoff- und Gaswirkungsgrade des Reformers in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur und dem S/C-Verhältnis (n = 137)

Die Reformierungstemperaturen zeigen ab 590 °C nur einen geringen Einfluss auf den Wasserstoffwirkungsgrad, aber höhere Temperaturen vermindern den Gaswirkungsgrad deutlich. Die Temperaturänderung von 570 °C auf 590 °C führt hingegen zu einem Anstieg des mittleren Wasserstoffwirkungsgrad um einen Prozentpunkt und auch der mittlere Gaswirkungsgrad sinkt bei dieser Temperaturerhöhung nicht.

Die Erhöhung des S/C-Verhältnisses wirkt sich bis zu einem S/C von 5,0 positiv auf beide Wirkungsgrade aus, allerdings ist der Einfluss auf den Wasserstoffwirkungsgrad größer. Dessen Mittelwert steigt von 49,5 % (S/C = 3,5) auf 51,3 % bei einem S/C von 5,0.

## 6 Ermittlung optimierter Betriebsparameter für die Biogasreformierung

### 6.1 Darstellung der Messergebnisse und Modellierung

Die Versuche zur Prozessoptimierung mit einem teilfaktoriellen Box-Behnken Versuchsplan sollen Hinweise darauf geben, wie die Betriebsparameter Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis gewählt werden müssen, um abhängig von der Biogaszusammensetzung und der Gasleistung den höchsten Wasserstoff-, bzw. Gaswirkungsgrad zu erreichen.

**Tabelle 43:** Ergebnisse der Optimierungsversuche

Nr.	CH <sub>4</sub> (%)	S/C	T <sub>REF</sub> (°C)	Biogas (ml/min)	η <sub>Gas</sub>	η <sub>H<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> (%)	CO <sub>Selox</sub> (%)	CO (ppm)
1	60	5,0	605	5,9	0,568	0,496	61,7	0,8	28
2	60	4,5	620	5,9	0,571	0,519	61,2	1,0	105
3	60	4,5	605	5,3	0,569	0,516	60,5	0,9	84
4	50	5,0	605	6,3	0,548	0,492	58,2	0,9	105
5	50	4,5	620	6,3	0,561	0,503	57,9	1,2	105
6	60	4,5	620	4,7	0,557	0,504	59,6	0,9	52
7	70	5,0	605	4,5	0,558	0,505	63,9	0,7	0
8	50	3,9	605	6,3	0,578	0,488	56,2	1,1	105
9	60	4,0	620	5,3	0,580	0,517	59,9	1,1	105
10	70	4,0	605	4,5	0,584	0,499	61,6	0,8	45
11	60	5,0	620	5,3	0,561	0,514	60,3	0,8	8
12	60	4,4	590	5,9	0,587	0,500	58,8	0,9	105
13	60	4,0	605	5,9	0,589	0,528	59,3	1,3	105
14	70	4,5	590	4,5	0,571	0,493	62,5	0,6	0
15	60	5,0	590	5,3	0,569	0,504	59,9	0,6	24
16	60	4,0	590	5,3	0,591	0,497	58,2	0,9	105
17	70	4,5	605	4,0	0,563	0,494	63,0	0,6	55
18	60	4,5	605	5,3	0,568	0,509	60,0	0,9	105
19	60	4,0	605	4,7	0,570	0,499	58,8	0,9	105
20	60	4,4	604	5,3	0,568	0,513	61,1	0,9	105
21	70	4,5	620	4,5	0,565	0,516	64,4	0,8	11
22	50	4,5	605	5,5	0,555	0,481	56,7	0,9	75
23	60	5,0	605	4,7	0,551	0,494	60,1	0,6	7
24	50	4,5	605	6,7	0,578	0,498	57,0	1,0	105
25	60	4,5	605	5,3	0,564	0,509	61,2	0,9	105
26	60	4,4	605	5,3	0,568	0,511	61,2	0,9	105
27	60	4,5	590	4,7	0,572	0,484	58,5	0,7	4
28	50	4,5	590	6,3	0,577	0,485	56,4	0,8	105
29	70	4,5	605	5,1	0,584	0,512	63,9	0,7	30

Aufgrund der in den meisten Fällen unzureichenden CO-Eliminierung, die zu einem Anstieg der CO-Gehalte am Ausgang des Gesamtreformers außerhalb des Messbereichs von 100 ppm führt, wird der CO-Messwert am Reformerausgang durch die am Ausgang der Shiftstufe gemessene Konzentration ersetzt (vgl. 5.2).

**Tabelle 43** zeigt die Versuchsergebnisse im Überblick. Die Versuche wurden mit der Software Design Expert 7.1 ausgewertet. Die abhängigen Variablen Wasserstoffkonzentration, Wasserstoffwirkungsgrad, Gaswirkungsgrad und CO-Konzentration wurden durch lineare Regression mathematisch modelliert. Die Signifikanz wurde durch den Friedmann-

Test beurteilt. **Tabelle 44** gibt einen Überblick über die ermittelten Modelle, deren Prüfgrößen und das Bestimmtheitsmaß.

**Tabelle 44:** Modellierung der abhängigen Variablen für die Prozessoptimierung

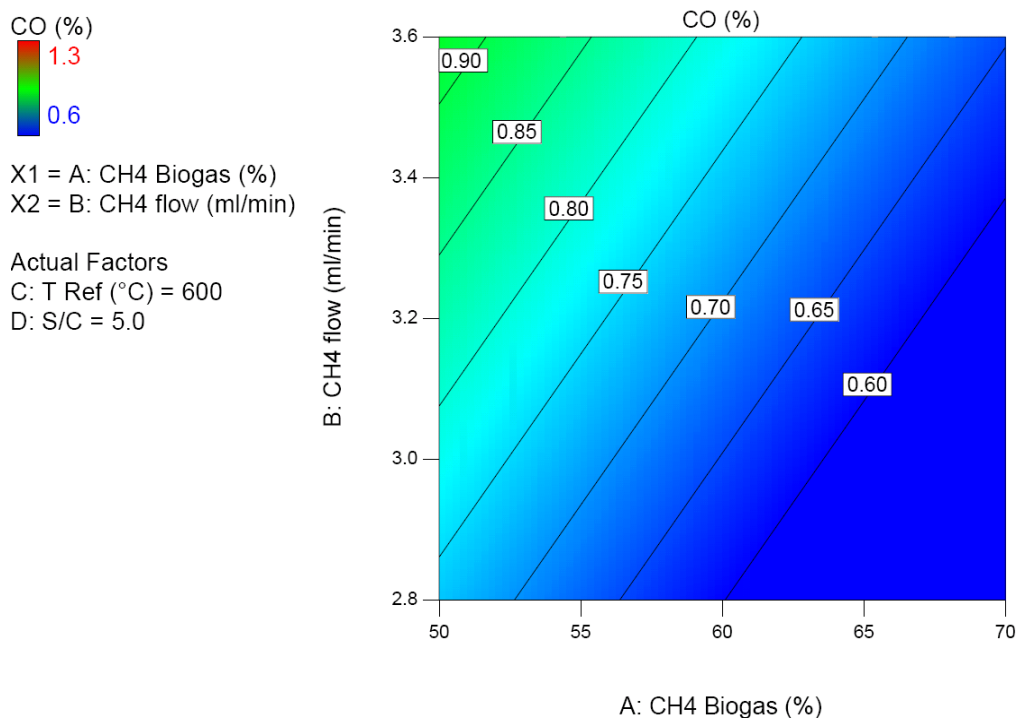
Parameter	Modelltyp	Faktoren	F-Wert <sup>1)</sup>	R <sup>2</sup>
Wasserstoffwirkungsgrad	Quadratisch	A, B, C, D, B*D, A <sup>2</sup> , B <sup>2</sup>	19	0,86
Gaswirkungsgrad	Quadratisch	A, B, C, D, C <sup>2</sup>	45,4	0,91
Wasserstoffkonzentration	Quadratisch	A, B, C, D, B <sup>2</sup> , C <sup>2</sup> , D <sup>2</sup>	80,55	0,96
CO-Konzentration	Linear	A, B, C, D	32,9	0,85

A: CH<sub>4</sub>-Biogas, B: CH<sub>4</sub> Volumenstrom, C: Reformierungstemperatur, D: S/C-Verhältnis

<sup>1)</sup> p-Werte < 0,0001

## 6.2 Kohlenmonoxidkonzentration

Die Kohlenmonoxidkonzentration wird sowohl von den Betriebsparametern, als auch von der Reformierlast (Methanvolumenstrom) und der Biogaszusammensetzung bestimmt.



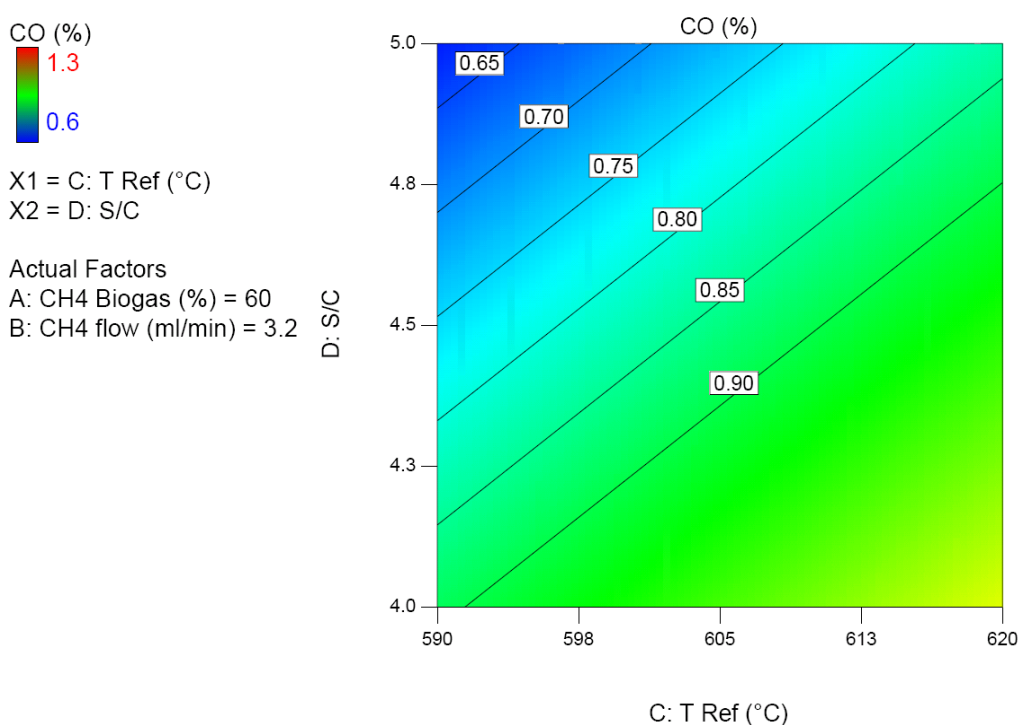
**Abbildung 92:** Kohlenmonoxidkonzentration am Ausgang der Shiftstufe in Abhängigkeit von der Biogaszusammensetzung und dem Methanvolumenstrom (Zahlen in amerikanischer Schreibweise)

**Abbildung 92** zeigt exemplarisch die Linien gleicher CO-Konzentration in Abhängigkeit von der Last und dem CH<sub>4</sub>-Anteil im Biogas bei einer Reformierungstemperatur von

600 °C und einem S/C von 5,0. Da in den Versuchen keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den vier unabhängigen Variablen ermittelt wurden, gilt der durch die Linien beschriebene Verlauf für den gesamten Versuchsraum.

Mit steigender Reformierlast steigt auch die CO-Konzentration. Bei einem Methangehalt von 50 % können auf der geringsten Laststufe (2,8 NI CH<sub>4</sub>/min) CO-Konzentrationen von weniger als 0,7 % erreicht werden, während auf der höchsten Laststufe (3,6 NI CH<sub>4</sub>/min) Kohlenmonoxid-Ausgangskonzentrationen von mehr als 0,9 % verbleiben. Damit kann für hohe Lasten und niedrige Methangehalte mit dem vorliegenden Versuchsreformer kein PEM-Brennstoffzellen taugliches Gas bereitgestellt werden.

**Abbildung 93** zeigt die Linien gleicher CO-Konzentration in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur und dem S/C-Verhältnis für die Reformierung von Biogas mit 60 % CH<sub>4</sub> bei einem Methanvolumenstrom von 3,2 NI/min. Höhere Reformierungstemperaturen führen zu einer höheren CO-Konzentration. Ein höheres S/C-Verhältnis bewirkt geringere CO-Konzentrationen.



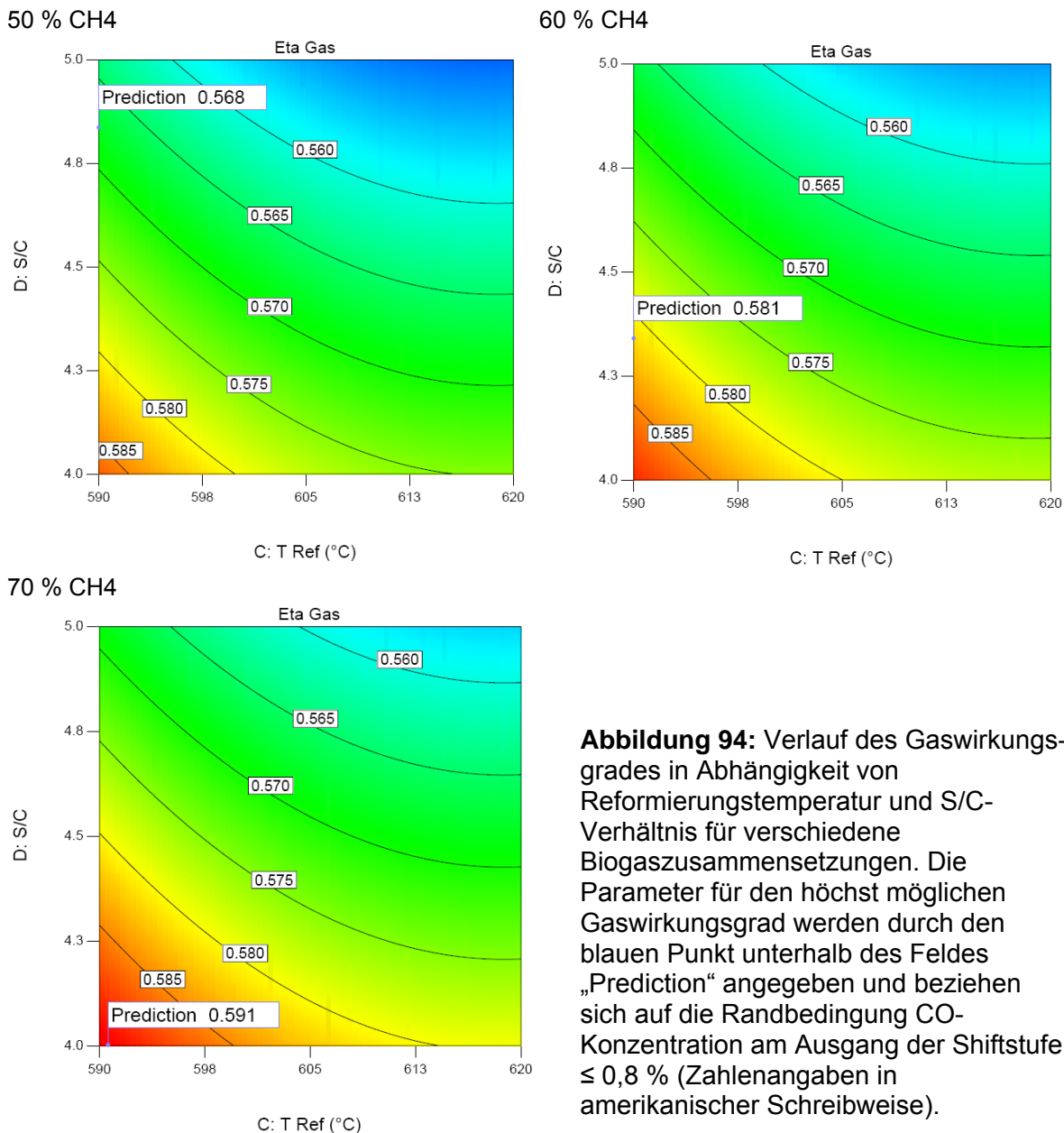
**Abbildung 93:** Kohlenmonoxidkonzentration am Ausgang der Shiftstufe in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur und dem S/C-Verhältnis (Zahlen in amerikanischer Schreibweise)

Wie schon in der Auswertung der Überblicksversuche beschrieben, sind insbesondere bei geringen Biogas-Methananteilen niedrige Reformierungstemperaturen und hohe S/C-Verhältnisse erforderlich, um die geforderten CO-Konzentrationen nicht zu überschreiten. Der Anstieg der CO-Konzentration mit der Last ist im Unterschied zum Einfluss der Biogaszusammensetzung nicht mit der Verschiebung des thermodynamischen Gleichge-

wichtszustands zu erklären, sondern wird maßgeblich durch konstruktive Maßnahmen (Wärmeabfuhr) bestimmt.

### 6.3 Optimierung auf einen hohen Gaswirkungsgrad

Die oben ermittelten Modelle ermöglichen die Ermittlung optimierter Betriebsparameter hinsichtlich des Gas- und des Wasserstoffwirkungsgrades. Für die Wirkungsgradoptimierung wird als Randbedingung formuliert, dass die CO-Konzentration am Ausgang der CO-Shiftstufe höchstens 0,8 % betragen darf. Die Optimierungsergebnisse und der Verlauf der Linien gleichen Gaswirkungsgrades werden für die Reformierung von Biogas mit unterschiedlichen Methangehalte in **Abbildung 94** dargestellt.



**Abbildung 94:** Verlauf des Gaswirkungsgrades in Abhängigkeit von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis für verschiedene Biogaszusammensetzungen. Die Parameter für den höchst möglichen Gaswirkungsgrad werden durch den blauen Punkt unterhalb des Feldes „Prediction“ angegeben und beziehen sich auf die Randbedingung CO-Konzentration am Ausgang der Shiftstufe  $\leq 0,8$  % (Zahlenangaben in amerikanischer Schreibweise).

Bei einem Methangehalt von 50 % lässt sich unter Beachtung der Randbedingung (CO am Shift-Ausgang  $\leq 0,8$  %) ein Gaswirkungsgrad von 56,8 % erzielen. Dazu ist eine Reformierungstemperatur von 590 °C erforderlich, und das S/C-Verhältnis muss 4,8 betragen. Bei 60 % Methan steigt der höchste Gaswirkungsgrad auf 58,1 % bei 590 °C und S/C = 4,4. Bei 70 % Methan kann ein Gaswirkungsgrad von 59,1 % mit 591 °C und einem S/C-Verhältnis von 4,0 erreicht werden. Der Verlauf der Linien gleichen Wirkungsgrades zeigt, dass ohne die CO begrenzende Randbedingung möglichst niedrige Temperaturen und niedrige S/C-Verhältnisse anzustreben sind. Der Gaswirkungsgrad wird also im gewählten Versuchsraum in erster Linie von der Forderung nach einem CO-freien Reformat begrenzt. Damit werden für Biogas mit geringerer Qualität (kleinerer CH<sub>4</sub>-Anteil) höhere S/C-Verhältnisse erforderlich.

Die günstigsten Reformierungstemperaturen liegen für alle Gaszusammensetzungen an der unteren Temperaturgrenze des Versuchsraums. Mit der einseitigen Optimierung auf den Gaswirkungsgrad gehen relativ niedrige Wasserstoffreinheiten einher. Sie reichen von 56,6 % (bei 50 % CH<sub>4</sub>) bis 61,2 % H<sub>2</sub> bei 50 % Methan im Biogas. Die relativ niedrige Wasserstoffkonzentration ist auf den geringeren Methanumsatz (< 90 %) bei den niedrigen Reformierungstemperaturen (590 °C) zurückzuführen (vgl. 5.1.3).

#### 6.4 Optimierung auf einen hohen Wasserstoffwirkungsgrad

Die Optimierung des Reformers auf den Wasserstoffwirkungsgrad führt bei gleichen Randbedingungen zu anderen Betriebsparametern als die Optimierung auf den Gaswirkungsgrad.

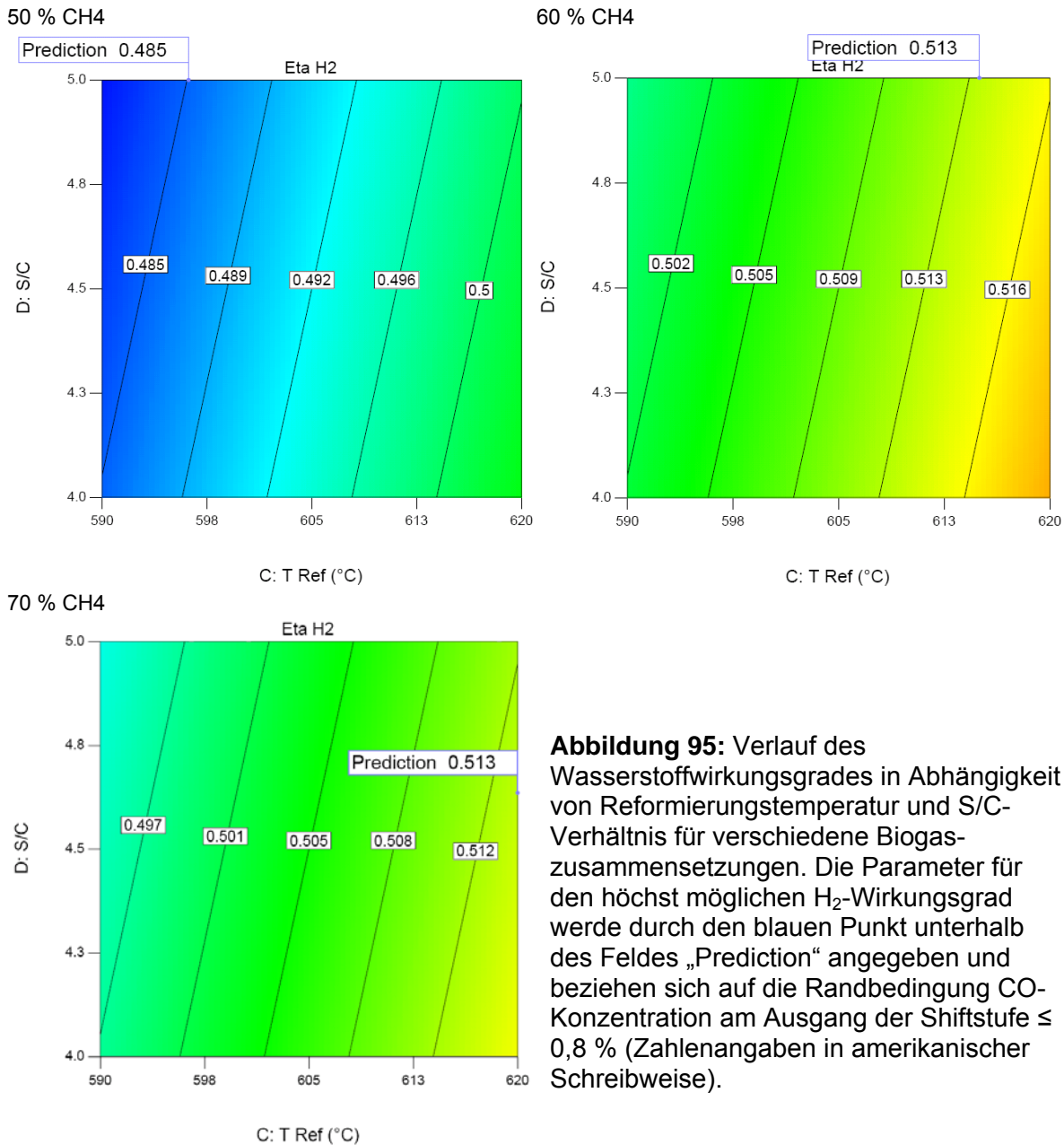
Bei einem Methangehalt von 50 % lässt sich unter Beachtung der Randbedingung ein Wasserstoffwirkungsgrad von 48,5 % erzielen. Dazu sind eine Reformierungstemperatur von 596 °C und ein S/C-Verhältnis von 5,0 erforderlich. Bei 60 % Methan steigt der höchste H<sub>2</sub>-wirkungsgrad auf 51,3 % bei 615 °C und S/C = 5,0. Bei 70 % Methan kann ebenfalls ein Wasserstoffwirkungsgrad von 51,3 % erzielt werden. Die erforderliche Reformierungstemperatur beträgt 620 °C bei einem S/C-Verhältnis von 4,6 erreicht werden. Der Verlauf der Linien gleichen Wirkungsgrades zeigt, dass ohne die CO begrenzende Randbedingung möglichst hohe Temperaturen und niedrige S/C-Verhältnisse anzustreben sind, wobei der Temperatureinfluss deutlich höher ist. Auch der Wasserstoffwirkungsgrad wird also im gewählten Versuchsraum in erster Linie von der Forderung nach einem CO-freien Reformat begrenzt. Für Biogas mit geringerer Qualität (kleinerer CH<sub>4</sub>-Anteil) sind geringere Reformierungstemperaturen (**Abbildung 95**) erforderlich.

**Abbildung 95** Bei Biogas mit einem höheren Methananteil ermöglicht die geringere CO-Bildung höhere Reformierungstemperaturen, die aber auch ein höheres S/C-Verhältnis erfordern.

Die Optimierung auf den Wasserstoffwirkungsgrad führt zu höheren Wasserstoffreinheiten als die Optimierung auf den Gaswirkungsgrad. Die Wasserstoffkonzentration reicht dabei



von 57,3 % (bei 50 % CH<sub>4</sub>) bis 64,2 % H<sub>2</sub> bei 70 % Methan im Biogas. Diese vergleichsweise hohen Wasserstoffkonzentrationen sind auf einen höheren Methanumsatz zurückzuführen, der über 90 % steigt (vgl. 5.1.3).



**Abbildung 95:** Verlauf des Wasserstoffwirkungsgrades in Abhängigkeit von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis für verschiedene Biogaszusammensetzungen. Die Parameter für den höchst möglichen H<sub>2</sub>-Wirkungsgrad werde durch den blauen Punkt unterhalb des Feldes „Prediction“ angegeben und beziehen sich auf die Randbedingung CO-Konzentration am Ausgang der Shiftstufe  $\leq 0,8$  % (Zahlenangaben in amerikanischer Schreibweise).

## 6.5 Reformierung von nativem Biogas

Die Versuche zur Reformierung von nativem Biogas zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellgasreformierung. **Tabelle 45** gibt eine Übersicht über die Reformatqualität und die ermittelten Gaswirkungsgrade. Zusätzlich sind die Vorhersagewerte, die mit dem in Abschnitt 6.1 aufgestellten Modell gewonnen wurden, den Messergebnissen gegenübergestellt. Eine erhebliche Abweichung (> 5 Prozentpunkte) ergibt sich

für den Gaswirkungsgrad und ist auf die veränderte Messmethodik zurückzuführen. Da der Massenflussmesser für das Brennergas aufgrund der höheren Gasfeuchte keine Messwerte ermöglichte, wurde für die Reformierung von nativem Biogas der gesamte eingehende Biogasvolumenstrom mit einer Gasuhr erfasst und der Brennervolumenstrom durch Bilanzierung ermittelt. Die Gasuhr war dabei Vibrationen, die vom Reformierkompressor auf den Hallenboden übertragen wurden, ausgesetzt und hat möglicherweise systematisch fehlerhafte Werte geliefert, so dass die im Versuch ermittelten Gaswirkungsgrade nur eine vergleichende Betrachtung ermöglichen, aber die absoluten Werte den Modellwerten näher kommen.

**Tabelle 45:** Ergebnisse der Versuche zur Reformierung von nativem Biogas

Versuchsnummer	Biogasmethananteil (%)	S/C-Verhältnis	Reformierungstemperatur (°C)	Biogasvolumenstrom (ml/min)	Gaswirkungsgrad Versuch	Gaswirkungsgrad Modell	H <sub>2</sub> Reformier aus Versuch (%)	H <sub>2</sub> Reformier aus Modell (%)	CO Shift aus Versuch (%)	CO Shift aus Modell (%)	CO Reformier aus (ppm) <sup>1)</sup>
1	56,1	4,6	590	5,5	0,508	0,574	57,9	58,5	0,8	0,78	56
2	54,8	4,8	605	5,4	0,514	0,561	59,1	59,4	0,9	0,85	105
3	58,4	4,5	620	5,4	0,524	0,565	60,0	60,5	1,1	0,99	105
4	58,4	4,6	591	5,4	0,534	0,575	58,8	59,2	0,7	0,75	12
5	57,2	4,6	590	5,9	0,524	0,584	58,8	58,4	0,8	0,86	105
6	57,2	4,6	620	5,9	0,521	0,572	59,7	60,4	0,9	1,07	105
7	57,0	4,6	590	5,4	0,559	0,575	58,9	58,7	0,9	0,77	16
8	57,0	3,7	590	5,4	0,507	0,588	56,6	56,8	1,0	0,93	105
9	58,0	4,5	605	5,9	0,533	0,578	59,3	60,1	0,9	0,98	105
10	58,0	4,1	605	5,9	0,533	0,586	59,0	58,5	1,1	1,09	105
11	58,0	3,6	605	5,9	0,543	0,588	57,6	58,4	1,1	1,12	105
12	58,0	3,7	590	5,9	0,550	0,550	56,1	56,5	0,9	1,02	105
13	54,4	4,9	600	5,5	0,538	0,560	58,5	59,1	0,8	0,79	4
14	55,1	4,8	590	5,5	0,516	0,569	59,0	58,5	0,9	0,74	105
15	55,1	5,2	589	5,5	0,518	0,565	58,8	58,6	0,6	0,69	43
16	54,6	5,0	600	5,2	0,523	0,550	58,9	58,2	0,8	0,68	43
17	54,6	5,0	600	5,2	0,530	0,550	58,2	58,2	0,7	0,68	0

<sup>1)</sup> Werte von 105 ppm bedeuten eine Überschreitung des Messbereichs

Mit Ausnahme des Versuchs Nr. 14 wurde für alle Einstellungen, für die ein CO-Wert am Selo- ausgang von < 0,8 % prognostiziert wurde, ein Reformat mit CO-Gehalten von weniger als 60 ppm erzielt. Bei allen Versuchseinstellungen, für die ein CO-Gehalt am Selo-

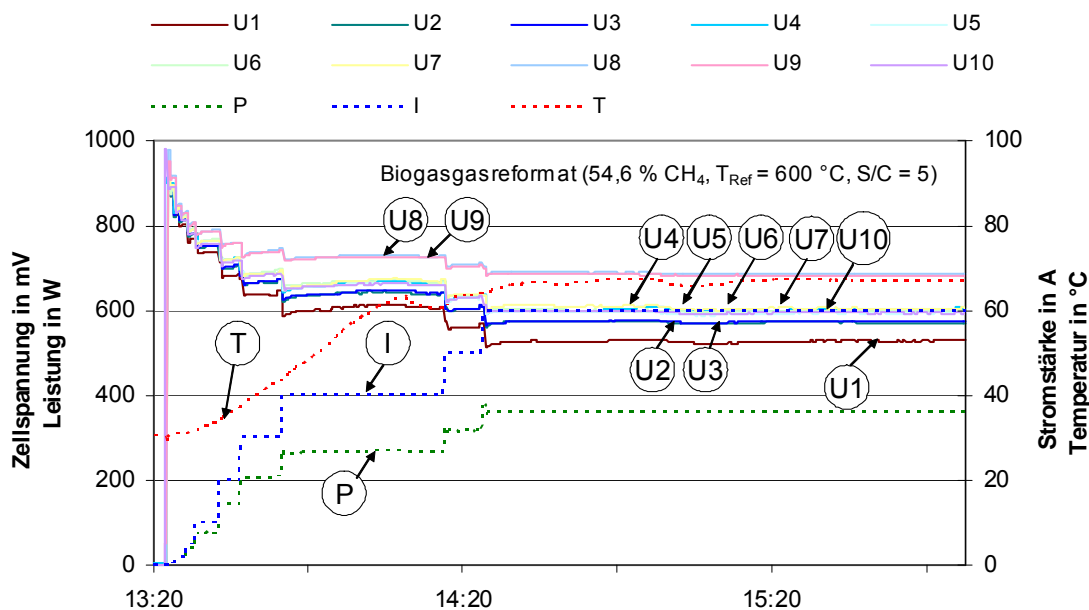
xausgang von  $> 0,8 \%$  prognostiziert wurde, liegt die CO Reformerausgangskonzentration oberhalb der Messbereichsgrenze. Der höchste Gaswirkungsgrad, bei dem ein Brennstoffzellen-verträgliches Reformat entsteht, wird in Versuch 7 mit einer Reformierungstemperatur von  $590 \text{ }^\circ\text{C}$  bei einem S/C von 4,6 erzielt. Das Reformatgas weist einen Wasserstoffanteil von  $58,9 \%$  und einen CO-Anteil von 16 ppm auf.

## 7 Gekoppelter Betrieb von Reformier und Brennstoffzelle

### 7.1 Brennstoffzellenbetrieb mit Biogasreformat

Im Rahmen des hier berichteten Forschungsvorhabens wird die Brennstoffzellenkopplung nur zum Nachweis der Tauglichkeit des Biogasformats betrachtet. Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Reformatzusammensetzungen, insbesondere der hohen Kohlendioxidkonzentration und der Brennstoffzellen-Betriebsparameter auf Wirkungsgrad, Leistung und Degradation der Brennstoffzelle erfolgen in weiteren Vorhaben, bzw. wurden bereits publiziert (SCHOLZ 2005, ELLNER 2006, SCHOLZ 2007, SCHMERSAHL 2007).

Die Brennstoffzellenkopplung erfolgte für sechs Reformerversuchseinstellungen bei denen sowohl Modellgase als auch natives Biogas reformiert wurde (vgl. **Tabelle 30**). Voraussetzung für die Kopplung ist ein CO-Ausgangsgehalt von  $< 10 \text{ ppm}$ . Nach der Kopplung wird die Stromstärke in mehreren Schritten auf die Zielgröße erhöht und für mindestens eine Stunde belassen. Gleichzeitig erwärmt sich der Brennstoffzellenstack, bis die eingestellte Betriebstemperatur erreicht und gehalten wird. **Abbildung 96** zeigt den Verlauf der Zellspannungen im Versuch Nr. 3, nachdem die Brennstoffzelle mit nativem Biogasreformat versorgt wurde.



**Abbildung 96:** Verlauf der Zellspannungen bei der Reformer-Brennstoffzellen-Kopplung

Die Zellspannungen zeigen dabei Unterschiede von bis zu 170 mV, die offenbar aus unterschiedlichem Alter und Vorschädigungen resultieren. Ein Vergleich zwischen synthetischem Reformat, Modellgasreformat und nativem Biogasreformat ist nicht erfolgt, da mit der vorhandenen Gasversorgungseinrichtung keine übereinstimmenden Betriebsbedingungen hergestellt werden können. Der Versuchsreformer ist im Verhältnis zur Brennstoffzelle überdimensioniert, so dass die Wasserstoff-Stöchiometriekoeffizienten beim Reformatbetrieb größer als erforderlich und synthetisch darstellbar sind. Dennoch verhält sich die Brennstoffzelle beim Reformatbetrieb augenscheinlich sehr ähnlich wie im Betrieb mit synthetischem Reformat. Biogasreformat, das die CO-Spezifikation der Brennstoffzelle einhält, ist damit als brennstoffzellentauglich einzustufen.

## 7.2 Optimierung des Reformierwirkungsgrades für ein PEM-Brennstoffzellensystem

Für ein PEM-Brennstoffzellensystem ohne Anodenabgasnutzung ist nur der Wasserstoffanteil des Reformats nutzbar, damit ist für eine energetische Optimierung des Systems ein möglichst hoher Wasserstoffwirkungsgrad erforderlich. Um den Reformer für eine Brennstoffzellenanlage mit Nutzung des Anodenabgases durch den Reformierbrenner energetisch zu optimieren, ist die einseitige Führung auf einen hohen Wasserstoffwirkungsgrad hingegen nicht geeignet, und auch die Optimierung auf einen hohen Gaswirkungsgrad greift zu kurz. Stattdessen muss die Anodengasrückführung energetisch modelliert werden. Dazu ist der Bruttosystemwirkungsgrad zu definieren und durch Teilwirkungsgrad zu beschreiben:

$$\eta_{\text{Sys,brutto}} = \frac{P_{el}}{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{ein}} \cdot H_{u,\text{CH}_4}} = \eta_{\text{BZ}} \cdot \eta_{\text{R}} \quad (\text{Gl. 41})$$

Die elektrische Leistung der Brennstoffzellenanlage ergibt sich aus dem Wasserstoffwirkungsgrad des Reformers, dem Brennstoffzellenwirkungsgrad und einem Term, der die zu- und zurückgeführte Gasleistung berücksichtigt:

$$P_{el} = \eta_{\text{BZ}} \cdot \eta_{\text{H}_2} \cdot \left( \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{ein}} \cdot H_{u,\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Anode}} \cdot H_{u,\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{H}_2,\text{Anode}} \cdot H_{u,\text{H}_2} \right) \quad (\text{Gl. 42})$$

Die Leistung des Anodenabgases kann durch bekannte Größen beschreiben werden. Für den durch das Methan getragenen Anteil an dieser Leistung gilt:

$$\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{Anode}} \cdot H_{u,\text{CH}_4} = (1 - u_{\text{CH}_4}) \cdot \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{ein}} \cdot H_{u,\text{CH}_4} \quad (\text{Gl. 43})$$

Aus der Stoffbilanz folgt:

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Anode}} \cdot H_{u,\text{H}_2} = (1 - u_{\text{H}_2}) \cdot \dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{u,\text{H}_2} \quad (\text{Gl. 44})$$

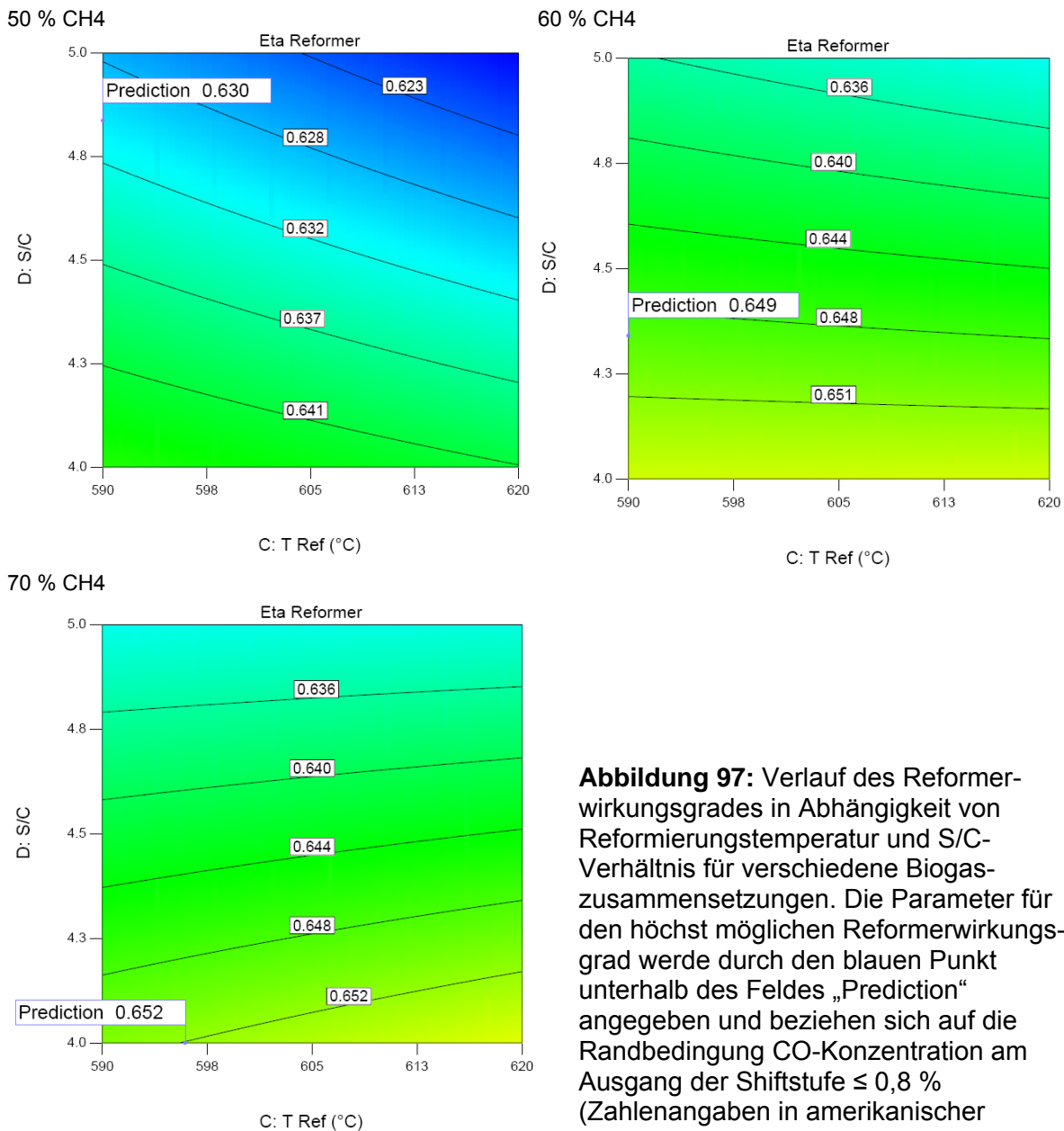
Die Wasserstoffleistung wiederum ist eine Funktion des Wasserstoffwirkungsgrades des Reformers, und es ergibt sich:

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{Anode}} \cdot H_{u,\text{H}_2} = (1 - u_{\text{H}_2}) \cdot \eta_{\text{H}_2} \cdot \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{ein}} \cdot H_{u,\text{CH}_4} \quad (\text{Gl. 45})$$

Damit lässt sich der Reformierwirkungsgrad wie folgt beschreiben:

$$\eta_R = \eta_{H_2} \cdot \left( (2 - u_{CH_4}) + (1 - u_{H_2}) \cdot \eta_{H_2} \right) \quad (\text{Gl. 46})$$

Unter Annahme eines Wasserstoffnutzungsgrades von 0,714 ( $\lambda_{H_2} = 1,4$ ) wird der Reformierwirkungsgrad für die Optimierungsversuche berechnet und ebenfalls in Design Expert durch Regression ( $R^2 = 0,91$ ) modelliert. Die Optimierung auf den Reformierwirkungsgrad mit der Randbedingung CO-freies Reformat ergibt ein ähnliches Bild wie die Optimierung auf den Gaswirkungsgrad. Anzustreben sind möglichst geringe Temperaturen und S/C-Verhältnisse (**Abbildung 97**)



**Abbildung 97:** Verlauf des Reformierwirkungsgrades in Abhängigkeit von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis für verschiedene Biogaszusammensetzungen. Die Parameter für den höchst möglichen Reformierwirkungsgrad werde durch den blauen Punkt unterhalb des Feldes „Prediction“ angegeben und beziehen sich auf die Randbedingung CO-Konzentration am Ausgang der Shiftstufe  $\leq 0,8$  % (Zahlenangaben in amerikanischer Schreibweise).

Für die energetische Optimierung des Reformers ist damit die Auslegung der CO-Eliminierung von ausschlaggebender Bedeutung. Mit sinkendem Methananteil steigt die CO-Last für die Shiftreaktoren. Dem kann mit einem hohen S/C-Verhältnis begegnet werden, was aber zu geringeren Wirkungsgraden führt. Aus energetischer Sicht ist für Biogasreformer eine Auslegung der CO-Eliminierung auf die Bewältigung von deutlich höheren CO-Eingangskonzentrationen als bei der Erdgasreformierung erforderlich. Um die Grenzkonzentrationen nicht zu überschreiten, sind Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis an die Biogaszusammensetzung anzupassen. Niedrige Methankonzentrationen erfordern niedrige Reformierungstemperaturen und hohe S/C-Verhältnisse.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

PEM-Brennstoffzellenanlagen, wie sie zur energetischen Gebäudeversorgung auf Erdgasbasis entwickelt werden, sind gut geeignete Energiewandler für kleine Biogasanlagen oder Biogas-Mikrogasnetze. Mit der Kopplung von kompakten Biogasanlagen oder Mikrogasnetzen und PEM-Brennstoffzellen eröffnet sich ein Biomassenutzungspfad, der die kleinen Biomassepotenzialen mit einem hohen Gesamtwirkungsgrad ermöglicht.

Im Vergleich zur Kraft-Wärme-Kopplung mit Wärmekraftmaschinen bieten Brennstoffzellen vor allem höhere elektrische Wirkungsgrade. Im Bereich kleiner Leistungen konkurrieren PEM-Brennstoffzellen mit SOFC-Anlagen. Die Vorteile der Festoxidbrennstoffzellen liegen in höheren Wirkungsgraden während PEM-Brennstoffzellenanlagen geringere Kosten erwarten lassen. Welche Technologie den Erdgasmarkt zur Gebäudeversorgung dominieren wird, ist noch offen, gegenwärtig setzen die meisten Hersteller auf PEM-Brennstoffzellenanlagen.

Aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht lassen sich die offenen Fragen bezüglich biogasbetriebener PEM-Brennstoffzellensysteme in zwei Richtungen beschreiben:

- Welche Anforderungen ergeben sich an das Biogas, um den Spezifikationen von PEM-Brennstoffzellensystemen zu genügen und einen sicheren Betrieb zu ermöglichen?
- Wie muss das Brennstoffzellensystem ausgelegt und geführt werden, um den Besonderheiten von Biogas im Vergleich zu Erdgas Rechnung zu tragen?

Im hier berichteten Forschungsvorhaben wurden experimentelle Arbeiten durchgeführt, die einen Beitrag zur Beantwortung der obigen Fragen leisten. Dazu wurden Biogasproben aus Labor- und Praxisanlagen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Substrate und Verfahren gaschromatisch analysiert. Die Kopplung mit einem massenspektroskopischen Detektor (GC-MS System) ermöglicht dabei die Qualifizierung und Quantifizierung der vorhandenen schwefelhaltigen Spurengase, die eine Schädigung von Brennstoffzellenanlagen verursachen. Die mit modelliertem und nativem Biogas unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführten Untersuchungen an einem Versuchsreformer geben Hinweise auf die Auslegung der einzelnen Prozessstufen, und durch die Variation der Be-

triebsparameter Dampf-Methan-Verhältnis (S/C-Ratio) und Reformierungstemperatur können energetisch optimierte Parametereinstellungen ermittelt werden. Die Brennstoffzeleignung des Biogasreformats wird durch die Kopplung des Reformers mit einer 500 W Brennstoffzelle bestätigt.

Bei den Spurengasanalysen wurden im Biogas neben großen Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  weitere Schwefelverbindungen, wie Methylmerkaptan, Dimethylsulfid und Carbonylsulfid, nachgewiesen. Selbst im durch biologische Entschwefelung gereinigten Biogas der Praxisanlagen wurden zum Teil  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen über 1000 ppm und Spuren von weiteren Schwefelverbindungen gemessen.

Die Bildung volatiler Schwefelverbindungen ist stark von der Zusammensetzung des Substrates abhängig. Ein hoher Gesamtschwefelanteil führt zu einem erhöhten Anteil Schwefelverbindungen im Biogas.

Die Prozesstemperatur beeinflusst ebenfalls die Gasqualität. Höhere Temperaturen bewirken zum einen den schnelleren anaeroben Abbau des Substrates und zum anderen eine effektivere Hydrolyse fester sowie fetthaltiger Substratbestandteile. Die höheren Konzentrationen von Schwefelverbindungen im Biogas könnten daher durch den effizienteren Abbau von schwefelhaltigen Verbindungen verursacht werden.

Die Menge des zugegebenen Substrates ist auch ein wichtiger Einflussfaktor auf den Prozessverlauf. Eine zu hohe Substratmenge oder deren zu rasche Erhöhung können leicht zu Störungen im Prozessablauf führen, was sich u. a. in einem Anstieg des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes niederschlagen kann.

Diskontinuierliche Verfahren zeichnen sich durch einen typischen Gärverlauf und damit stark schwankende Gaszusammensetzung aus. Bei der zweistufigen Feststoffvergärung traten im Gas des für die Biogasnutzung relevanten Anaerobfilters deutlich geringere  $\text{H}_2\text{S}$ -Werte, aber erhebliche Mengen Methylmerkaptan und Dimethylsulfid auf. Insgesamt könnte bei weiterer Verfahrensoptimierung zukünftig die zweistufige Feststoffvergärung mit Bioleaching wegen des insgesamt niedrigeren Gehaltes an Schwefelverbindungen im Biogas durchaus eine interessante Verfahrensvariante für die energetische Verwertung durch schadgasempfindliche Technologien sein.

Weiterführende Arbeiten im Bereich der Spurengasanalytik konzentrieren sich zum Einen auf die Verbesserung der Methode zum Nachweis flüchtiger Schwefelverbindungen und zum Anderen auf eine Ausdehnung des Anwendungsbereiches dieser Analyseverfahren.

Die Reformierung des Biogases wurde mit Methangehalten im Bereich von 50 - 70 % untersucht. In einem vollfaktoriellen Versuchsplan wird die Reformierlast in drei Stufen variiert, und es werden der Einfluss unterschiedlicher Reformierungstemperaturen (570 - 660 °C; vierstufig) und S/C-Verhältnisse (3,5 - 6,0; vierstufig) auf die Modellgasreformierung analysiert. Dabei werden Wasserstoffwirkungsgrade von 44,5 - 55,1 % und Gaswirkungsgrade von 50,8 - 60,3 % erzielt. Die Wasserstoffkonzentration im Reformat liegt bei 55,4 - 66,3 %.

Der Methanumsatz liegt für alle Einstellungen im Bereich von 83 - 98 %. Mit steigendem Biogas-Methangehalt wird der Methanumsatz geringfügig höher, der mittlere Wert von etwa 93 % unterscheidet sich um weniger als einen Prozentpunkt. Der Methanumsatz wird von der Reformierungstemperatur und dem S/C-Verhältnis beeinflusst, dabei ist der Einfluss der Reformiertemperatur für den gewählten Versuchsraum größer. Der in den Versuchen ermittelte Methanumsatz zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen.

Die Führung des Reformierungsprozesses zielt auf einen hohen Methanumsatz und niedrige Kohlenmonoxidkonzentrationen im Produktgas. Während hohe S/C-Verhältnisse bei dem förderlich sind, besteht bei der Reformierungstemperatur ein Zielkonflikt.

Die CO-Eliminierung wird zweistufig ausgeführt. In der erste Stufe (CO-Shift) wird die Wassergas-Shift-Reaktion katalytisch beschleunigt, dabei werden Kohlenmonoxid und Wasserdampf bei etwa 260 - 330 °C zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Das verbleibende Kohlenmonoxid wird in der anschließenden zweiten Stufe der CO-Eliminierung in einer selektiven Oxidation mit Luftsauerstoff oxidiert. Die Reaktion wird mit einem Katalysator gegenüber der konkurrierenden Wasserstoffoxidation beschleunigt, trotzdem muss für die erforderliche CO-Freiheit mehr Luft zugesetzt werden, als die Reaktionsstöchiometrie erfordert. Die überschüssige Luft reagiert mit Wasserstoff und vermindert Wasserstoffleistung und Wirkungsgrad. Die vorhergehende Shiftstufe wird folglich auf einen möglichst hohen CO-Umsatz ausgelegt.

In den Überblicksversuchen werden CO-Ausgangskonzentrationen der Shiftstufe von 0,5 - 2,0 % erreicht. Höhere Eingangsmethangehalte (Reformereingang) führen zu einer Senkung der durchschnittlichen CO-Konzentration. Höhere Reformierungstemperaturen führen zu einem leichten Anstieg der CO-Konzentrationen, und höhere S/C-Verhältnisse bewirken geringere CO-Werte.

Der Kohlenmonoxidumsatz erreicht Werte von 80 % bis über 95 %. Der mittlere Umsatz steigt für die jeweiligen Modellgase leicht von 86,5 % (50 % CH<sub>4</sub>) auf 88,5 % (70 % CH<sub>4</sub>). Den dominierenden Einfluss auf den CO-Umsatz hat die Kohlenmonoxidkonzentration am Reformerausgang. Eine höhere CO-Konzentration am Eingang der Shiftstufe führt zu einem starken, annähernd linearen Abfall des CO-Umsatzes und zu höheren Reaktorausgangstemperaturen. Das Reaktionsgleichgewicht der homogenen Wassergas-Shift-Reaktion verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung Kohlenmonoxid, so dass die Ursache für den sinkenden CO-Umsatz in einer Auslegung auf zu geringe Kühllasten gesehen wird.

Aufgrund der geringen Haltezeit in den Überblicksversuchen konnte kein CO-freies Reformformat erzielt werden, da die selektive Oxidation mehr als eine Stunde braucht, um einen stabilen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Auswertung der weiteren Versuche zeigt, dass hohe Eingangsmethankonzentration, niedrige Reformierungstemperaturen und ein hohes S/C-Verhältnis zu geringeren CO-Ausgangskonzentrationen führen. Die Reformierungsparameter wirken sich dabei durch die Veränderung der Kohlenmonoxidkonzent-



ration aus, die mit dem Shift-Ausgangsgas in die Selox eingeht. Während CO-Konzentrationen von weniger als 0,8 % auf Werte kleiner 50 ppm gereinigt werden können, führen CO-Eingangskonzentrationen von mehr als 1 % zu Ausgangskonzentrationen, die oberhalb des Messbereichs von 100 ppm liegen. Für ein Reformatgas, das den Anforderungen einer nachgeschalteten PEM-Brennstoffzelle genügen soll, ist eine CO-Eliminierung durch die Shiftstufe auf Konzentrationen von weniger als 0,8 % erforderlich.

Die Ergebnisse der Überblicksversuche wurden genutzt, um den ursprünglichen Versuchsraum auf einen Teilbereich einzuschränken, der die höchsten Wirkungsgrade mit geringen CO-Konzentrationen verbindet. Für diesen neuen Versuchsraum wurde ein reduziertes Versuchsdesign in Form eines Box-Behnken-Versuchsplans erstellt. Die Versuchsergebnisse sollen Hinweise darauf geben, wie die Betriebsparameter Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis gewählt werden müssen, um abhängig von der Biogaszusammensetzung und der Gasleistung den höchsten Wasserstoff-, bzw. Gaswirkungsgrad zu erreichen.

Bei einem Methangehalt von 50 % lässt sich unter Beachtung der Randbedingung (CO am Shift-Ausgang  $\leq 0,8$  %) ein Gaswirkungsgrad von 56,8 % erzielen. Dazu ist eine Reformierungstemperatur von 590 °C erforderlich, und das S/C-Verhältnis muss 4,8 betragen. Bei 60 % Methan steigt der höchste Gaswirkungsgrad auf 58,1 % bei 590 °C und S/C = 4,4. Bei 70 % Methan kann ein Gaswirkungsgrad von 59,1 % mit 591 °C und einem S/C-Verhältnis von 4,0 erreicht werden. Ohne die CO-begrenzende Randbedingung sind möglichst niedrige Temperaturen und niedrige S/C-Verhältnisse anzustreben. Der Gaswirkungsgrad wird also im gewählten Versuchsraum in erster Linie von der Forderung nach einem CO-freien Reformat begrenzt. Damit werden für Biogas mit geringerer Qualität (kleinerer CH<sub>4</sub>-Anteil) höhere S/C-Verhältnisse erforderlich. Die günstigsten Reformierungstemperaturen liegen für alle Gaszusammensetzungen an der unteren Temperaturgrenze des Versuchsraums. Mit der einseitigen Optimierung auf den Gaswirkungsgrad gehen relativ niedrige Wasserstoffreinheiten einher. Sie reichen von 56,6 % (bei 50 % CH<sub>4</sub>) bis 61,2 % H<sub>2</sub> bei 50 % Methan im Biogas. Die relativ niedrige Wasserstoffkonzentration ist auf den geringeren Methanumsatz (< 90 %) bei den niedrigen Reformierungstemperaturen (590 °C) zurückzuführen.

Die Optimierung des Reformers auf den Wasserstoffwirkungsgrad führt bei gleichen Randbedingungen zu anderen Betriebsparametern als die Optimierung auf den Gaswirkungsgrad. Bei einem Methangehalt von 50 % lässt sich unter Beachtung der Randbedingung ein Wasserstoffwirkungsgrad von 48,5 % erzielen. Dazu sind eine Reformierungstemperatur von 596 °C und ein S/C-Verhältnis von 5,0 erforderlich. Bei 60 % Methan steigt der höchste H<sub>2</sub>-wirkungsgrad auf 51,3 % bei 615 °C und S/C = 5,0. Bei 70 % Methan kann ebenfalls ein Wasserstoffwirkungsgrad von 51,3 % erzielt werden. Die erforderliche Reformierungstemperatur beträgt 620 °C bei einem S/C-Verhältnis von 4,6. Ohne die CO begrenzende Randbedingung sind möglichst hohe Temperaturen und niedrige S/C-Verhältnisse anzustreben. Auch der Wasserstoffwirkungsgrad wird also im gewählten

Versuchsraum in erster Linie von der Forderung nach einem CO-freien Reformat begrenzt.

Die Versuche zur Reformierung von nativem Biogas zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellgasreformierung. Der höchste Gaswirkungsgrad, bei dem ein Brennstoffzellen verträgliches Reformat entsteht, wird mit einer Reformierungstemperatur von 590 °C bei einem S/C von 4,6 erzielt. Das Reformatgas weist einen Wasserstoffanteil von 58,9 % und einen CO-Anteil von 16 ppm auf. Die Nutzung des Biogasreformats in einer 500 W-Brennstoffzelle demonstriert die Tauglichkeit des erzeugten Reformats.

Für die energetische Optimierung von Reformern in Brennstoffzellenanlagen mit Anodenabgasrückführung wurde ein geeigneter Reformierwirkungsgrad definiert. Die Optimierung auf einen möglichst hohen Reformierwirkungsgrad mit der Randbedingung CO freies Reformat ergibt ein ähnliches Bild wie die Optimierung auf den Gaswirkungsgrad. Anzustreben sind möglichst geringe Temperaturen und S/C-Verhältnisse. Für die energetische Optimierung des Reformers ist damit die Auslegung der CO-Eliminierung von ausschlaggebender Bedeutung. Mit sinkendem Methananteil steigt die CO-Last für die Shiftreaktoren. Dem kann mit einem hohen S/C-Verhältnis begegnet werden, was aber zu geringeren Wirkungsgraden führt. Aus energetischer Sicht ist für Biogasreformer eine Auslegung der CO-Eliminierung auf die Bewältigung von deutlich höheren CO-Eingangskonzentrationen, verglichen mit der Erdgasreformierung, erforderlich. Um die Grenzkonzentrationen nicht zu überschreiten, sind Reformierungstemperatur und vor allem S/C-Verhältnis an die Biogaszusammensetzung anzupassen.

Die erzielten Ergebnisse bilden eine gute Grundlage für die erfolgreiche Anpassung von PEM-Brennstoffzellenanlagen zur Gebäudeenergieversorgung an Biogas. Der kritischste Teilprozess ist die CO-Eliminierung, die auf eine größere Kühllast ausgelegt werden muss. Die vorliegenden Versuchsergebnisse liefern alle dafür erforderlichen Daten. Die Betriebsführung eines Biogasreformers sollte an die jeweilige Methankonzentration des Biogases angepasst werden. Dabei sind in Sinne eines hohen Reformierwirkungsgrades niedrige Reformierungstemperaturen im Bereich von 590 - 600 °C anzustreben, und das S/C-Verhältnis sollte so niedrig eingestellt werden, wie es die Forderung nach einem CO-freien Reformat erlaubt. Die für die jeweilige Biogaszusammensetzung günstigsten Einstellungen können dabei durch Modellgasversuche mit einem statistischen Versuchsdesign (Box-Behnken) ermittelt werden.

Gemeinsam mit einem mittelständischen Unternehmen ist die Errichtung einer Pilotanlage in einer landwirtschaftlichen Biogasanlage geplant. Das Biogas-Brennstoffzellensystem im Leistungsbereich < 10 kW wird zunächst im Parallelbetrieb zum konventionellen BHKW betrieben. Mit der Pilotanlage besteht die Möglichkeit, praktische Erfahrungen im Biogasbetrieb zu sammeln. Als Ergebnis dieser Arbeiten soll die Entwicklung eines kompakten, normierungsfähigen Biogas-Brennstoffzellensystems für die autonome oder netzgekoppelte Energieerzeugung stehen.

## Literaturverzeichnis

- ADAMSON 2007** ADAMSON, K-A.: 2007 Large Stationary Survey. Fuel Cell Today Ltd. [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com)
- ADAMSON 2008** ADAMSON, K-A.: 2008 Small Stationary Survey. Fuel Cell Today Ltd., [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com)
- AGFW 2004** Arbeitsgemeinschaft für Wärme und Heizkraftwirtschaft (AGFW): Strategien und Technologien einer pluralistischen Fern- und Nahwärmeversorgung in einem liberalisierten Energiemarkt unter besonderer Berücksichtigung der Kraft-Wärme-Kopplung und erneuerbarer Energien. Bd. 2: Technikentwicklung und –bewertung. AGFW Frankfurt 2004
- AGERT 2007** AGERT, C.; AICHER, T.; HUTZENLAUB, T.; KURZ, T.; ZOBEL, M.: Aktuelle Entwicklungen in der Reformer- und HT-PEM Technik am Fraunhofer ISE. 5. Riesaer Brennstoffzellen-Workshop. Riesa 27.02.2007
- Agroplan 2006** Agroplan Büro für Umwelt- und Agrarplanung: Bioenergie und Biogasförderung nach dem neuen EEG und ihre Auswirkungen auf Natur und Landschaft. Endbericht. BMELV FKZ: 22011704. Agroplan Wolfenbüttel 2006
- AHRENS 2004** AHRENS, T.; WEILAND, P.: Technologische Bewertung der Gasaufbereitung und Verstromung von Biogas in einer Brennstoffzelle einschließlich der Beurteilung der Biogasqualität bei Einsatz unterschiedlicher nachwachsender Rohstoffe. Abschlussbericht FNR FKZ 220090000. FAL Braunschweig 2004
- AICHER 2004** AICHER, T.; BLUM, L.; SPECHT, M.: Wasserstoff aus Erdgas - Anlagenentwicklung und Systemtechnik. Forschungsverbund Sonnenenergie FVS Themen 2004 Wasserstoff und Brennstoffzellen – Energieforschung im Verbund, 60-64
- ANDERSSON 2004** ANDERSSON, F.A.T.; KARLSSON, A.; SVENSSON B.H.; EJLERTSSON, J. (2004): Occurrence and Abatement of Volatile Sulfur Compounds during Biogas Production. Journal of the Air & Waste Management Association 54 (2004) 855-861
- ANGELIDAKI 2003** ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B.K.: Application of the Anaerobic Digestion Process. Volume 82 - Biomethanation II. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2003, 1-34
- ALTGELD 2007** ALTGELD, H.; GROß, B.: Brennstoffzellen Heizgeräte und Feldtest inhouse5000. Fachveranstaltung Brennstoffzelle der Saarbrücker Stadtwerke. Saarbrücken, 20. November 2007
- ARNOLD 2005** ARNOLD, J., BECKMANN, F.: Das Brennstoffzellensystem Inhouse 4000. Denkwerkstatt im Rahmen der Sonderschau Brennstoffzellen. Enertec Leipzig, 8-11. März 2005
- ASCHMANN 2006** ASCHMANN, V.; KISSEL, R.; GRONAUER, A.: Abgas- und Leistungsverhalten biogasbetriebener BHKW an Praxisanlagen. Agricultural Engineering Research 12 (2006) 46-52
- ASCOLI 1989** ASCOLI, A.; PANDYA, J.D.; REDAELLI, G.: Electrical Characterization of a 2.5 kW Phosphoric Acid Fuel Cell Stack Operating on Simulated Reformed Biogas. Energy 14 (1989) 875-878
- ASUE 2005** Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V. (ASUE): BHKW-Kenndaten 2005. Verlag Rationeller Erdgaseinsatz. Kaiserslautern 2005
- ATV 1997** ATV-Schriftenreihe Biogas. Universitätsdruckerei Bonn 1997
- BARD 2004** BARD, J.: Brennstoffzellen im Vergleich mit anderen Energiekonversionstechnologien. Forschungsverbund Sonnenenergie FVS Themen 2004 Wasserstoff und Brennstoffzellen – Energieforschung im Verbund, 162-166
- BASCHUK 2003** BASCHUK, J.J.; LI, XIANGUO: Mathematical model of a PEM fuel cell incorporating CO poisoning and O<sub>2</sub> (air) bleeding. Int. J. Global Energy Issues Vol. 20 (2003) 3

- BERGER 2007** BERGER, P.: Verstromung regenerativer Gase mit dem Brennstoffzellenkraftwerk hotmodule. Workshop des Bundesministeriums für Umwelt 14.03.2007
- BIEDERMANN 2004A** BIEDERMANN, F.; OBERNBERGER, I.: Biomasse-KWK auf Basis Sterlingmotor. Agrarische Rundschau 4. Mai 2004, 8-10
- BIEDERMANN 2004B** BIEDERMANN, F.; CARLSEN, H.; SCHÖCH, M.; OBERNBERGER, I.: Operating experiences with a small-scale CHP pilot plant based on a 35KW<sub>el</sub> hermetic four cylinder stirling engine for biomass fuel. ISecRome, Rom 16. April 2004
- BiogasCropsNetwork 2007** BiogasCropsNetwork: Grundlagen der Gasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse. Schriftenreihe des Forschungszentrums Jülich 66 (2007) 55-75
- BISCHOFBERGER 2005** BISCHOFBERGER, W.; DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K.-H.; SEYFRIED, C.F.; BÖHNKE, B.: Anaerobtechnik. 2. vollständig überarbeitete Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005
- BLUM 2001** BLUM, L.; DRENCKHAHN, W.; LEZUO, A.: Anlagenkonzeption und Wirtschaftlichkeit von SOFC-Kraftwerken. In Ledjeff-Hey u.a. (Hrsg.): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung, 2. Aufl., C.F. Müller Verlag, 2001, Heidelberg, 187-202
- BMBF 2008** Verbundprojekt: Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse, Teilprojekt: Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens zur Vergärung von Biogas-Crops (Roggensilage) durch zweistufige Prozessführung mit Bioleaching. Abschlussbericht BMBF/PTJ FKZ 03SF0317G. ATB Potsdam 2008
- CFCL 2008** Ceramic Fuel Cells Limited: Vorläufiges Datenblatt Net-Gen Plus Versuchsanlage.
- CHAWLA 1992** CHAWLA, S.K.; GHOSH, K.K.: Thermodynamic analysis of hydrogen production from biogas for phosphoric acid fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 17 (1992) 405-412
- CRAWLEY 2007** CRAWLEY, G.: Molten Carbonate Fuel Cells. Fuel Cell Today – March 2007. <http://www.fuelcelltoday.com>
- CRUTZEN 2007** CRUTZEN, P.J.; MOSIER, A.R.; SMITH, K.A.; WINIWATER, W.: N<sub>2</sub>O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 7 (2007), 11191-11205
- DAUENSTEINER 2007** DAUENSTEINER, A.: NextGenCell – the next generation of stationary fuel cells. Hydrogen and Fuel Cell Review Days 2007. Brüssel 10-11. Oktober 2007
- DE BRUIJN 2005** DE BRUIJN, F.: The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. Green Chemistry 7 (2007) 132-150
- DEVAI 1995** DEVAI, I.; DELAUNE, R.D.: Formation of volatile sulfur compounds in salt marsh sediment as influenced by soil redox condition. Org. Geochem. 23 (1995) 283-287
- ECHIGO 2004** ECHIGO, M., SHINKE, N.; TAKAMI, S.; TABATA, T.: Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using novel CO preferential catalyst. Journal of Power Sources 132 (2004) 29-35
- Ecowatt 2007** Ecowatt Erneuerbare Energien GmbH: Hausenergieversorgung auf Basis einer Brennstoffzelle. Studie im Auftrag des Netzwerks Ökoenergie Steiermark. Österreich 2007.
- EDLUND 1998** EDLUND, D.; PLEDGER, W.: Pure Hydrogen Production from a Multi-Fuel Processor. Fuel Cell Seminar 1998: Programs and Abstracts
- EDLUND 2005** EDLUND, D.; SIMPKINS, E.: Military Fuels Processing: Technology Development & Integrated Systems. 5<sup>th</sup> Annual Logistic Fuels Processing Conference. USA 25-26. Januar 2005
- EEG 2007** Gesetz zur Neuregelung des Rechts der Erneuerbaren Energien im Strombereich und zur Änderung damit zusammenhängender Vorschriften (Erneuerbare-Energien-Gesetz,

EEG). Entwurf der Bundesregierung vom 05. Dezember 2007

- EFFENDI 2002** EFFENDI, A.; ZHANG, Z.G.; HELLGARDT, K.; HONDA, K.; YOSHIDA, T.: Steam reforming of a clean model biogas over Ni/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluidized- and fixed-bed reactors, *Catalysis Today* 77 (2002) 181-189
- EFFENDI 2005** EFFENDI, A.; HELLGARDT, K.; ZHANG, Z.-G.; YOSHIDAS, T.: Optimising H<sub>2</sub> production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions. *Fuel* 84 (2005) 869-874
- ELLNER 2006** ELLNER, J.; SCHMERSAHL, R.; SCHOLZ, V.: Erfahrungen im Einsatz von biogasbetriebenen PEM-Brennstoffzellen. 4. Riesaer Brennstoffzellen-Workshop. Glaubitz 24. Januar 2006
- EPA 2003** U.S. Environmental Protection Agency (EPA): Residential Electric Power Generation Using the Plug Power SU1 Fuel Cell System. Environmental Technology Verification Report SRI/USEPA-GHG-VR-25. USA 2003
- EPA 2004** U.S. Environmental Protection Agency (EPA): Residential Electric Power Generation Using the Plug Power SU1 Fuel Cell System. Environmental Technology Verification Report SRI/USEPA-GHG-VR-25. USA 2003
- EPA 2007** U.S. Environmental Protection Agency (EPA): FuelCell Energy, Inc. -DFC 300A Molten Carbonate Fuel Cell Combined Heat and Power System. Environmental Technology Verification Report SRI/USEPA-GHG-VR-41. USA 2007
- Ferreira-Aparicio 2005** Ferreira-Aparicio, P.; Benito, M.J.; Sanz, J.L.: New Trends in Reforming Technologies: From Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers. *Catalysis Reviews* 47 (2005) 491-588
- FINSTER 1992** FINSTER, K.; TANIMOTO, Y.; BAK, F. (1992): Fermentation of methanethiol and dimethylsulfide by a newly isolated methanogenic bacterium. *Arch Microbiol* 157 (1992) 425-430
- FNR 2004** Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.): Handreichung Biogas. FNR Gülzow 2005
- FNR 2005** Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.): Ergebnisse des Biogas-Messprogramms. FNR Gülzow 2005
- FNR 2006** Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.): Studie Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. FNR Gülzow 2006
- FNR 2008a** Verbundprojekt: Dynamische Regelung von Prozessen zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe unter Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays (Teilvorhaben 1). Abschlussbericht FNR FKZ: 22015905, ATB Potsdam 2008
- FNR 2008b** Bundesmessprogramm zur Bewertung neuartiger Biomasse-Biogasanlagen, FNR FKZ: 22003405
- Föger 2008** Föger, K.: SOFC Micro-CHP – Developing Products Today. 8<sup>th</sup> European Fuel Cell Forum. Luzern 2008
- GAILFUß 2008** GAILFUß, M.: Whispergen – der Whispertech-Stirlingmotor als Mini-BHKW. <http://www.bhkw-infozentrum.de>
- GARZON 2006** GARZON, F.; BROSHA, E.; PIVOVAR, B.; ROCKWARD, T.; URIBE, F.; Urdampilleta, I.; Valerio, J.: Effect of Fuel and Air Impurities on PEM Fuel Cell Performance. *Hydrogen Program Annual Merit Review Proceedings* 2006, 905-909
- GEITMANN 2008** GEITMANN, S.: Nuon ordert 50.000 SOFC-Heizgeräte. *Hzwei*, April 2008, 10-13
- GenCell 2008** GenCell Corporation: Fuel cells for energy from anaerobic digester gas. <http://www.gencellcorp.com>

- GERBER 2004** GERBER, J.: Erdgasreforming für PEM-Brennstoffzellen - Neue Entwicklungen und Tendenzen. Denkwerkstatt im Rahmen der Sonderschau Brennstoffzellen. Enertec Leipzig, 8-11. März 2005
- GIMSA 2008** GIMSA, A.: Der neuartige 4-Zyklus-Motor von Enerlyt. Vortrag CEP – Clean Energy Power. Neue Messe Stuttgart 7-9. März 2008
- Greenenvironment 2008** Greenenvironment GmbH: Referenzen. <http://www.greenenvironment.de/>
- GRONAUER 2006** GRONAUER, A.: Möglichkeiten und Grenzen des Batch-Verfahrens „Bioferm“. Gülzower Fachgespräche 24 (2006) 103-111
- GROSSER 2006** GROSSER, K.: Auslegungsprinzipien eines integrierten Erdgas-Dampfreformers für stationäre PEM-Brennstoffzellen-Systeme. Dissertation. TU Bergakademie Freiberg 2006
- GROSSER 2007** GROSSER, K.; HILDEBRANDT, C.: Experience with a PEM fuel cell system for stationary applications in buildings. PRES 07 10th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction. Ischia, 24-27. Juni 2007
- HALDOR-TOPSOE 1988** HALDOR-TOPSOE: Endurance Testing of a High-Efficiency Steam Reformer for Fuel Cell Power Plants. EPRI Report AP-6071. Palo Alto, USA 1988
- HALSREID 2006** HALSREID, R.; VIE, P.J.S.; TUNOLD, R.: Effect of ammonia on performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Power Sources 154 (2006) 343-350
- HEDSTRÖM 2004** HEDSTRÖM, L.; WALLMARK, C.; ALVFORS, P.: Description and modelling of the solar-hydrogen-biogas-fuel cell system in Glasshütte. Journal of Power Sources 131 (2004) 340-350
- HEDSTRÖM 2005** HEDSTRÖM, L.: Persönliche Mitteilung am 13.01.2005
- HEIKRODT 2004** HEIKRODT, K.; BRITZ, P.: Erdgasbetriebene PEMFC-Hausenergieversorgungsanlage – innovativer Beitrag zur Emissions- und Energiereduktion. Fortschritts-Berichte 6/516. VDI-Verlag Düsseldorf 2004
- HEINZEL 2005** HEINZEL, A.; ROES, J.; BRANDT, H.: Increasing the electric efficiency of a fuel cell system by recirculating the anodic offgas. Journal of Power Sources 145 (2005) 312-318
- HEIMING 2001** HEIMING, A.; KAIL, H.-J.; WISMANN, G.: Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen – Erfahrungen aus einem 5-jährigen Versuchsbetrieb mit 200 kW-PAFC-Anlagen. In Ledjeff-Hey u.a. (Hrsg.): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung, 2. Aufl.. C.F. Müller Verlag Heidelberg 2001, 121-144
- HEINZEL 2003** HEINZEL, A.; ROES, J.; MATHIAK, J.: Gasprozessoren für PEM-Brennstoffzellen zur Hausenergieversorgung. VDI-Berichte 1752 (2003),
- HENKERT 2007** HENKERT, M.: Konzeption von biogasbetriebenen dezentralen Blockheizkraftwerken. Diplomarbeit. TFH Berlin 2007
- HIDALGO-VIVAS 2003** HIDALGO-VIVAS, A.; COOPER, B.H.: Sulfur removal methods, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. Volume 3: Fuel Cell technology and Applications. Wiley 2003, 177-189
- HOBBS 1996** HOBBS, P.J.; PAIN, B.F.; KAY, R.M.; LEE, P.A.: Reduction of Odorous Compounds in Fresh Pig Slurry by Dietary Control of Crude Protein. J Sci Food Agric 71 (1996) 508-514
- HOHENWARTER 2006** HOHENWARTER, U.; RENETZEDER, P.; BAMBERGER, G.: Endbericht des Projektes Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk für anaerobes Biogas. Institut für Wärmetechnik TU Graz, Februar 2006
- HOMMA 2007A** HOMMA, T.: The latest Fuel Cell news in Japan, February 2007. <http://www.fcdic.com>
- HOMMA 2007B** HOMMA, T.: The latest Fuel Cell news in Japan, Dezember 2007.

<http://www.fcdic.com>

- HOMMA 2008A** HOMMA, T.: The latest Fuel Cell news in Japan, February 2008. <http://www.fcdic.com>
- HOMMA 2008B** HOMMA, T.: The latest Fuel Cell news in Japan, April 2008. <http://www.fcdic.com>
- HOMMA 2008C** HOMMA, T.: The latest Fuel Cell news in Japan, Mai 2008. <http://www.fcdic.com>
- HORIUCHI 2006** HORIUCHI, Y.; NISHIGAKI, H.; KURODA, K.: Present Status of Fuel Cells and Outlook for Development. *Fuji Electric Review* 52 (2006) 94-98
- IE 2007** Institut für Energetik und Umwelt gGmbH: Monitoring zur Wirkung des novellierten Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse. Endbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Leipzig 2007
- ISHIKAWA 2006** ISHIKAWA, T.: SOFC Development by Tokyo Gas, Kyocera, Rinnai and Gastar. 23<sup>rd</sup> World Gas Conference. Amsterdam 2006
- IPCC 2007** Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC, WMO/UNEP: Climate Change 2007, Summary for Policymakers
- JENNE 2003** JENNE, M.: Demonstration Project Sulzer Hexis SOFC System for Biogas (Fermentation Gas) Operation. ESF Workshop Genua 29-30. Januar 2003
- KIENE 1988** KIENE, R.P.; CAPONE, D.G.: Microbial Transformations of Methylated Sulfur Compounds in Anoxic Salt Marsh Sediments. *Microbial Ecology* 15 (1988) 275-291
- KLINDER 2004** KLINDER, K.: Projekt Brennstoffzellen-Heizgerät. 55. Berg- und Hüttenmännischer Tag. Freiberg, 18. Juni 2004
- KOLB 2002** KOLB, B.: Gaschromatographie in Bildern – Eine Einführung, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2002
- KOLB 2008** KOLB, G.: Fuel Processing for Fuel Cells. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2008
- KOLDE 1995** KOLDE, J.A.; BAHAR, B.: Advanced Composite Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes. *Electrochemical Society Proceedings* 95 (1995) 193-201
- KRAFT 2006** KRAFT, E.; HAUPT, T.; TSCHERPEL, B.: Ergebnisse zum Einfluss physikalischer Feststoffparameter auf die Trockenfermentation von nachwachsenden Rohstoffen. *Gülzower Fachgespräche* 24 (2006) 80-94
- KRAUSE 2004A** KRAUSE, H.: Neue Konzepte und Ergebnisse von Feldtestanlagen. Workshop Neue Perspektiven der Brennstoffzellentechnologie, Glaubitz, 9. November 2004
- KRAUSE 2004B** KRAUSE, H.; GROSSER, K.; GERBER, J.; NITZSCHE, J.: Entwicklung und Erprobung von Steam-Reformern für PEM-Brennstoffzellen im Leistungsbereich bis 12 kW. Abschlussbericht im Verbundprojekt „Entwicklung und Feldtest von stationären PEM-Brennstoffzellenanlagen für die dezentrale Energieversorgung im Leistungsbereich bis 12 kW“. BMW/PTJ 0327141D. Freiberg 2004
- KUBOTA 2003** KUBOTA, K.; KURODA, K.; AKIYAMA, K.: Present status and future prospects of bio-gas powered fuel cell power units. *Fuji Electric Review* 49 (2003) 68-72
- KUSCH 2006** KUSCH, S.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T.: Ausgewählte Ergebnisse zur Vergärung von Feststoffen in berieselten Boxenfermentern mit Batch-Betrieb. *Gülzower Fachgespräche* 24 (2006) 59-79
- KYOCERA 2006** KYOCERA CORPORATION: Osaka Gas and Kyocera Announce the Results of the First Domestic Trial Operations of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Cogeneration System for Household Use. Japan, 2. Juni 2006
- LINKE 2006** LINKE, B.; HEIERMANN, M.; MUMME, J.: Ergebnisse aus der wissenschaftlichen Be-

- gleitung der Pilotanlagen in Pirow und Clausnitz. Gülzower Fachgespräche 24 (2006) 112-130
- LÖFFLER 2003** LÖFFLER, D. G.; TAYLOR, K.; MASON, D.: A light hydrocarbon fuel processor producing high purity hydrogen. *Journal of Power Sources* 117 (2003) 84-91.
- LUTZ 2003** LUTZ, A. E.; BRADSHAW, R. W.; KELLER, J. O.; WITMER, D. E.: Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 159-167
- MALLANT 1998** MALLANT, R.K.A.; VELDHUIS, J.B.; DE BRUIN, F.: Air Pollution: A Problem for the SPFC Cathode? *Fuel Cell Seminar 1998: Programs and Abstracts*, 598-601
- MAN 2007** Typen- und Leistungsübersicht Diesel- und Gasmotoren zum Antrieb von Generatoren und Blockheizkraftwerken. MAN Nutzfahrzeuge Gruppe. Nürnberg 2007
- MATHIAK 2004** MATHIAK, J.: Die Dampfreformierung ist das effizienteste Verfahren. *H<sub>2</sub>Tec* 10 (2004) 12-14
- MEIER 2003** MEIER, F.: Seminar Membran-Brennstoffzellen. Vorlesungsfolien. Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart 2003
- MEPHISTO 2003** Technisches Handbuch zum Blockheizkraftwerk Mephisto G26. Kraftwerk Kraft-Wärme-Kopplung GmbH 2003
- MITTLEITNER 2001** MITTLEITNER, H.: Verstromung bei Biogasanlagen – Gegenüberstellung von Zündstrahl- und Gas-Motor-BHKW. In *Erneuerbare Energien in der Land(wirt)schaft 2001*. Verlag für land(wirt)schaftliche Publikationen Zeven 2001, 98-102
- MOHTADI 2005** MOHTADI, R.; LEE, W.-K.; VAN ZEE, J.W.: The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 34-42
- MORENO 2005** MORENO, A., BOVE, R.: International Status of Molten Carbonate Fuel Cells. *European FuelCell Conference*, Rom 14-16. Dezember 2005
- MOORE 2000** MOORE, J.M.; ADCOCK, P.L.; LAKEMAN, J.B.: The Effects of Battlefield Contaminants on PEM Fuel Cell Performance. *Journal of Power Sources* 85 (2000) 254-260
- NEE 2006** Netze Erneuerbare Energieforschung: Untersuchungen zur Optimierung des Zusammenwirkens von Technologien zur dezentralen Energieversorgung mit Brenngasen aus erneuerbaren Energien. BMBF- Abschlussbericht FKZ 01SF0307, Freiberg 2006
- NIELSEN 2006A** NIELSEN, A.T.; JONSSON S.: Trace determination of volatile sulfur compounds by solid-phase microextraction and GC-MS. *Analyst* 127 (2002) 1045-1049
- NIELSEN 2006B** NIELSEN, A.T.; JONSSON, S.: Quantification of volatile sulphur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 963 (2002) 57-64
- NOVAK 2006** NOVAK, J.T.; ADAMS, G.; CHEN, Y-C.; ERDAL, Z.; FORBES JR., R.H.; GLINDEMANN, D.; HARGREAVES, J.R.; HENTZ, L.; HIGGINS, M.J.; MURTHY, S.N.; WITHERSPOON, J.: Generation Pattern of Sulfur Containing Gases from Anaerobically Digested Sludge Cakes. *Water Environment Research* 78 (2006) 8
- OKA 2006** OKA, Y.: Current Status and Future Prospect of PAFC Power Systems. *Fuel Cell Seminar 2006*. Honolulu 13-17. November 2006
- OCHI 2004** OCHI, M.: Development of "ECOWILL" Cogeneration system for Residential Applications. Osaka Gas Co. Ltd. Japan 2004
- OGDEN 2001** OGDEN, J. M.: Review of small stationary reformers for hydrogen production. Report to the International Energy Agency. Princeton, USA 2001
- OHLY 2006** OHLY, N.: Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Optimierung der Biogasgewin-



- nung aus nachwachsenden Rohstoffen. Dissertation. Technische Universität Bergakademie Freiberg 2006
- Panasonic 2008** Panasonic Headquarters News: Panasonic Develops New Fuel Cell Cogeneration System for Home Use. Panasonic News Bureau, 14. April 2008
- PEPPLEY 2006** PEPPLEY, B.A.: Biomass for fuel cells: A technical and economic assessment. International Journal of Green Energy 3 (2006) 201-218
- PINO 1998** PINO, L.; RECUPERO, V.; LAGANA, M.: Fuel Cell Electric Vehicles: Effect of Fuel and Oxidant Impurities on a Integrated Hydrogen Generator-PEFC System. Fuel Cell Seminar 1998: Programs and Abstracts , 671-674
- POKOJSKI 2001** POKOJSKI, M.: Die erste 250 kW PEM Brennstoffzelle in Europa – erste Betriebserfahrungen, VDI-Berichte 1596 (2001) 73-85
- PRESCHER 2000** PRESCHER, K.; GOLISCH, J; WICHMANN, V.: BHKW-Module bei Biogasanlagen – Entwicklungen und zukünftige Trends. Gölzower Fachgespräche 15 (2001) 87-100
- RASI 2007** RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J.: Trace compounds of biogas from different biogas production plants. Energy 32 (2007) 1375-1380
- ReGasNet 2007** ReGasNet: Gasaufbereitungstechnologien und –verfahren zur Nutzung regenerativer Gase. Schriftenreihe des Forschungszentrums Jülich 66 (2007) 65-76
- ROLF 2006** ROLF, S.: Operational Experience with MTU's Hot Module. 2006 Fuel Cell Seminar. Honolulu 13-17. November 2006
- RÖBLER 2005** RÖBLER, J.: Zusammenstellung und Bewertung der verfahren zur Biogasaufbereitung hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Betriebssicherheit und Kosten. Diplomarbeit. FHTW Berlin 2005
- SASAKI 2003** SASAKI, K.; TERAOKA, Y.: Equilibria in Fuel Cell Gases. Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) 878-884
- SAURE 2005** SAURE, T.: Betriebserfahrungen mit der klärgasbetriebenen Brennstoffzelle Köln-Rodenkirchen. Workshop Biogas-Brennstoffzelle. ATB Potsdam, 24. April 2005
- SCHMACK 2003** SCHMACK, D., TAMM, D.: Einsatz von landwirtschaftlich erzeugtem Biogas zur Gewinnung elektrischer Energie mittels Brennstoffzellen. Abschlussbericht FNR FKZ 22010200. Schmack Biogas AG 2003
- SCHMERSAHL 2005** SCHMERSAHL, R.; SCHOLZ, V.: Testing a PEM Fuel Cell System with Biogas Fuel. Agricultural Engineering International 7 (2005) EE 05 002. <http://cigr-ejournal.tamu.edu>
- SCHMERSAHL 2007** SCHMERSAHL, R.; MUMME, J.; SCHOLZ, V.: Farm-Based Biogas Production, Processing, and Use in Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007) 8946-8950. DOI: 10.1021/ie071292g
- SCHMID 2004** SCHMID, H.-P.; WÜNNING, J. A.: FLOX<sup>®</sup> Steam Reforming for PEM Fuel Cell Systems. FUEL CELLS 4 (2004) 256-262
- SCHMITZ 2002** SCHMITZ, S.: Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellensystems zur dezentralen Energieversorgung. Fortschritts-Berichte VDI 6/475, VDI-Verlag Düsseldorf 2002
- SCHNELL 2003** SCHNELL, H.-J.: Störstoffe im Biogas. Gölzower Fachgespräche 21 (2003) 46 – 52
- SCHNELL 2008** Schnell Zündstrahlmotoren: Technische Daten Zündstrahl- und Pflanzenölaggregate. <http://www.schnellmotor.de>
- SCHOLTA 2007** SCHOLTA, J.; JÖRISSEN, L.: HAT-PEMFC – Einführung und experimentelle Erfahrungen. 5. Riesaer Brennstoffzellen-Workshop. Riesa, 27. Februar 2007
- SCHOLZ 2005** SCHOLZ, V.; SCHMERSAHL, R.: Biogas in PEM-Brennstoffzellen. Agrartechnische Forschung 11(2005) 1-10

- SCHOLZ 2007** SCHOLZ, V.; SCHMERSAHL, R.; ELLNER, J.; MÜLLER, J.: Test Results of Biogas Fed PEM Fuel Cells. Proceedings of the 15th European Biomass Conference, Berlin 2007, CD-ROM
- SCHULER 2001** SCHULER, ALEXANDER: Sulzer Hexis SOFC System – Möglichkeiten zur Nutzung von Biogas. Tagungsband Symposium Biogas-Brennstoffzellen Systeme. Steyr, Österreich 2001, 41-58
- SCHULZE 2004** SCHULZE, A.: Beitrag zur Trockenfermentation nachwachsender Rohstoffe. Diplomarbeit. FHTW Berlin 2004
- SIDDLE 2003** SIDDLE, A.; POINTON, K.D.; JUDD, R.W., JONES, S.L.: Fuel processing for fuel cells – a status review and assessment of prospects. ETSU F/03/00252/REP, URN 031644, UK 2003
- SHI 2007** SHI, S.; YI, B.; HOU, M.; JING, F.; MING, P.: Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anodes. Journal of Power Sources 165 (2007) 814-818
- Sokratherm 2007** Lieferprogramm BHKW-Kompaktmodule. Sokratherm GmbH 2008
- SOMMER 1983** SOMMER, K.: Wissenspeicher Chemie. Volk und Wissen Verlag Berlin 1983
- SPIEGEL 2000** SPIEGEL, R.J.; PRESTON, J.L.: Test results for fuel cell operation on anaerobic digester gas. Journal of Power Sources 86 (2000) 283-288
- SPOELSTRA 1980** SPOELSTRA, S.F. (1980): Origin of objectionable odorous components in pigery wastes and possibility of applying indicator components for studying odour development. Agriculture and Environment 5 (1980) 241-260
- SPRENGER 2006** SPRENGER, B.; ENGLER, N.; MATZMOHR, R.: Laborversuche zur Trockenfermentation – Erste Ergebnisse. Gülzower Fachgespräche 24 (2006) 50-58
- STAMS 2003** STAMS, A.J.M; OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; WESTERMANN, P.: Metabolic Interactions Between Methanogenic Consortia and Anaerobic Respiring Bacteria. Volume 81 - Biomethanation I. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2003, 31-56
- STANIFORTH 1998** STANIFORTH, J.; KENDALL, K.: Biogas powering a small tubular oxide fuel cell. Journal of Power Sources 71 (1998) 275-277
- STEFFEN 2008** STEFFEN, M.: Schadgas – brennstoffgetragen, luftgetragen, prozessbedingt. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz. ZBT Duisburg 14.02.2008
- STIRLING 2008** STIRLING SYSTEMS GMBH: Technische Daten Solo V161. <http://www.stirling-engine.de>
- STIRLING DK 2008** STIRLING DENMARK: Sterling engines. <http://www.stirling.dk>
- STRENIOK 2007** STRENIOK, R.: Die Mikrogasturbine im Feldversuch mit Biogas und anderen Schwachgasen. Abschlussbericht FNR FKZ 22006404. Rostock 2007
- STRIK 2005** STRIK, D.P.; DOMNANOVICH, M.; ZANI, L.; BRAUN, R.; HOLUBAR, P.: Prediction of trace compounds in biogas from anaerobic digestion using the MATLAB Neural Network Toolbox. Environmental Modelling & Software 20 (2005) 803-810
- SUTTOR 2005** SUTTOR, W.; MEIXNER, H.: Blockheizkraftwerke. Ein Leitfaden für den Anwender. Reihe: BINE-Informationspaket, 6. aktualisierte Auflage. Solarpraxis AG 2006
- THOMAS 2008** THOMAS, B.; WYNDORPS, A.; KELM, T.; CZEPUK, K.; OECHSNER, H.: Gekoppelte Produktion von Kraft und Wärme aus Bio-, Klär- und deponiegas in kleinen dezentralen Stirlingmotor-Blockheizkraftwerken. Zwischenbericht anlässlich des Kolloquiums Umweltforschung und Umwelttechnik Baden-Württemberg. Stuttgart 5-6. März 2008
- THYBERG 1995** THYBERG NAUMANN, S.T.; MYRÉN, C.: Fuel processing of biogas for small fuel cell power plants. Journal of Power Sources 56 (1995) 45-49

- TROGISCH 2005** TROGISCH, S.; HOFFMANN, J.; BERTRAND, L.D.: Operation of molten carbonate fuel cells with different biogas sources: A challenging approach for field trials. *Journal of Power Sources* 145 (2005) 632-638
- URIBE 2003** URIBE, F.; SMITH, W.; WILSON, M.; VALERIO, J.; ROCKWARD, T.; GARZON, F.; BROSHA, E.; SAAB, A.; BENDER, G.; ADCOCK, P.; XIE, J.; NORMAN, K.; HAVRILLA, G.: Electrodes for Polymer Electrolyte Membrane Operation on Hydrogen/Air and Reformate/Air. Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies FY 2003 Progress Report. Los Alamos National Laboratory 2003
- VAN DELFT 2005** VAN DELFT, Y.; PEX, P.; CORREIA, L.: Hydrogen Membrane Reactor for Industrial Hydrogen Production and Power Generation. 7<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors. Cetraro, Italien, 11-14. September 2005
- VAN HERLE 2003** VAN HERLE, J.; MARECHAL, F.; LEUENBERGER, S. FAVRAT, D.: Energy balance model of a SOFC cogenerator operated with biogas. *Journal of Power Sources* 118 (2003) 375-383
- VAN HERLE 2004A** VAN HERLE, J.; MARECHAL, F.; LEUENBERGER, S., MEMBREZ, Y.; BUCHELI, O.; FAVRAT, D.: Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas. *Journal of Power Sources* 131 (2004) 127-141
- VAN HERLE 2004B** VAN HERLE, J. et al: Fuels for fuel cells: requirements and fuel processing. *Chimia* 58 (2004) 887-895
- VISSCHER 1996** VISSCHER, P.T.: Microbial Turn-over of Volatile Sulfur Compounds. NATO ASI Series, Vol. 139 Microbiology of Atmospheric Trace Gases. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg 1996
- VOGEL 2007** VOGEL, J; TSOU, Y-M.: International Stationary Fuel Cell Demonstration. Hydrogen Program Annual Merit Review Proceedings. Arlington, USA, 15-18. Mai 2007
- VOLLMER 2006** VOLLMER, G.-R.: Erste Ergebnisse zur kontinuierlichen Trockenfermentation im Labormaßstab. *Gülzower Fachgespräche* 24 (2006) 95-102
- WAGNER 2008** WAGNER, R.: Ökonomischer und energetischer Vergleich von Biogasleitungen mit Warmwasserleitungen zur besseren Wärmeverwertung. [http://www.carmen-ev.de/dt/hintergrund/biogas/vergl\\_biogasleitungen.pdf](http://www.carmen-ev.de/dt/hintergrund/biogas/vergl_biogasleitungen.pdf)
- WAERDT 2002** WAERDT, S.: Wirtschaftlichkeit der Nutzung von Biogas in Blockheizkraftwerken (BHKW). „Success Stories“ – Klimaschutz in der Spur, netinforum 2002. TÜV München, 18-19. November 2002
- WARDENCKI 2002** WARDENCKI, W.: Review - Problems with determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 793 (1998) 1-19
- WEGENER 2007** WEGENER, J.; LÜCKE, W.; HEINZEMANN, J.: Optimaler Verwendungszweck von Biogas unter dem Gesichtspunkt des Klimaschutzes in Deutschland. *Agricultural Engineering Research* 13 (2007) 129-140
- WEISBROD 1994** WEISBROD, K.R.; VANDERBORGH, N.E.: Effect of Operating Parameters and Anode Gas Impurities upon Polymer Electrolyte Fuel Cells. 29<sup>th</sup> Inter-Society Energy Conversion Engineering Conference. Monterey, USA, 7-12. August 1994
- WELLINGER 1991** WELLINGER, A.; BASERGA, U.; EDELMANN, W.; EGGER, K.; Seiler, B.: Biogas-Handbuch, Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen. 2. stark überarbeitete Auflage. Verlag Wirz AG, Aarau 1991
- WINKLER 2002** WINKLER, W.: Brennstoffzellenanlagen. Springer-Verlag, Berlin 2002
- Whisper Tech 2008** Whisper Tech Ltd.: Datenblatt MKV 2
- WS 2004** WS Reformer GmbH: Datenblatt Flox<sup>®</sup>Reformer Compact. 2004

**WS 2008** WS Reformer GmbH: Datenblatt Flox<sup>®</sup>Reformer Compact C4. 2004

**XU 2004** XU, G.; CHEN, X.; HONDA, K.; ZHANG, Z-G: Producing H<sub>2</sub>-Rich Gas from Simulated Biogas and Applying the Gas to a 50W PEFC Stack. AIChE Journal 50 (2004) 2467-2480

**ZHANG 2004** ZHANG, Z-G.; XU, G.; CHEN, X.; HONDA, K.; YOSHIDA, T.: Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas. Fuel Processing Technology 85 (2004) 1213-1229

**ZfK 2006** Brennstoffzellen-Heizgerät Galileo 1000 N – Herz der Anlage muss stabiler werden. Zeitung für kommunale Wirtschaft, Ausgabe 2006/2007. Verlag Sigillum GmbH, München 2006, S. 18

**Abkürzungsverzeichnis**

BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BZ	Brennstoffzelle
CSTR	Rührkesselreaktor (Continuous Stirred Tank Reactor)
DI-Wasser	Deionisiertes Wasser
DMS	Dimethylsulfid
EtSH	Ethylmerkaptan
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (molten carbonat fuel cell)
MeSH	Methylmerkaptan
MFC	Massenstromregler
MS	Massenspektrometer
MSD	Massenselektiver Detektor
n.d.	nicht detektiert
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (phosphoric acid fuel cell)
PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (polymer electrolyte membrane fuel cell)
PETP	Polyethylenterephthalat
R-GPS	Roggenganzpflanzensilage
RSD	Relative Standardabweichung (relative standard deviations)
S/C	Dampf-Methan-Verhältnis
Selox	Selektive Oxidation
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (solid oxid fuel cell)
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
VOC	Flüchtige organische Verbindungen
VSC	Flüchtige Schwefelverbindungen
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

**Formelzeichen**

A	Zellfläche
CH <sub>4</sub>	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
COS	Karbonsulfid
CS <sub>2</sub>	Schwefelkohlenstoff
F	Faraday-Konstante (96485 As/mol)
G	Freie Enthalpie
H	Enthalpie
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HCN	Blausäure
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
H <sub>u,i</sub>	Unterer Heizwert des Stoffs
I	Stromstärke
$\dot{m}$	Massenstrom
M	Molare Masse
n	Stoffmenge
N	Norm
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
$\dot{n}$	Stoffstrom
p	Druck
Q	elektrische Ladung
$\dot{Q}$	Wärmestrom
P	Elektrische Leistung
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
R	Raumgeschwindigkeit
S	Entropie
t <sub>R</sub>	Retentionszeit
T	Temperatur
x <sub>i</sub>	Volumenanteil der Komponente i
U	Spannung
V <sub>N</sub>	Molares Normvolumen (22,4 l/mol)
$\dot{V}$	Volumenstrom
W	Energie
z	Anzahl der Zellen

**Indizes**

ab	Abgeführt
aus	Ausgang, das System verlassend
B	Brennstoff
BZ	Brennstoffzelle
C	Carnot
ein	Eingang, das System betretend
el	Elektrisch
f	Brennstoff
fl	Flüssig
g	Gasförmig
i	Komponente
l	Wechselrichter
max	Maximal
N	Norm
o	Oberer
R	Reaktion
Ref	Reformat
rev	Reversibel
Sys	System
th	Thermisch
u	Unterer
Z	Zelle
zu	Zugeführt

**Abbildungsverzeichnis**

	Seite
Abbildung 1	16
Vergleich der elektrischen Wirkungsgrade unterschiedlicher Energiewandler	
Abbildung 2	16
Vergleich von Schadstoff-Emissionen unterschiedlicher Energiewandler	
Abbildung 3	18
Laminare Brenngeschwindigkeit verschiedener Gase	
Abbildung 4	19
Herstellerangaben zum elektrischen Wirkungsgrad von Gasmotoren kleiner Leistung	
Abbildung 5	20
Herstellerangaben zum Gesamtwirkungsgrad von Gasmotoren kleiner Leistung	
Abbildung 6	21
Herstellerangaben zum elektrischen Wirkungsgrad verschiedener Biogas-BHKWs	
Abbildung 7	23
Blockheizkraftwerk mit Stirling-Motor	
Abbildung 8	25
Schematische Darstellung einer Mikrogasturbine	
Abbildung 9	26
Aufbau einer Phosphorsäure-Brennstoffzellenanlage	
Abbildung 10	27
PAFC-Installation auf der japanischen Yamagata Kläranlage	
Abbildung 11	28
MCFC-Brennstoffzellenanlage mit rezirkulierendem Anodenabgas	
Abbildung 12	31
Grundprinzip einer Festoxid-Brennstoffzelle	
Abbildung 13	31
Tubulärer SOFC-Stack	
Abbildung 14	31
Kyocera flat-tubular SOFC Segment mit jeweils 10 W Leistung	
Abbildung 15	34
Aufbau und Funktion einer PEM-Brennstoffzelle	
Abbildung 16	36
Stromdicht-Spannungs-Kennlinie (rot) und Leistungskurve (grün) einer PEM Brennstoffzelle mit Angabe der Spannungsverluste	
Abbildung 17	37
Bestandteile einer PEM-Brennstoffzelle	
Abbildung 18	37
Verschaltung mehrerer Zellen zu einem Stack	
Abbildung 19	38
Aufbau einer PEMFC-Anlage zur dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung am Beispiel des Modells Inhouse 4000	
Abbildung 20	40
PEM-Brennstoffzellenanlage inhouse 5000	
Abbildung 21	40
Panasonic PEMFC-System mit Warmwasserspeicher	
Abbildung 22	44
Systemintegration Biogas und PEM-Brennstoffzelle	
Abbildung 23	47
Haldor Topsoe „Heat Exchange Reformer	
Abbildung 24	47
WS Flox Kompaktreformer	
Abbildung 25	48
Idatech Membranreformer	
Abbildung 26	48
Prinzip eines Plattenreformers	
Abbildung 27	49
Reformierung von Biogas für den Einsatz in Brennstoffzellen	
Abbildung 28	50
Zeitlicher Verlauf des CH <sub>4</sub> - und O <sub>2</sub> -Gehalts in ausgewählten Biogasanlagen	
Abbildung 29	54
GC-MS Gasanalyse-System für die Spurengasmessung	



---

Abbildung 30	Stabilität von Schwefelverbindungen bei der Speicherung in PETP-Probenbeuteln	56
Abbildung 31	Kalibrierfunktion für CH <sub>4</sub> am WLD	59
Abbildung 32	Kalibrierfunktion für H <sub>2</sub> S am MSD	59
Abbildung 33	Darstellung der Chromatogramme mit der Software MS Chemstation	60
Abbildung 34	Abweichungen vom Kalibrierwert bei Testmessungen mit Prüfgas am WLD	61
Abbildung 35	Abweichungen vom Kalibrierwert bei Testmessungen mit Prüfgas am MSD	61
Abbildung 36	Zeitlicher Verlauf des MS/WLD Signalverhältnisses	62
Abbildung 37	Substratmischung bei Anlieferung	67
Abbildung 38	Mietenfermenter unbefüllt	67
Abbildung 39	Mietenfermenter befüllt	68
Abbildung 40	Mietenfermenter abgedeckt	68
Abbildung 41	Zeitlicher Verlauf der Methankonzentration des nativen Biogases	69
Abbildung 42	Versuchsanlage	70
Abbildung 43	Fließbild Versuchsstand und Medienversorgung	70
Abbildung 44	Verfahrensfließbild Versuchsreformer	74
Abbildung 45	RI-Fließbild des Reformers ohne Darstellung der Wärmeübertrager	75
Abbildung 46	Frontansicht des Reformers	76
Abbildung 47	Gaseinlassventile und Kompressor	76
Abbildung 48	LuftEinstellung Brenner	76
Abbildung 49	Seitenansicht des Reformers	76
Abbildung 50	Gasfeuerungsautomat und Brennergebläse	77
Abbildung 51	Prozesswasserdosierung	77
Abbildung 52	Verlauf der Prozesstemperaturen und Volumenströme während der Aufheizphase	78
Abbildung 53	PEM-Stack mit Einzelzellspannungsmessung	79
Abbildung 54	Schematischer Aufbau des Brennstoffzellenstacks	79
Abbildung 55	RI-Fließbild des Brennstoffzellenmoduls	80
Abbildung 56	Verlauf von Zellspannung, Leistung und Temperatur beim Hochfahren der Brennstoffzelle durch stufenweise Steigerung der Stromstärke	81
Abbildung 57	Software s&r Fuel Cell zur Steuerung und Messwerterfassung	83
Abbildung 58	Bilanzräume für die Reformerteilprozesse	85
Abbildung 59	Reaktionsmodell der Biogasreformierung	90
Abbildung 60	Verlauf der mesophilen Vergärung von 100% Roggen-GPS	93
Abbildung 61	Verlauf der thermophilen Vergärung von 100% Roggen-GPS	94
Abbildung 62	Verlauf des Hydrolysereaktors der zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching	96

---

Abbildung 63	Verlauf des Anaerobfilters zweistufigen Feststoffvergärung mit Bioleaching	96
Abbildung 64	Verlauf der mesophilen Vergärung von 100% Maissilage	97
Abbildung 65	Verlauf der thermophilen Vergärung von 100% Maissilage	98
Abbildung 66	Verläufe der mesophilen und thermophilen Vergärung von 100% Schweinegülle	99
Abbildung 67	Verläufe der Feststoffvergärung im Batch-Versuch und im Mietenfermenter	100
Abbildung 68	Vergleich der Bildung von Schwefelverbindungen für verschiedene Substrate	101
Abbildung 69	H <sub>2</sub> S-Gehalte bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS	104
Abbildung 70	MeSH-Gehalte bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS Prozesstemperaturen	104
Abbildung 71	Konzentrationen von COS und CS <sub>2</sub> bei der Batch-Vergärung von 100 % Roggen-GPS	105
Abbildung 72	H <sub>2</sub> S-Konzentration bei der kontinuierlichen Vergärung mit Rührkesselreaktor	106
Abbildung 73	Verlauf der H <sub>2</sub> S-Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen	109
Abbildung 74	Verlauf der MeSH-Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen	110
Abbildung 75	Verlauf der DMS-Konzentration bei Verfahren mit unterschiedlichen Prozessstufen	110
Abbildung 76	H <sub>2</sub> -Konzentration am Ausgang des Reformierungsreaktors	113
Abbildung 77	CO-Konzentration am Ausgang des Reformierungsreaktors	115
Abbildung 78	Methanumsatz der Reformierung	116
Abbildung 79	Vergleich der experimentellen und Simulationsergebnisse	118
Abbildung 80	Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Stoffwandlungsprozesse	119
Abbildung 81	Wasserstoff- und Gaswirkungsgrade für den Reformierungs-Teilprozess	120
Abbildung 82	Einfluss von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis auf die Wirkungsgrade	121
Abbildung 83	Kohlenmonoxidkonzentrationen am Ausgang des Shift-Reaktors	123
Abbildung 84	Kohlenmonoxidumsatz der Shiftstufe in Abhängigkeit von der Biogaszusammensetzung	124
Abbildung 85	Zusammenhang zwischen CO-Eingangskonzentration, Reaktorausgangstemperatur und CO-Umsatz der Shift-Stufe	125
Abbildung 86	Kohlenmonoxidkonzentration nach der selektiven Oxidation in Abhängigkeit von den Reformierungsparametern und von der Eingangskonzentration	126
Abbildung 87	Gaswirkungsgrade der CO-Eliminierungsstufen	127
Abbildung 88	Wasserstoffkonzentration im Reformat am Ausgang des Reformers	128

---

Abbildung 89	Wasserstoffkonzentration im Reformat für unterschiedliche Reformierungstemperaturen und S/C-Verhältnisse	128
Abbildung 90	Wasserstoff- und Gaswirkungsgrad des Reformers für unterschiedliche Modellgaszusammensetzungen	129
Abbildung 91	Wasserstoff- und Gaswirkungsgrade des Reformers in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur und dem S/C-Verhältnis	130
Abbildung 92	Kohlenmonoxidkonzentration am Ausgang der Shiftstufe in Abhängigkeit von der Biogaszusammensetzung und dem Methanvolumenstrom	132
Abbildung 93	Kohlenmonoxidkonzentration am Ausgang der Shiftstufe in Abhängigkeit von der Reformierungstemperatur und dem S/C-Verhältnis	133
Abbildung 94	Verlauf des Gaswirkungsgrades in Abhängigkeit von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis für verschiedene Biogaszusammensetzungen	134
Abbildung 95	Verlauf des Wasserstoffwirkungsgrades in Abhängigkeit von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis für verschiedene Biogaszusammensetzungen	136
Abbildung 96	Verlauf der Zellspannungen bei der Reformer-Brennstoffzellen-Kopplung	138
Abbildung 97	Verlauf des Reformerwirkungsgrades in Abhängigkeit von Reformierungstemperatur und S/C-Verhältnis für verschiedene Biogaszusammensetzungen	140

**Tabellenverzeichnis**

	Seite
Tabelle 1	Zusammensetzung von Biogas 8
Tabelle 2	Mit GC-MS-Analyse ermittelte VOCs im Biogas 9
Tabelle 3	Mit GC-MS-Analyse ermittelte VSCs im Biogas 10
Tabelle 4	Ausgewählte Aminosäuren und ihre Produkte beim anaeroben Abbau 11
Tabelle 5	Mittlere Konzentration von Methan und Schwefelwasserstoff bei der Vergärung verschiedener Substrate in zwei Reaktortypen 13
Tabelle 6	Wesentliche Eigenschaften biogastauglicher Brennstoffzellentypen 17
Tabelle 7	Technische Daten verschiedener Gas-Ottomotoren 20
Tabelle 8	Technische Daten verschiedener Biogas-Dieselmotoren 22
Tabelle 9	Technische Daten verschiedener Stirlingmotor-BHKWs 23
Tabelle 10	Technische Daten verschiedener Biogas-Mikroturbinen 25
Tabelle 11	Technische Daten verschiedener PAFC-Anlagen 28
Tabelle 12	Technische Daten verschiedener MCFC-Anlagen 30
Tabelle 13	Technische Daten verschiedener SOFC-Anlagen 33
Tabelle 14	Technische Daten einiger PEMFC-Anlagen 40
Tabelle 15	Wirkung von Spurengasen auf PEMFC 41
Tabelle 16	Zusammensetzung von Biogas und Erdgas sowie deren Reformaten 42
Tabelle 17	Vergleich der Reformierungsverfahren 45
Tabelle 18	Hauptreaktionen der Methanreformierung und Kohlenmonoxideliminierung 46
Tabelle 19	Technische Daten verschiedener Erdgasreformer 47
Tabelle 20	Probencharakteristik für die Durchführung punktueller Gasmessungen 52
Tabelle 21	Probencharakteristik der Gärverlaufsmessungen bei Vergärung im Batch-Betrieb 53
Tabelle 22	Eigenschaften der verwendeten GC-Säulen 54
Tabelle 23	Betriebsparameter des GC-MS-Systems 57
Tabelle 24	Eigenschaften wichtiger VSC und charakteristische Parameter der GC-MS-Analyse 57
Tabelle 25	Linearität, Nachweisgrenzen und Reproduzierbarkeit der Zielverbindungen 59
Tabelle 26	Versuchsparameter für den vollfaktorieller Versuchsplan zur Modellgasreformierung 63
Tabelle 27	Versuchseinstellung nach Versuchstagen 64
Tabelle 28	Teilfaktorieller Versuchsplan zur Prozessoptimierung 65
Tabelle 29	Reformierungsversuche mit nativem Biogas 66
Tabelle 30	Versuche mit gekoppeltem Betrieb von Reformier und Brennstoffzelle 66
Tabelle 31	Spezifikation der technische Gase und des DI-Wassers 67
Tabelle 32	Spezifikation der Massenflussregler und der Verdampfer-Mischer-Einheit 71

---

Tabelle 33	Reformerspezifikation mit Vergleich zwischen geplanter und realisierter Anlage	72
Tabelle 34	Reaktor- und Katalysatorvolumina	73
Tabelle 35	Spezifikation der PEM-Brennstoffzellenanlage	78
Tabelle 36	Spezifikation der Messzellen des Pronova Gasanalysators	82
Tabelle 37	Kenngößen der Teilprozesse und des Gesamtsystems	84
Tabelle 38	Beschreibung der chemischen Systeme Reformierung und CO-Shift	86
Tabelle 39	Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Laborreaktoren	91
Tabelle 40	Ergebnisübersicht der punktuellen Analysen der Praxisanlagen	92
Tabelle 41	Protein- und Fettgehalt sowie Verdaulichkeit verschiedener Substrate	102
Tabelle 42	Ergebnisse der am ATB durchgeführten Substratanalysen	102
Tabelle 43	Ergebnisse der Optimierungsversuche	131
Tabelle 44	Modellierung der abhängigen Variablen für die Prozessoptimierung	132
Tabelle 45	Ergebnisse der Versuche zur Reformierung von nativem Biogas	137

**In der Reihe  
Bornimer Agrartechnische Berichte**

sind bisher erschienen:

Heft 1	Technik und Verfahren der Landschaftspflege	1992
Heft 2	Beiträge zur Lagerung und Verarbeitung pflanzenbaulicher Produkte	1993
Heft 3	Technik und Verfahren in der Tierhaltung	1993
Heft 4	Technik und Verfahren der Landschaftspflege und für die Verwendung der anfallenden Materialien	1994
Heft 5	Verfahrenstechnik der Aufbereitung, Lagerung und Qualitätserhaltung pflanzlicher Produkte	1994
Heft 6	Biokonversion nachwachsender Rohstoffe und Verfahren für Reststoffbehandlung	1994
Heft 7	Preußische Versuchs- und Forschungsanstalt für Landarbeit und Schlepperprüffeld in Bornim 1927 bis 1945	1995
Heft 8	Qualitätssicherung und Direktvermarktung	1996
Heft 9	Konservierende Bodenbearbeitung auf Sandböden	1996
Heft 10	Anwendung wärme- und strömungstechnischer Grundlagen in der Landwirtschaft	1996
Heft 11	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1996	1996
Heft 12	Aufbereitung und Verwertung organischer Reststoffe im ländlichen Raum	1996
Heft 13	Wege zur Verbesserung der Kartoffelqualität durch Verminderung der mechanischen Beanspruchung	1997
Heft 14	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1997	1997
Heft 15	Technische und ökonomische Aspekte der Nutztierhaltung in großen Beständen	1997
Heft 16	11. Arbeitswissenschaftliches Seminar	1997
Heft 17	Nachwachsende Rohstoffe im Land Brandenburg Stand Aktivitäten und Perspektiven einer zukunftsfähigen und umweltgerechten Entwicklung	1998
Heft 18	Qualität von Agrarprodukten	1998
Heft 19	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1998	1998
Heft 20	Beiträge zur teilflächenspezifischen Bewirtschaftung	1998
Heft 21	Landnutzung im Spiegel der Technikbewertung – Methoden Indikatoren, Fallbeispiele	1998

---

Heft 22	Kriterien der Nachhaltigkeit in der Verfahrensentwicklung für die Nutztierhaltung	1999
Heft 23	Situation und Trends in der Landtechnik / Erneuerbare Energien in der Landwirtschaft	1999
Heft 24	Institut für Landtechnik der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin 1951 bis 1965	1999
Heft 25	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1999 / 2000	2000
Heft 26	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2001	2001
Heft 27	Approaching Agricultural technology and Economic Development of Central and Eastern Europe	2001
Heft 28	6 <sup>th</sup> International Symposium on Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering	2001
Heft 29	Measurement Systems for Animal Data and their Importance for Herd Management on Dairy Cow Farms	2002
Heft 30	Produktion, Verarbeitung und Anwendung von Naturfasern	2002
Heft 31	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2002	2002
Heft 32	Biogas und Energielandwirtschaft - Potenzial, Nutzung, Grünes Gas <sup>TM</sup> , Ökologie und Ökonomie	2003
Heft 33	Sozioökonomische Aspekte zu Perspektiven des Offenlandmanagements	2003
Heft 34	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2003	2003
Heft 35	Energieholzproduktion in der Landwirtschaft Potenzial, Anbau, Technologie, Ökologie und Ökonomie	2004
Heft 36	High-Tech Innovationen für Verfahrensketten der Agrarproduktion. Statusseminar 2003	2004
Heft 37	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2004	2004
Heft 38	Die Landmaschinenprüfung in der DDR 1951-1991 und ihre Vorgeschichte	2004
Heft 39	Energieverlust und Schimmelpilzentwicklung bei der Lagerung von Feldholz-Hackgut	2005
Heft 40	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2005	2005
Heft 41	Demonstration der Langzeitwirkung bedarfsorientierter Fungizidbehandlung mit dem CROP-Meter	2005

Heft 42	Biochemicals and Energy from Sustainable Utilization of herbaceous Biomass (BESUB)	2005
Heft 43	Ozontes Waschwasser zur Qualitätssicherung leichtverderblicher Produkte - Entwicklung einer <i>Fuzzy-Logic</i> -Steuerung des Waschprozesses	2005
Heft 44	Messsystem zur Bewertung des Unkrautvorkommens	2005
Heft 45	Anwendung der Thermographie zur Optimierung der Belüftungssteuerung bei der Lagerhaltung landwirtschaftlicher Produkte	2005
Heft 46	Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern	
	Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation	2005
Heft 47	Verschleißeinfluss auf das Förderverhalten von Drehkolbenpumpen	2005
Heft 48	Qualitätserhaltung und Qualitätssicherung von Bioobst und Biogemüse in der Nachernte	2005
Heft 49	Miniaturisiertes Datenerfassungs-System zum Implantieren in Früchte und zur Messung ihrer mechanischen Belastung durch Ernte- und Nachernteverfahren	2005
Heft 50	Prozesskontrolle der Qualität von frischem Obst und Gemüse mit Hilfe eines Multigas-Sensors	2005
Heft 51	Entwicklung eines Echtzeitsensors für die Stärkebestimmung bei Kartoffeln als funktionaler Bestandteil eines optoelektronischen Verleseautomaten	2005
Heft 52	Optimierte Steuerung von Getreide-Schachttrocknern	2005
Heft 53	Möglichkeiten und Grenzen der energetischen Nutzung von Rizinusöl	2005
Heft 54	Non-Destructive Methods for Detecting Health-Promoting Compounds COST Action 924 Working Group Meeting	2005
Heft 55	4 <sup>th</sup> IFAC / CIGR Workshop Control Applications in Post - Harvest and Processing Technology (CAPPT 2006) 26th - 29th March 2006, Potsdam, GERMANY	2006
Heft 56	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2006	2006
Heft 57	Kontrolle der Frische in der Nacherntekette von Ökogemüse	2006
Heft 58	Entwicklung eines innovativen Dekontaminationsverfahrens als Technologieantwort auf zukünftiges Qualitätsmanagement im Nacherntebereich	2006
Heft 59	Experimental Studies and Mathematical Modelling of Solar Drying System for Production of High Quality Dried Tomato	2007



Heft 60	13. Workshop Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft & 4. Workshop Precision Farming	2007
Heft 61	Energiepflanzen im Aufwind Wissenschaftliche Ergebnisse und praktische Erfahrungen zur Produktion von Biogaspflanzen und Feldholz	2007
Heft 62	14. Workshop Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft	2008
Heft 63	Experten-Workshop Lagerung von Holzhackschnitzeln	2008
Heft 64	Postharvest unlimited 2008	2008
Heft 65	Vom Agrarrohstoff zu neuen Produkten – Verfahrens- technische Forschung im Nacherntebereich	2009
Heft 66	16. Arbeitswissenschaftliches Kolloquium des VDI-MEG Arbeitskreises Arbeitswissenschaften im Landbau	2009
Heft 67	Monitoring der methanbildenden Mikroflora in Praxis- Biogasanlagen im ländlichen Raum: Analyse des Ist- Zustandes und Entwicklung eines quantitativen Nachweis- systems	2009
Heft 68	Wieviel Biogas steckt in Pflanzen Symposium des "Biogas- Crops-Network" (BCN) 7. Mai 2009 Potsdam	2009
Heft 69	Image Analysis for Agricultural Products and Processes 27. to 28. Aug. 2009 Potsdam	2009
Heft 70	5th International Technical Symposium on Food Processing, Monitoring Technology in Bioprocesses and Food Quality Management 31. Aug. to 02. Sept. 2009 Potsdam	2009
Heft 71	Einsatz von Biogas in PEM-Brennstoffzellen	2009

Interessenten wenden sich an:

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.  
Max-Eyth-Allee 100  
14469 Potsdam

Tel.: (0331) 5699-820  
Fax.: (0331) 5699-849  
E-Mail: [atb@atb-potsdam.de](mailto:atb@atb-potsdam.de)

Schutzgebühr: 13,- €