Gemeinsamer Schlussbericht

der Forschungsstellen Nr. 1-2 laut Finanzierungsplan,

Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH (1)
Dipl.-Ing. R.-U. Dietrich, Dr.-Ing. Andreas Lindermeir, Dipl.-Chem. Jana Oelze

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (2)
Dipl.-Ing. Carsten Spieker, Dr.-Ing. Christian Spitta

zu dem über die

im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16126 N**

Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle

(Bewilligungszeitraum: 01.07.09 - 30.04.12)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Ort, Datum		Name des Projektleiters
Clausthal-Zellerfeld, den Duisburg, den		 Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz CUTEC Institut GmbH Dr.-Ing Christian Spitta ZBT GmbH

Inhalt

1 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse 4

2 Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse 5

3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse 6

3.1 Arbeitspaket 1: Biogasmonitoring und Feinreinigung 6

3.1.1 Messungen zur Biogaszusammensetzung 6

3.1.2 Ermittlung möglicher Schadkomponenten 7

3.1.3 Ergebnisse Biogasmonitoring 10

3.1.4 Entwicklung der Feinreinigung 20

3.1.5 Erprobung der Feinreinigung an der Biogasanlage 21

3.2 Arbeitspaket 2: Katalysatoruntersuchungen – Auswahl und Charakterisierung 23

3.2.1 Katalysator-Auswahl für die Screeningversuche 23

3.2.2 Basissimulation als Messgrundlage 23

3.2.3 Charakterisierung der ausgewählten Katalysatoren 25

3.3 Arbeitspaket 3: Betriebsverhalten SOFC und Optimierung der Stromausbeute 35

3.3.1 Test des MK200 SOFC-Stacks mit simuliertem Biogasreformat 35

3.3.2 Langzeitversuch 39

3.4 Arbeitspaket 4: Simulation Gesamtsystem 42

3.4.1 Basissimulation für Katalysatortests 42

3.4.2 Simulation mit realen Biogas-, Katalysator- und SOFC-Daten 53

3.4.3 Gesamtsystemsimulation mit realen Betriebsdaten 74

3.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung Reformer-Modul 81

3.5.1 Auslegung und Konstruktion des Reformermoduls 81

3.5.2 Aufbau und Charakterisierung 87

3.6 Arbeitspaket 6: Aufbau und Betrieb Gesamtsystem 95

3.6.1 Steuerung, Betriebsführung und Sicherheitstechnik 95

3.6.2 Gesamtsystem-Betrieb (Labor CUTEC) 98

3.6.3 Gesamtsystem-Betrieb (Biogasanlage Norzucker AG) 103

3.6.4 Langzeitbetrieb des Gesamtsystems mit ISM2 108

3.6.5 Degradationsanalyse ISM1 110

3.6.6 Potenzialabschätzung bei Ensatz eines skalierten SOFC-Systems 114

4 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen 115

4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse 116

4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU 117

5 Ausblick 117

6 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse 119

7 Durchführende Forschungsstellen 122

8 Förderhinweis 122

9 Literaturverzeichnis 123

1 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Im Rahmen des IGF-Projektes 16126 N wurden folgende Ergebnisse erreicht:

- Für das Biogas der Abwasserbehandlungsanlage der Zuckerfabrik Uelzen der Nordzucker AG wurde die Konzentration der Komponenten CH_4, CO_2 und H_2S in den Produktionskampagnen 2009/10, 2010/11 und 2011/12 online erfasst.
- Biogas-Rohgasproben wurden offline auf weitere Schadstoffe untersucht. Neben H_2S wurden geringste Mengen an Mercaptanen detektiert. Ausgeschlossen werden konnten Chlor-, Fluor-, Ammonium- und Siloxanverbindungen.
- Zur Biogasreinigung wurde eine H_2S-Falle ausgelegt und erprobt. Die geforderte Grenzkonzentration von 1 ppmv H_2S am Ausgang der H_2S-Falle wurde durchgehend eingehalten.
- Nach Screeningtests mit unterschiedlichen Katalysatorformulierungen wurde ein Katalysator identifiziert, der synthetisches Biogas durch kombinierte Trocken- und Dampfreformierung ab einer Temperatur von 550 °C bis zum thermodynamischen Gleichgewicht umsetzt.
- Die charakteristischen Leistungskurven für den kommerziellen SOFC-Stack MK200 mit synthetischem Biogasreformat wurden aufgenommen. Ein Langzeitversuch über 1.400 Betriebsstunden ergab keine erkennbare Degradation bei Betrieb mit synthetischem Biogasreformat.
- Prozesssimulationen des Gesamtsystems bildeten die Grundlage für die Systemauslegung und lieferten zunächst die zu erwartende Zusammensetzung des Biogasreformates. Durch immer höhere Detaillierung der Simulation konnten das Gesamtsystemverhalten abgebildet und Wirkungsgrade präzise vorausgesagt werden.
- Ein Reformermodul bestehend aus Brenner-Reformer-Einheit, Überhitzer und Verdampfer wurde ausgelegt und unter Berücksichtigung der Schnittstellen mit dem Gesamtsystem konstruiert. Durch strömungstechnische Simulationen konnte eine homogene Durchmischung der Gase beim Anströmen der Katalysatoren nachgewiesen werden. Das Reformermodul wurde gefertigt und charakterisiert. In allen untersuchten Betriebspunkten wurde ein Brenngas nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht für die entsprechende Reformeraustrittstemperatur erreicht.
- Für das Gesamtsystem wurde ein RI-Fließbild entwickelt, Zulieferkomponenten, Messtechnik und das Steuerungssystem beschafft sowie die Steuersoftware programmiert. Das System wurde im Labor aufgebaut und zunächst mit synthetischem Biogas in Betrieb genommen. Es konnte eine elektrische Leistung zwischen 900 und 960 W_{el} bei einem Wirkungsgrad zwischen 41 und 51 % demonstriert werden.
- Das System wurde an der Biogasanlage der Zuckerfabrik Uelzen der Nordzucker AG mit realem Biogas betrieben. Einstellbare Parameter wurden zur Erfassung des möglichen Betriebsfensters variiert. Die erreichte elektrische Leistung lag zwischen 700 und 800 W_{el}, der Wirkungsgrad betrug zwischen 40 und 53 %.
- Abschließend wurde das System in der CUTEC über 500 h mit synthetischem Biogas bei konstanter elektrischer Leistung von 983 W_{el} und 51 % elektrischem Wirkungsgrad ohne erkennbare Degradation betrieben.
- Anhand einer Wirtschaftlichkeitsabschätzung basierend auf dem EEG2012 wurde der maximale spezifische Anschaffungspreis für ein 75-kW_{el}-SOFC-System zu ca. 5.000 €/kW_{el} bestimmt, bei dem der Erlös über eine Betriebsdauer von 20 Jahren dem eines konventionellen BHKW entspricht.

Mit dem Nachweis eines elektrischen Wirkungsgrades > 50 % für ein biogasbetriebenes SOFC-System sowohl im stabilen Betrieb an der Biogasanlage in Uelzen als auch im Dauerversuch in der CUTEC wurde das Ziel des Vorhabens erreicht.

2 Gegenüberstellung der erzielten und der angestrebten Ergebnisse

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Forschungsantrags erfolgt in Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1: Ergebnisse und Zielsetzungen

Zielsetzungen laut Antrag	Ergebnisse des Vorhabens
1. Datengrundlage zeitlicher Verlauf Biogaszusammensetzung, Auslegung der Biogasreinigung (Arbeitspaket 1)	Erfassung CH_4-, CO_2-, H_2S Konzentration in den Kampagnen 2009/10, 2010/11, 2011/12; Auslegung, Charakterisierung, Upscaling und Inbetriebnahme der Biogasreinigung; Verbesserung und Erweiterung der Biogasanalytik auch zur Systemintegration, Implementierung des CH_4-Messsignals in die Systemsteuerung.
2. Identifizierung eines geeigneten Katalysators, Degradationsverhalten in Langzeittests, Kohlenstoffabscheidung (Arbeitspaket 2)	Identifizierung eines geeigneten Katalysators für die kombinierte Trocken- und Dampfreformierung von Biogas; Langzeittests zum Degradationsverhalten und zur Neigung zur Kohlenstoffabscheidung .
3. Experimentelle Bestimmung Betriebsverhalten SOFC (Arbeitspaket 3)	Charakterisierung des MK200 Stacks im Prüfstand mit synthetischem Biogasreformat; Langzeitversuch über 1.400 h ohne erkennbare Degradation des SOFC-Stacks
4. Verfahrenstechnische Simulation Gesamtsystem, Ermittlung der Kohlenstoffabscheidungsgrenzen, Optimierung der Betriebspunkte, Detaillierung der Simulation anhand der Daten aus AP 1 - 3 (Arbeitspaket 4)	Verfahrenstechnische Gesamtsystemsimulation mit Aspen Plus®; thermodynamische Kohlenstoffbildungsgrenzen für ein breites Parameterspektrum ermittelt; Optimierung der Betriebspunkte durch Detaillierung der Simulation und kontinuierliche Einarbeitung der Messdaten aus den Arbeitspaketen 1 bis 3
5. Auslegung des Reformermoduls und experimentelle Charakterisierung (Arbeitspaket 5)	Auslegung, Konstruktion und Aufbau des Reformermoduls und experimentelle Charakterisierung anhand optimierter Betriebspunkte
6. Aufbau und Betrieb Gesamtsystem (Arbeitspaket 6)	Konzeption, Planung und Aufbau des Gesamtsystems; Entwurf und Programmierung der Bedienoberfläche sowie der Steuerung; Erstinbetriebnahme des Gesamtsystems mit Methanreformat, Charakterisierung und Betriebskennfeld mit synthetischem Biogas; Inbetriebnahme an der Biogasanlage der Zuckerfabrik Uelzen (Nordzucker AG) mit realem Biogas, Bestimmung des Betriebskennfeldes; Implementierung einer Regelung für die Wasserzudosierung und abschließender 500 Stunden Dauerversuch mit synthetischem Biogas; Abschätzung zur Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu einem konv. BHKW auf Basis des aktuellen EEG2012

3 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse

Ziel des Projektes war die Entwicklung und der Betrieb eines Systems bestehend aus einem Reformermodul zur kombinierten Trocken- und Dampfreformierung von Biogas und einer SOFC-Brennstoffzelle im Leistungsbereich 1 kW_{el} mit Biogas. Dazu wurden von den beteiligten Forschungsstellen die folgenden Arbeitspakete (AP) bearbeitet:

- AP 1: Biogasmonitoring und Feinreinigung (CUTEC)
- AP 2: Katalysatoruntersuchungen (ZBT)
- AP 3: Betriebsverhalten SOFC und Optimierung der Stromausbeute (CUTEC)
- AP 4: Simulation Gesamtsystem (ZBT)
- AP 5: Entwicklung Reformermodul (ZBT)
- AP 6: Aufbau und Betrieb Gesamtsystem (CUTEC, ZBT)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete im Detail erläutert.

3.1 Arbeitspaket 1: Biogasmonitoring und Feinreinigung

Zur Auslegung des Gesamtprozesses wurde das in der Abwasserreinigungsanlage der Zuckerfabrik Uelzen erzeugte Biogas während der Zuckerrübenkampagnen 2009/2010 und 2010/2011 mittels Online-Analytik analysiert. Um neben Schwefelwasserstoff (H_2S) auch weitere Schadstoffe zu identifizieren, wurden in der Kampagne 2009/2010 zusätzlich Biogasproben entnommen und offline analysiert.

Diese Messungen dienten ebenfalls zur Auslegung einer Entschwefelungseinheit, die während der Kampagne 2010/2011 in Uelzen getestet wurde.

Die während der Produktionskampagnen 2009/10 und 2010/11 ermittelten Anteile und zeitlichen Verläufe der Hauptbestandteile CH_4, CO_2 und H_2S des in Uelzen produzierten Biogases wurden mit verbesserter und erweiterter Online-Analytik in der Kampagne 2011/12 bestätigt.

3.1.1 Messungen zur Biogaszusammensetzung

Das Online-Monitoring wurde mit einem Analysesystem der Fa. *ExTox Gasmess-Systeme GmbH* durchgeführt. CH_4- und CO_2-Konzentrationen werden mit Infrarotsensoren ermittelt, die Bestimmung der H_2S-Konzentration erfolgte mit einem elektrochemischen Sensor. Die Infrarotsensoren sind, bedingt durch das Messprinzip, druck- und temperaturabhängig.

Um eine nachträgliche Druckkorrektur der Messwerte zu ermöglichen, wurde das Messsystem durch Drucksensoren erweitert und der Druck in der Biogasleitung und vor den Sensoren aufgezeichnet. Auf eine Temperaturkompensation wurde verzichtet, da dem Analysesystem ein Messgaskühler vorgeschaltet ist, der eine gleichbleibende Gastemperatur gewährleistet.

Abbildung 3-1 zeigt den schematischen Aufbau des eingesetzten Analysesystems. Das gekühlte und entfeuchtete Biogas passiert den Drucksensor PIR1 und wird dann zur Rohgasanalyse mittels der Messgaspumpe P1 durch den CH_4-Sensor (AIR2), den CO_2-sensor (AIR3) und den H_2S-Sensor (AIR4) geleitet. Letzterer hat einen Messbereichsendwert von 3.000 ppmv. Der Gasvolumenstrom kann über das Nadelventil V1 in der Saugleitung der Messgaspumpe und den Durchflussmesser (FI3) auf die erforderlichen 30 l_N/h eingestellt werden. Der H_2S-Sensor benötigt in regelmäßigen Abständen eine Spülung mit Luft zur Entfernung von Blindwerten.

Diese erfolgt automatisch mittels eines elektronisch angesteuerten Drei-Wege-Hahns (H2), der zwischen Messgas und Spülluft umschaltet.

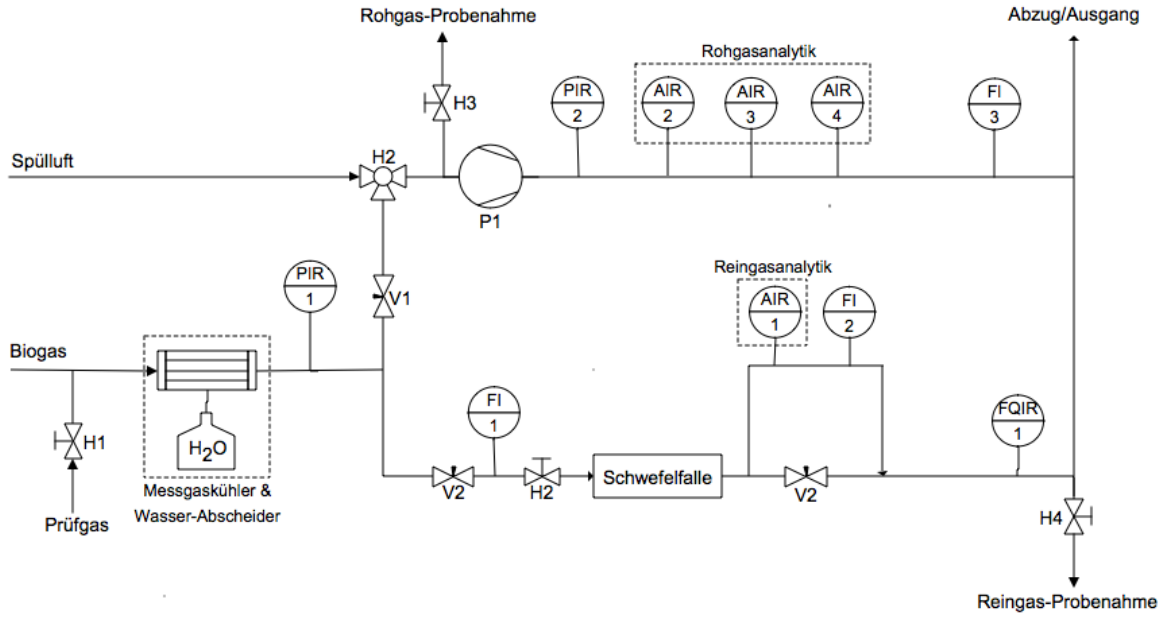


Abbildung 3-1: Aufbau und Gasfließbild der Online-Analytik

Vor der Messkampagne 2010/2011 wurde für die Analyse des aus der H_2S-Falle austretenden Biogases (Reingas) ein zweiter Gasweg installiert. Biogas wird dazu nach Eintritt in die Analytik aufgeteilt; ein Teil durchströmt die Online-Sensoren für CH_4, CO_2 und H_2S zur Bestimmung der Rohgaskonzentrationen. Der andere Teil passiert zunächst einen Durchflussmesser (FI1) mit vorgeschaltetem Nadelventil (V2) zur Volumenstromeinstellung und dann die H_2S-Falle. Im Anschluss erfolgt die Ermittlung der H_2S-Reingaskonzentration mit einem weiteren H_2S-Sensor (AIR1, Messbereichsendwert 100 ppmv) und eine erneute Durchflussmessung (FI2). Das Reingas strömt dann durch eine Gasuhr (FQIR1) zur Ermittlung des kumuliert über die H_2S-Falle geführten Gasvolumenstroms. Eine Reingas-Probenahme für Offline-Analysen erfolgt über Hahn H4, Rohgasproben können am Hahn H3 entnommen werden. Da der erforderliche Begasungsvolumenstrom für die H_2S-Falle (ca. 300 l_N/h) größer ist als der Solldurchfluss für den H_2S-Sensor AIR1 (ca. 30 l_N/h), wird über eine Bypassleitung und ein Nadelventil (V2) nur ein Teilstrom des Begasungsstroms auf den H_2S-Sensor aufgegeben. Zusätzlich wurde ein Anschlusshahn für Kalibriergases (H1) installiert.

Während der Messung durchläuft die Analytik drei 5-minütige Zyklen: Die bereits erwähnte Luftspülung, die Spülung mit Messgas (Biogas), um das Einlaufverhalten der Sensoren zu kompensieren, sowie die eigentliche Messung über fünf Minuten im 10 Sekunden Abstand. Nach jeweils 10 Minuten liegen somit auswertbare Messwerte für einen Zeitraum von 5 Minuten vor.

3.1.2 Ermittlung möglicher Schadkomponenten

Im Biogas sind in der Regel neben den Hauptkomponenten CH_4 und CO_2 weitere Bestandteile vorhanden, die Schäden an Systemkomponenten wie z.B. den Katalysatoren im Reformer oder der SOFC hervorrufen können und deshalb entfernt werden müssen. Zur Auslegung der Reinigungsstufe ist die Kenntnis der Art und Quantität dieser Schadkomponenten erforderlich. Aus diesem Grund wurden

Biogasproben mittels verschiedener Probenahmeverfahren entnommen und analysiert.

- **Nicht-Schwefel-Komponenten**

Während der Kampagne 2009/2010 entnommene Biogasproben (Probenbehälter: Gasbeutel) wurden auf unterschiedliche Silane und Siloxane (Messmethode: GC–MS) sowie Chlor, Ammonium-Stickstoff (IC) und Fluor (ISE) als Summenparameter getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-1: Untersuchte Nicht-Schwefel-Schadkomponenten

Komponente	Konzentration [mg/m^3]
Teramethylsilan	< 0,002
Hexamethylsilan	< 0,004
Hexamethylcyclotrisiloxan	< 0,002
Octamethyltrisiloxan	< 0,004
Octamethylcyclotetrasiloxan	< 0,002
Dekamethyltetrasiloxan	< 0,002
Dekamethylcyclopentasiloxan	< 0,002
Dodekamethylcyclohexasiloxan	< 0,002
Gesamt - Chlor	< 2
Gesamt - Fluor	0,6
Ammonium-Stickstoff (NH_3)	< 2

Wie bei dem eingesetzten Substrat (Waschwasser aus der Zuckerrübenaufbereitung) erwartet, liegen die Mengen der Schadkomponenten mit Ausnahme von Fluor alle unterhalb der Nachweisgrenzen der eingesetzten Analytik. Der für den Gesamt-Fluor-Anteil ermittelte Wert von 0,6 mg/m^3 (entspricht 0,7 ppmv) wird als vernachlässigbar angesehen, so dass keine Fluor-Entfernung vorzusehen ist.

Die Analyse der Schadstoffe und die Auslegung der Biogasreinigungsstufe wurden somit auf die Schwefelkomponenten beschränkt.

- **Schwefelkomponenten**

Neben der Ermittlung der Art und Konzentration der im Biogas vorhandenen Schwefelspezies erfolgte gleichzeitig eine Bewertung unterschiedlicher Probenahmeverfahren (Gasbeutel, SilcoCan®-Kanister, Absorptionslösung) zur Optimierung der Probenahme und Untersuchung der Verluste bei unterschiedlicher Lagerung der Proben. Weiterhin wurde mit den Ergebnissen der Offline-Analysen die H_2S-Online-Messung hinsichtlich ihrer Genauigkeit überprüft.

Für die Untersuchungen wurde ein Agilent-GC mit einem schwefelspezifischen PFPD (pulsed flame photometric detector) eingesetzt. Tabelle 3-2 fasst die ermittelten H_2S-Gehalte der Roh- und Reingasmessungen zusammen. Werden mehrere Werte angegeben, handelt es sich um Wiederholungsmessungen der gleichen Gasprobe zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit.

Tabelle 3-2: Vergleich der Schwefelwasserstoffmessungen für unterschiedliche Analyse- und Probenahmeverfahren

Analytik	GC	GC	online
Behälter	SilcoCan®-Kanister	Gasbeutel	-
Datum	Ergebnisse H_2S-Konzentrationsmessung [ppmv]		
18.10.2010	398 / 404	404 / 406	435
02.11.2010	42,5 / 42,4 / 41,7	41,2 / 40,4 / 38,3	50
19.11.2010	22,8 / 22,8	22,8 / 26,5 / 23,2	22 - 24
04.01.2011	keine Probe	47,3	41 - 48
03.02.2011	keine Probe	25,5 / 28	25 - 29
22.02.2011	keine Probe	38 / 40,4 / 37,9	37 - 52
15.03.2011	keine Probe	57,4 / 52 / 49,6	58

Die Ergebnisse der GC-Messungen sind gut reproduzierbar und entsprechen den Werten der Online-Analytik. Die mittels Online-Analytik bestimmte H_2S-Konzentration wurde für die Auslegung der Schwefelfeinreinigung herangezogen.

Bei der Schwefelspeziesanalyse mittels GC wurden in den Chromatogrammen neben H_2S weitere Peaks (Retentionszeit 6,5 min und 9,6 min) gefunden. Wie im Chromatogramm in Abbildung 3-2 erkennbar, ist die Peakfläche verglichen mit dem H_2S-Peak trotz der um den Faktor 160 erhöhten Verstärkung deutlich geringer.

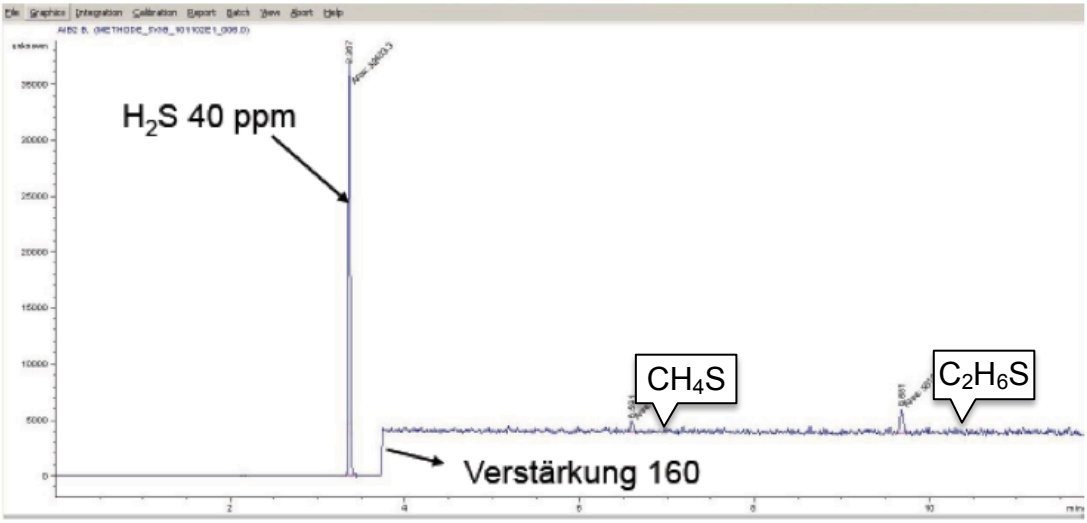


Abbildung 3-2: Chromatogramm einer Biogas-Rohprobe mit H_2S-Peak sowie zwei weiteren Schwefelspezies

Die Peaks des Chromatogramms wurden als Methylmercaptan (Methanthiol, CH_4S, Retentionszeit: 6,5 min) bzw. als Dimethylsulfid (C_2H_6S, Retentionszeit: 9,6 min) identifiziert. Da beide Schwefelverbindungen ebenso wie Schwefelwasserstoff nur ein S-Atom enthalten, wurden die Konzentrationen über die Intensität des kalibrierten Schwefelwasserstoffsignales abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-3 dargestellt, auch hier wurden unterschiedliche Probenahmebehälter eingesetzt.

Tabelle 3-3*:* Vergleich der Methanthiol (CH_4S) und Dimethylsulfid (C_2H_6S)-Messungen für unterschiedliche Analyse- und Probenahmeverfahren

Schwefelspezies	CH_4S	C_2H_6S	CH_4S	C_2H_6S
Retentionszeit	6,5 min	9,6 min	6,5 min	9,6 min
Behälter	SilcoCan®-Kanister		Gasbeutel	
Datum	Ergebnisse Konzentrationsmessung (GC) [ppmv]			
18.10.2010	14	< BG**	10	< BG
02.11.2010	1,4	2,7	1,1	2,3
19.11.2010	0,8	< BG	0,6	< BG
04.01.2011	keine Probe	keine Probe	2	0,8
03.02.2011	keine Probe	keine Probe	0,29	< BG
22.02.2011	keine Probe	keine Probe	< NWG*	< NWG
15.03.2011	keine Probe	keine Probe	4,3 / 3,7	2,9 / 2,5

*NWG: Nachweisgrenze (100 ppb), **BG: Bestimmungsgrenze

Im Gasbeutel werden im Vergleich zum SilcoCan®-Kanister durchgehend kleinere Konzentrationen gefunden. Dies weist auf Adsorptionseffekte an den nicht inertisierten Wänden der Gasbeutel hin. Zusätzlich wurden in den Gasbeuteln trotz mehrerer Spülvorgänge mit Helium und/oder Argon geringe Blindwerte festgestellt. Für die Probenahme kamen nur Beutel ohne Blindwert zum Einsatz. Die SilcoCan®-Kanister wiesen auch nach mehrmaligem Gebrauch keine Blindwerte auf. Für eine Spurenspeziesanalyse muss somit auf SilcoCan®-Kanister zurückgegriffen werden, um Anhaftungen am Behälter und verfälschte Messwerte zu verhindern.

Fazit:

- Es wurden keine nicht-schwefelhaltigen Schadkomponenten im Biogas detektiert, so dass die Feinreinigung nur auf Schwefelspezies auszulegen ist.
- Die Online-Bestimmung von H_2S stimmt mit der GC-Messung überein und kann damit für die Analyse des Biogases eingesetzt werden.
- Neben H_2S wurden geringe Mengen an Methanthiol und Dimethylsulfid gefunden, die bei der Untersuchung der H_2S-Falle zu berücksichtigen sind.
- Für die Spurenanalytik ist die Probenahme mit Gasbeuteln nicht geeignet. Hierzu sollten grundsätzlich SilcoCan®-Kanister eingesetzt werden.

3.1.3 Ergebnisse Biogasmonitoring

Während der Produktionskampagnen 2009/10, 2010/11 und 2011/12 wurde das in Uelzen produzierte Biogas mittels der Online-Analytik auf die Hauptbestandteile CH_4, CO_2 und H_2S untersucht.

- **Kampagne 2009/2010**

Tabelle 3-4 fasst die Konzentrationsbereiche (Tagesmittelwerte) der Hauptkomponenten für den Zeitraum vom 11.12.2009 bis 14.01.2010 zusammen. Nordzucker ermittelt 1 mal täglich die CO_2-Konzentration. Der CH_4-Gehalt wird über Differenzbildung berechnet mit angenommenem Inertgasanteil von 5 Vol.-%.

Tabelle 3-4: Biogasmonitoring Kampagne 2009/2010 – Vergleich Werte Nordzucker, CUTEC

	CH_4	CO_2	H_2S
CUTEC	62 – 73 Vol.-%	27 – 38 Vol.-%	5 – 30 ppmv
Nordzucker	57 – 68 Vol.-%*	28 – 36 Vol.-%	nicht gemessen

*Wert wird von Nordzucker rechnerisch bestimmt: x_{CH4} = 100 Vol.-% - 5 Vol.-% - x_{CO2}

Die Gaszusammensetzung entspricht den Erwartungswerten mit einem CH_4-Gehalt von durchschnittlich 67 Vol.-%, die H_2S-Konzentration liegt deutlich unterhalb 100 ppmv.

Die Messwerte der Biogasmonitoring Kampagne 2009/2010 wurden nicht bezüglich der Druckschwankungen korrigiert. Dies ist allerdings erforderlich, da durch das Messprinzip der IR-Sensoren die ermittelte Konzentration abhängig vom Messgasdruck in der IR-Küvette ist, so dass ein (im Vergleich zum Kalibrierdruck) höherer Messgasdruck zu höheren Messwerten führt als real im Biogas vorliegen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss des Biogasmessdrucks auf die Messwerte nach Abschluss der Kampagne 2009/2010 in Laborversuchen untersucht.

Zum Verhalten der Analysatoren bei Druckschwankungen wurden Voruntersuchungen mit Prüfgas (CH_4 : CO_2 : H_2S = 70,2 : 25,1 Vol.-% : 90 ppmv, Rest N_2) durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss des Gasdrucks auf den Messwert untersucht. Der CH_4-Sensor zeigte bei einer Abweichung vom Kalibrierdruck (hier: 974 mbar) von Δp = 10 mbar einen Fehler in der CH_4-Konzentration von Δx_{CH4} 0,7 Vol.-%. Für Kohlendioxid ist der Druckeinfluss vernachlässigbar (Δx_{CO2} < 0,1 Vol.-% bei Δp = 10 mbar).

Korrigiert man den CH_4-Messwert nach Gleichung 1, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Sollwert. Die so korrigierten Werte weisen einen Fehler von ≤ 0,5 % auf.

$$x_{CH_4} = x_{CH_4,\ Messung} \cdot \frac{p_{Kalibrierung}}{p_{Messung}} \qquad \textbf{Gleichung 1}$$

Die Kalibrierung der Online-Analytik wurde nachfolgend und in den folgenden Kampagnen in regelmäßigen Abständen am Aufstellungsort in Uelzen überprüft. Dabei wurden die Analysatoren mit Prüfgas beaufschlagt und das Messsignal über eine Anpassung des Verstärkungsfaktors nachjustiert.

Bei einer Abschaltung des an die Biogasanlage angeschlossenen BHKWs am 09.11.2010 und Abschaltung des die Analytik versorgenden Biogasstranges wurde auch der Messgaskühler der Online-Analytik ausgeschaltet. Bei erneuter Inbetriebnahme der Analytik am 11.11.2010 kam es durch den zeitverzögerten Beginn der Gaskühlung und als Folge dessen durch feuchtes Biogas zu einem Wassereintritt in die Sensoren, der zu hohe Konzentrationswerte bei allen gemessenen Komponenten zur Folge hatte. Bei der Justierung am 16.12.2010 wurde die Verstärkung aufgrund des Wassereinbruches in die Sensoren entsprechend geringer eingestellt.

Am 18.01.2011 war das Wasser durch die kontinuierliche Begasung weitestgehend aus dem System ausgetragen und der alte Verstärkungsfaktor konnte wieder eingestellt werden.

Um einen erneuten Wassereintritt in die Sensoren zu verhindern, wurde im Zuge der Prüfgasjustierung zusätzlich ein Polizeifilter vor den Sensoren installiert. Dieser Filter sperrt bei Wassereintritt durch eine semipermeable Polymermembran den Gasfluss zu den Sensoren ab.

- **Kampagne 2010/2011**

Die Installation der Analytik im Nordzucker-Werk Uelzen für die Messkampagne 2010/2011 erfolgte am 29.09.2010. Bei Inbetriebnahme wurde eine H_2S-Konzentration von ca. 4.500 ppmv ermittelt. Diese Konzentration würde eine irreversible Schädigung des H_2S-Sensors nach sich ziehen. Deshalb wurde die Analytik erst am 18.10.2010 mit Biogas in Betrieb genommen. Zu diesem Zeitpunkt lagen die H_2S-Konzentrationen deutlich unterhalb 1.000 ppmv und damit innerhalb der Spezifikationen der eingesetzten Sensoren.

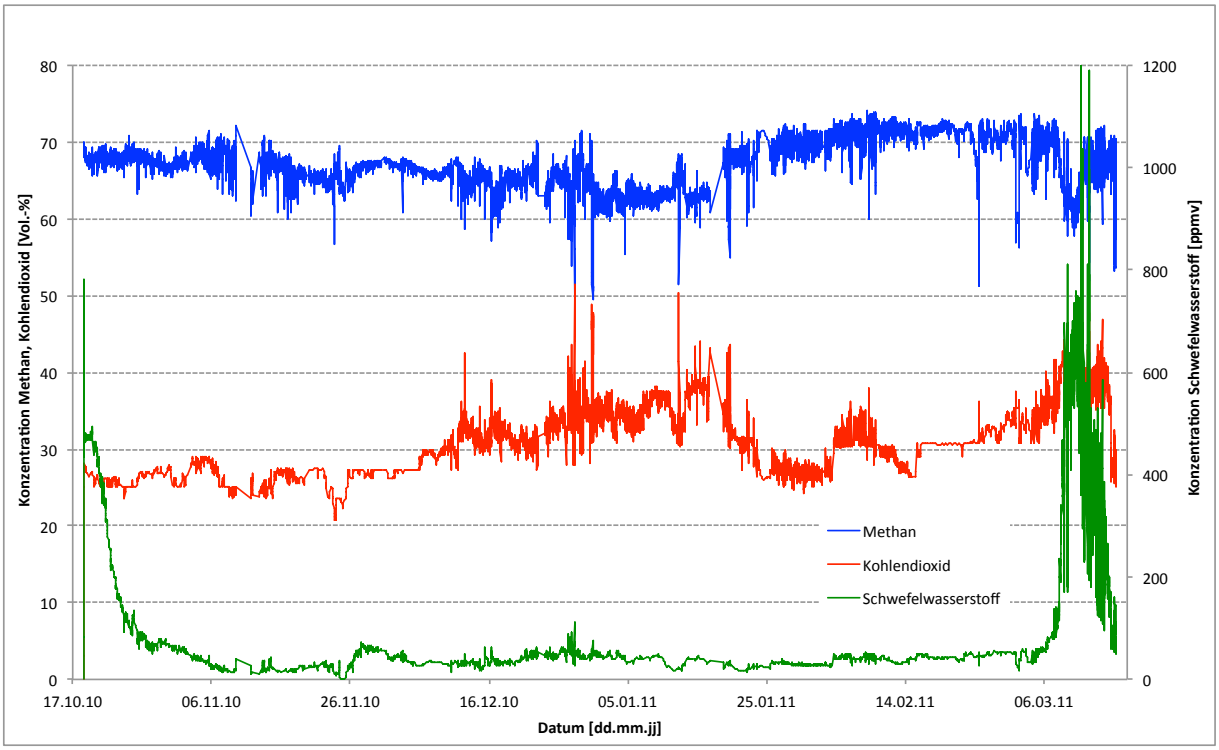


Abbildung 3-3: Konzentrationsverläufe der online ermittelten Gaskomponenten (5-minütige Mittelwerte) während der Kampagne 2010/2011

Der Konzentrationsverlauf für CO_2, CH_4 und H_2S über die gesamte Kampagnenlänge ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Aufgetragen sind die Mittelwerte der 5-minütigen Messzyklen.

Die Messwerte vom 11.11.2010 bis 16.12.2010 wurden aufgrund des Wassereinbruchs in die Analysatoren mit dem am 16.12.2010 ermittelten Verstärkungsfaktor rückwirkend korrigiert. Im Diagramm sind die korrigierten Werte dargestellt. GC-Messungen von Proben vom 30.11.2010 ergaben eine CH_4-Konzentration von 66,5 Vol.-% im Vergleich zur korrigierten Online-Messung im Bereich zwischen 67 und 68 Vol.-%. Die nachträgliche Umrechnung konnte somit validiert werden.

Bei der Überprüfung am 16.12.2010 wurde zwischen 6 und 15 Uhr eine zugefrorene Biogasleitung (Rücksprache mit den Mitarbeitern der Nordzucker AG) anhand eines deutlich zu geringen Messgasvolumenstroms festgestellt. Die betreffenden Messwerte wurden im Diagramm nicht berücksichtigt.

Eine weitere Abschaltung der Analytik erfolgte am 16.01.2011 mit der Abschaltung des Biogasstranges zum Kampagnenende. Um weitere Messungen durchführen zu können, wurde die Biogasentnahmestelle direkt vor das BHKW verlegt. Nach der Verlegung wurden alle Sensoren mit Prüfgas neu justiert.

Im dargestellten Messzeitraum (18.10.2010 bis 16.03.2011) lag die CH_4-Konzentration zwischen 60 und 73 Vol.-%. Kurzzeitige Ausreißer mit geringerer CH_4-Konzentration traten meist in Kombination mit einem gegenläufigen Anstieg in der CO_2-Konzentration auf und haben ihre Ursache in einer Veränderung der Biogaserzeugung. Die H_2S-Konzentration im Rohgas unterliegt einem Einlaufverhalten. Die Konzentration zu Beginn der Kampagne (29.09.2010) lag oberhalb 4.500 ppmv. Zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme der Biogasanalytik am 18.10.2010 (18 Tage später) wurden zwischen 430 und 460 ppmv ermittelt. Ab dem 26.10.2010 bewegte sich die H_2S-Konzentration durchgängig unter 100 ppmv.

Zum Kampagnenende ab dem 05.03.2011 stieg die H_2S-Konzentration erneut an. So wurden kurz vor Beendigung der Messkampagne im Rohgas H_2S-Werte von bis zu 1.200 ppmv gemessen. Dies lässt auf eine starke Änderung in der Betriebsweise der Biogasanlage schließen. Eine genaue Erklärung für den beobachteten Verlauf konnte auch nach Rücksprache mit dem Anlagenbetreiber nicht gefunden werden.

Auffällig sind die starken Schwankungen im Verlauf der Messungen, die trotz Mittelung der alle 10 Sekunden aufgezeichneten Rohdaten über den 5-minütigen Messzyklus erkennbar sind. Fluktuationen im Sekundenbereich sind in Biogasanlagen aufgrund der geringen Dynamik der im Fermenter ablaufenden biologischen Reaktionen nicht zu erwarten. Auch das Gaspolster oberhalb des Gärsubstrates sollte eine deutliche Vergleichmäßigung auftretender Konzentrationsschwankungen bereits im Fermenter bzw. in den nachfolgenden Rohrleitungen bewirken.

Um zu überprüfen, inwieweit die detektierten Messwertschwankungen auf das Analysesystem oder den Biogasprozess zurückzuführen ist, ist in Abbildung 3-4 der Verlauf der aufgezeichneten Rohdaten für sechs Messzyklen exemplarisch dargestellt. Die dargestellten CH_4-Werte wurden mittels Gleichung 1 druckkorrigiert. Zwischen den Messzyklen findet die Spülung der Sensoren mit Luft statt, weswegen das Messsignal auf Werte von Null abfällt. Es sind sowohl drei Messzyklen mit Biogas aus der Anlage in Uelzen als auch drei Kalibrierzyklen aufgetragen. Da die Kalibrierung mit einem Prüfgas konstanter Zusammensetzung durchgeführt wurde, können hier auftretende Fluktuationen in den Messwerten dem Gasanalysesystem zugeordnet werden.

Es zeigt sich, dass die Schwankungsbreite der alle 10 Sekunden anfallenden CH_4-Messwerte für die Biogasmessung deutlich größer als für die Prüfgasmessung ist. Die CO_2-Konzentration ist während der Biogasmessung deutlich stabiler. Wären allein Veränderungen in der mikrobakteriellen CH_4-Erzeugung für die Schwankungen verantwortlich, sollten sich die CH_4- und CO_2-Konzentrationen gegenläufig verhalten. Auch die hohe „Frequenz“ der Fluktuationen spricht gegen die „Biologie“ als Auslöser.

Andererseits können interne Schwankungen im Analysesystem (z.B. durch Messungenauigkeiten, zu geringe Auflösung, Störsignale) ebenfalls nicht als Ursache für die gemessenen Konzentrationsschwankungen dienen, da der Verlauf der CH_4-Werte während der Prüfgasmessung vergleichsweise stabil ist. Sonst müsste dieser Effekt in gleicher Größenordnung auch bei der Prüfgasmessung auftreten, da die Gasführung für Biogas und Prüfgas identisch ist (siehe Abbildung 3-4).

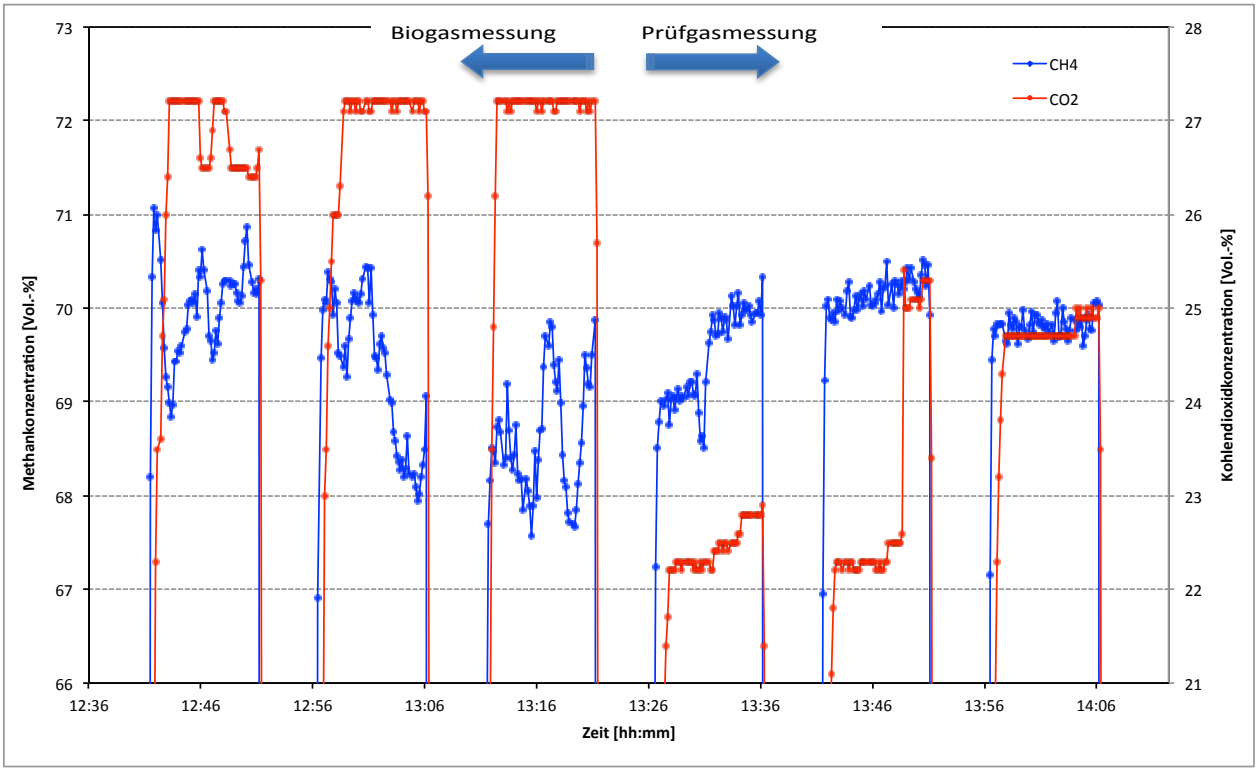


Abbildung 3-4: Exemplarische Konzentrationsverläufe für CH_4 und CO_2 während der Messzyklen von Bio- und Prüfgas (10-sekündliche Rohdaten)

Zur Glättung der Rohdaten und gleichzeitigen Datenreduktion wurden die Messwerte in 5-Minuten Intervallen gemittelt und über den gesamten Messtag verglichen. Abbildung 3-5 zeigt exemplarisch die Tagesverläufe dieser Werte für CH_4 und CO_2 vom 12.01.2011.

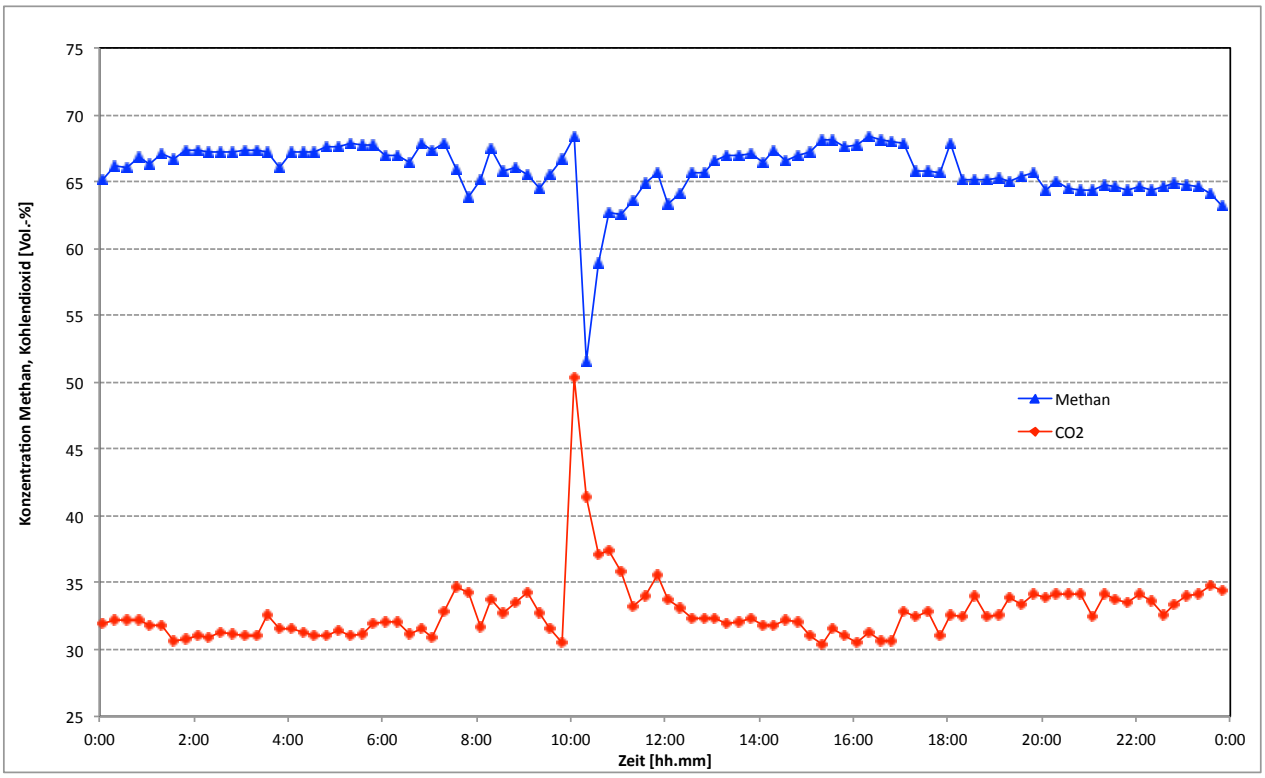


Abbildung 3-5: Exemplarische Tagesverläufe für CH_4 und CO_2 für den 12.01.2011 (5-minütige Mittelwerte, CH_4-Werte druckkorrigiert)

Auch die 5-minütigen Mittelwerte zeigen Fluktuationen, die für Biogasanlagen ungewöhnlich hoch und dynamisch ausfallen. Allerdings verhalten sich die CH_4-Gehalte dabei meist gegenläufig zur CO_2-Konzentration.

Z.B. kam es gegen 10 Uhr zu einem plötzlichen Absinken des CH_4-Gehaltes von ca. 68 Vol.-% auf 52 Vol.-%. Zeitgleich stieg der CO_2-Wert um fast 20 Vol.-% an. Im weiteren Verlauf steigt die CH_4-Konzentration wieder an, wobei sich die CO_2-Konzentration ebenfalls wieder auf ihrem ursprünglichen Niveau einstellt. Dieses gegenläufige Verhalten deutet auf eine Änderung bei der anaeroben Vergärung des Substrates hin. Störungen in der Biogaszufuhr zur Analytik (z.B. durch Falschluft, Druckstöße, etc.) würden die CH_4- und CO_2-Messwerte in gleicher Richtung verfälschen und können hier aufgrund des gegenläufigen Verhaltens als Ursache ausgeschlossen werden.

Zur Verdeutlichung der Konzentrationsschwankungen sind in Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7 weitere Tagesverläufe der 5-minütigen Mittelwerte dargestellt. Exemplarisch wurden die Verläufe für den 03.11.2010, 02.12.2010, 02.01.2011, 02.02.2011 und den 03.03.2011 ausgewählt.

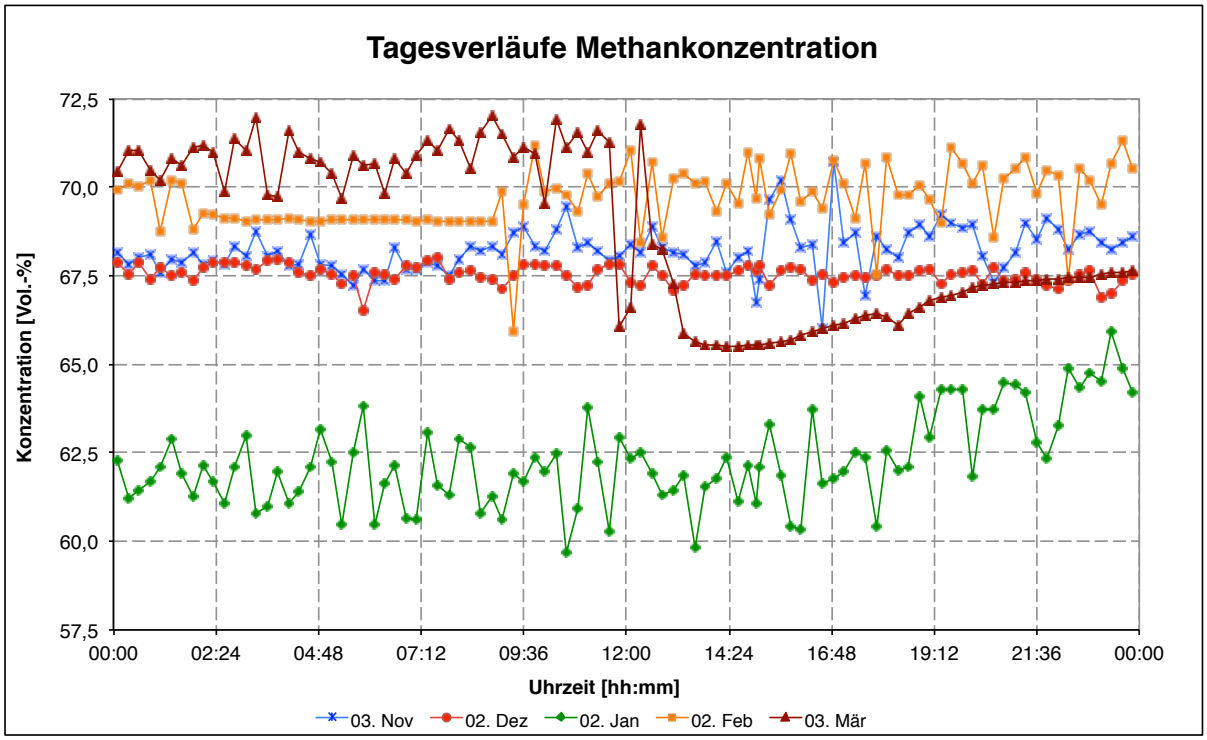


Abbildung 3-6: Exemplarische Tagesverläufe für CH_4 (5-minütige Mittelwerte, druckkorrigiert)

Am 02.01.2011 lag der CH_4-Gehalt über den gesamten Tag um ca. 4 bis 8 Prozentpunkte niedriger als üblich. Am 03.03.2011 fällt der CH_4-Gehalt gegen 11:30 Uhr um ca. 5 Vol.-%; der nachfolgende Verlauf ist hingegen kaum Schwankungen unterworfen. Typische Verläufe zeigen die Kurven vom 03.11.2010 und 02.12.2010 mit geringen Schwankungen um den Tagesmittelwert von ca. 68 Vol.-% CH_4.

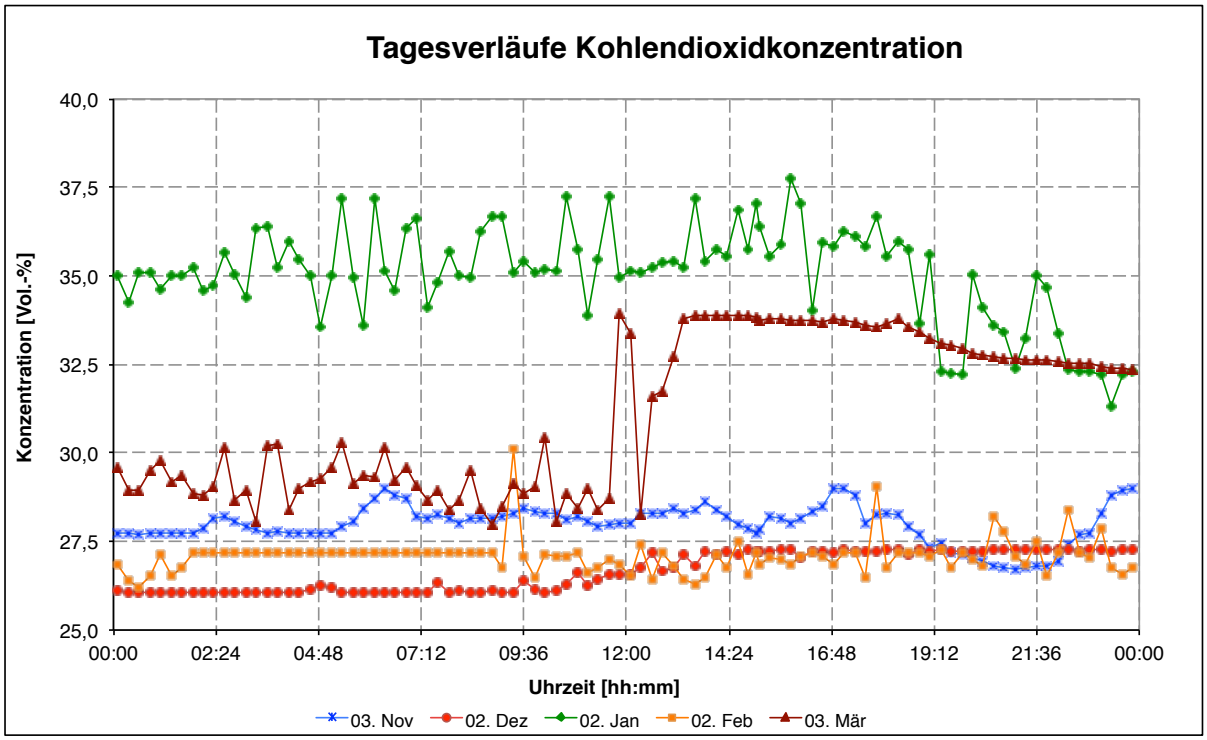


Abbildung 3-7: Exemplarische Tagesverläufe für Kohlendioxid (5-minütige Mittelwerte)

Die in Abbildung 3-7 dargestellten CO_2Konzentrationen verlaufen gegenläufig zu den korrespondierenden CH_4-Werten. Z.B. lag der CO_2-Gehalt am 02.01.2011 ca. 4 bis 8 Vol.-% höher als üblich, entsprechend geringe CH_4-Werte wurden für diesen Messtag detektiert. Auch das plötzliche Absinken der CH_4-Konzentration am 03.03.2011 spiegelt sich durch einen plötzlichen Anstieg in der CO_2-Konzentration um 4 Vol.-% wieder. Analog zum CH_4-Gehalt zeigen der 03.11.2010 und der 02.12.2010 die für eine Biogasanlage typischen stabilen Verläufe auch in Bezug auf CO_2. Die CO_2-Konzentration lag am 03.11.2010 im Bereich von 27,7 bis 29 Vol.-%. Am 02.12.2010 ist die Schwankungsbreite noch geringer, hier liegt die ermittelte Konzentration zwischen 26,1 und 26,8 Vol.-%. Fasst man die Ergebnisse der vier dargestellten Tage zusammen, ergeben sich die in Tabelle 3-5 dargestellten Tagesmittelwerte.

Tabelle 3-5: Tagesmittelwerte der CH_4- und CO_2-Konzentration

Datum	CH_4 [Vol.-%]	CO_2 [Vol.-%]
03.11.2010	68,2	28,0
02.12.2010	67,5	26,7
02.01.2011	62,3	35,0
02.02.2011	69,7	27,1
03.02.2011	68,0	32,0

Bezüglich der Fluktuationen in den 5-minütigen-Mittelwerten scheint es sich um Schwankungen in der CH_4- bzw. CO_2-Erzeugung im Fermenter zu handeln. Darauf deutet das gegenläufige Verhalten der Konzentrationsverläufe hin. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten wird im Hydrolysetank gesehen, der dem Biogasfermenter vorgeschaltet ist. Nach Aussage von Nordzucker lösen sich dort in unregelmäßigen Abständen Gasblasen, die in den Fermenter eingetragen werden,

wodurch die CH_4-Konzentration absinkt und gleichzeitig der Kohlendioxidgehalt ansteigt.

Informationen des Anlagenbetreibers zu eventuell aufgetretenen Besonderheiten beim Betrieb der Biogasanlage in den entsprechenden Zeiträumen konnten nicht zu einer abschließenden Klärung der noch offenen Fragen beitragen.

Für die Auslegung und Steuerung des geplanten SOFC-Gesamtsystems ist das Verhältnis von CH_4:CO_2 entscheidend. Sinkt dieses, muss dem Biogas vor Eintritt in das System weniger Wasser zudosiert werden, um den Reformer stabil zu betreiben. Das CH_4:CO_2-Verhältnis für die Kampagne 2010/11, dargestellt in Abbildung 3-8, bewegt sich zwischen 1,6 und 3. Zu Kampagnenbeginn liegt der Wert zwischen 2,2 und 3, ab dem 06.12.2010 niedrigerer zwischen 2,1 und 1,6. Werte kleiner als 1,5 traten nur in Form der bereits erwähnten kurzzeitigen Ausreißer auf. Auf Basis dieser Messungen wurde der Grenzbereich der erforderlichen Wassermenge bestimmt, die für das System zur Einstellung eines stabilen Reformerbetriebs erforderlich ist.

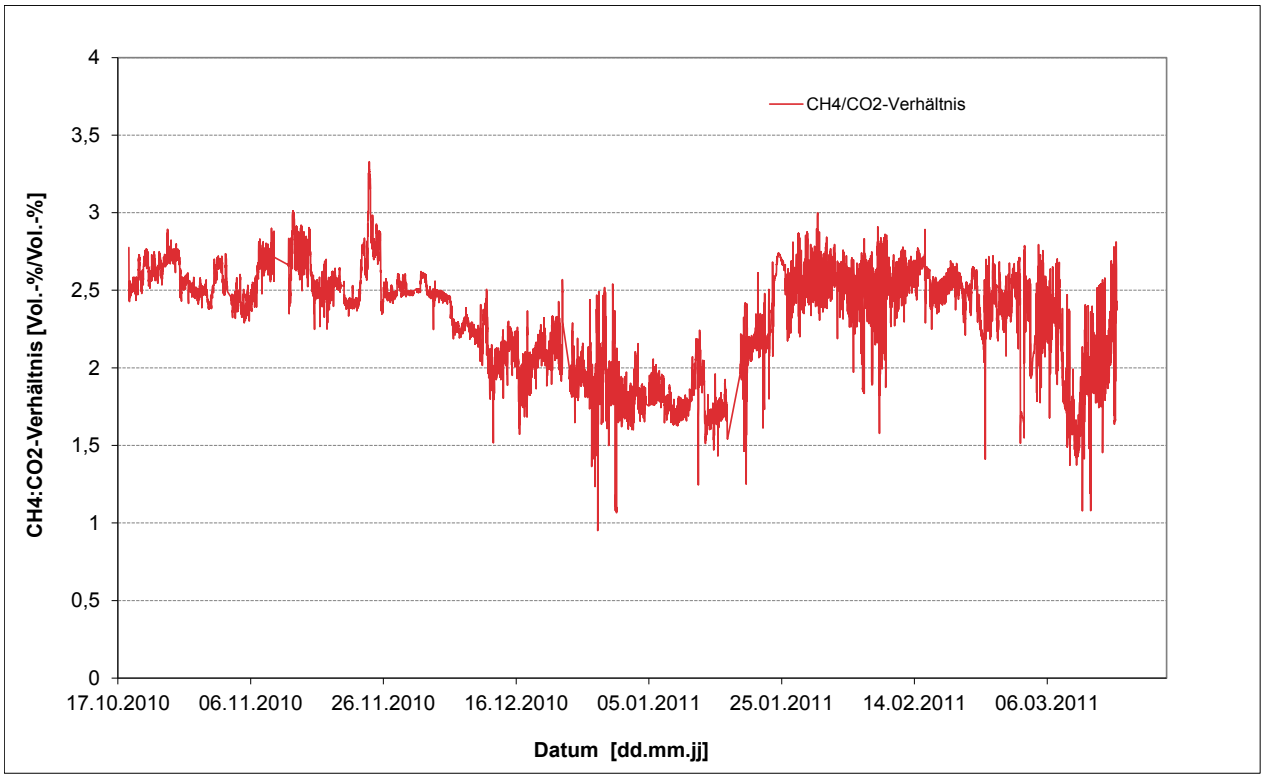


Abbildung 3-8: CH_4:CO_2-Verhältnis (5-minütige Mittelwerte) während der Kampagne 2010/2011

Hinsichtlich der im Biogas enthaltenen Begleitgase wurden Proben mittels GC (Varian CP-4900) in der CUTEC untersucht. Der verwendete GC ist mit zwei Kanälen mit unterschiedlichen Säulen ausgestattet und ermöglicht die simultane Bestimmung von CO, CO_2, H_2, N_2, O_2 sowie von Kohlenwasserstoffen < C4. Die GC-Analyse der Gasprobe vom 30.11.2010 lieferte eine Stickstoffkonzentration von 1,3 Vol.-% sowie 2,8 Vol.-% Sauerstoff (Abbildung 3-9, oben) auf Säule 1 und deckt sich näherungsweise mit dem Restgasgehalt von 4,7 Vol.-%, wie er sich aus der Differenzbildung der Online-Analytik ($100-x_{CH4} - x_{CO2} - x_{H2S}$) zum Zeitpunkt der Probenahme ergibt. Bei dem auf Säule 2 gefundenen Peak bei 1,7 min (Abbildung 3-9, unten) handelt es sich wahrscheinlich um einen niedermolekularen Kohlenwasserstoff. Genauere Aussagen bedürften aber weiterer GC-Messungen, idealerweise gekoppelt mit einem Massenspektrometer, um eine Identifikation der Spezies zu ermöglichen. Aus Zeitgründen wurde auf diese Messungen verzichtet.

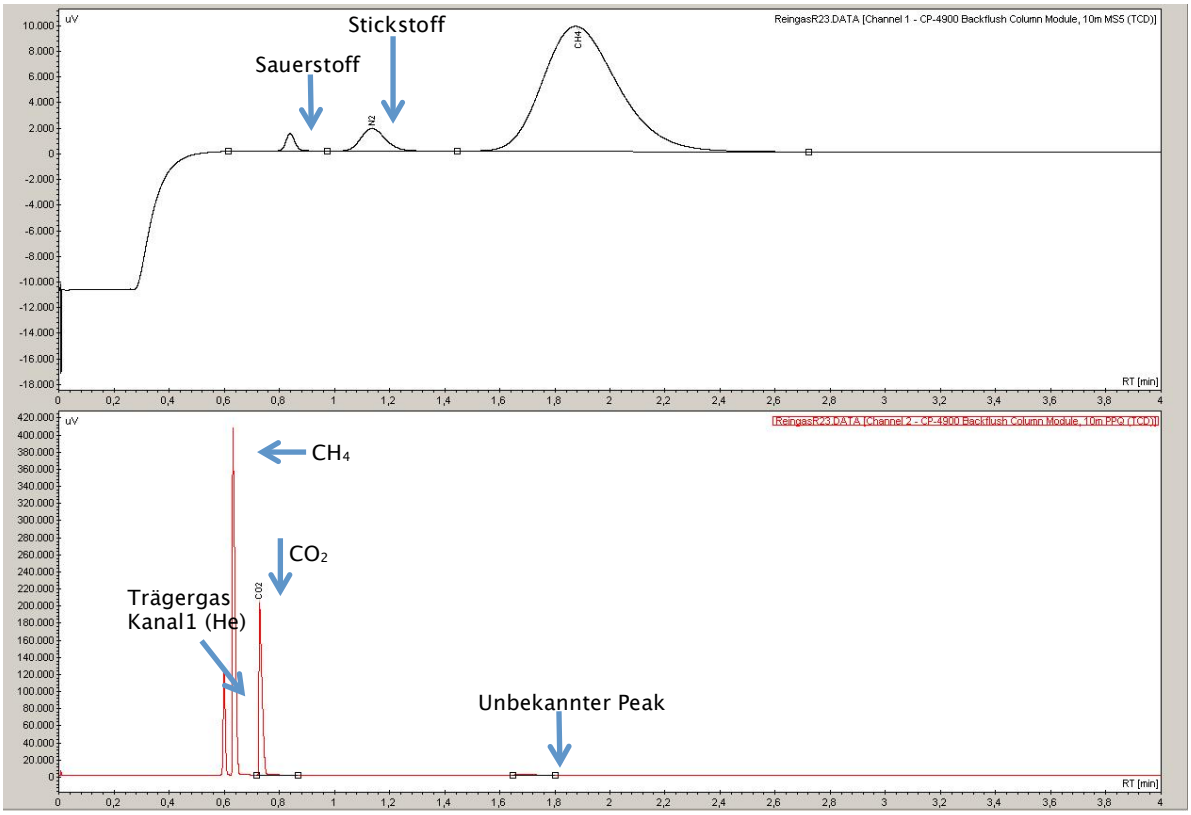


Abbildung 3-9: Chromatogramme einer Reingasprobe vom 30.11.2010, Kanal 1 (oben): Molsieb 5Å-Säule, Kanal 2 (unten): PoraPlot Q-Säule

- **Kampagne 2011/2012**

Für den Einsatz im Zusammenspiel mit dem SOFC-Gesamtsystem wurde die Biogasanalytik um zwei in Reihe geschaltete H_2S-Fallen und Messgaskühler erweitert (s. Abbildung 3-1). Um die Zusammensetzung von Rein- und Rohbiogas ohne Umbauten messen zu können, wurde ein Bypass an der H_2S-Falle installiert. Ein weiterer Bypass wurde zwischen der ersten und der zweiten H_2S-Falle installiert, um einen Durchbruch in der ersten H_2S-Falle detektieren zu können.

Die so modifizierte Biogasanalytik wurde am 14.12.2011 an der Nordzucker-Biogasanlage installiert und im Rahmen der SOFC-Systemversuche betrieben. Dabei wurde H_2S im Reingas kontinuierlich gemessen. Zur Bestimmung der H_2S-Rohgaskonzentration wurden die Ventile V1 und V2 entsprechend geschaltet und das Messgas vor Eintritt in die H_2S-Falle entnommen.

Die Schwankungen des CH_4-Gehaltes waren im Messzeitraum vom 14.12.2011 bis 26.01.2012 geringer als in den vorherigen Kampagnen. Auch in dieser Kampagne war ein starker Anstieg der H_2S-Konzentration nach Ende der Rübenverarbeitung am 18.01. zu beobachten. In Abbildung 3-10 sind die gemessenen Konzentrationen für den Zeitraum vom 10.01.2012 bis 26.01.2012 dargestellt. Der CH_4-Gehalt bewegte sich weitgehend zwischen 66 und 70 Vol.-%, an den Tagen an denen ein Betrieb des SOFC-Gesamtsystems erfolgte (14.12.2011; 20.12.2011; 21.12.2011) lag der CH_4-Gehalt konstant zwischen 67 und 68 Vol.-%.

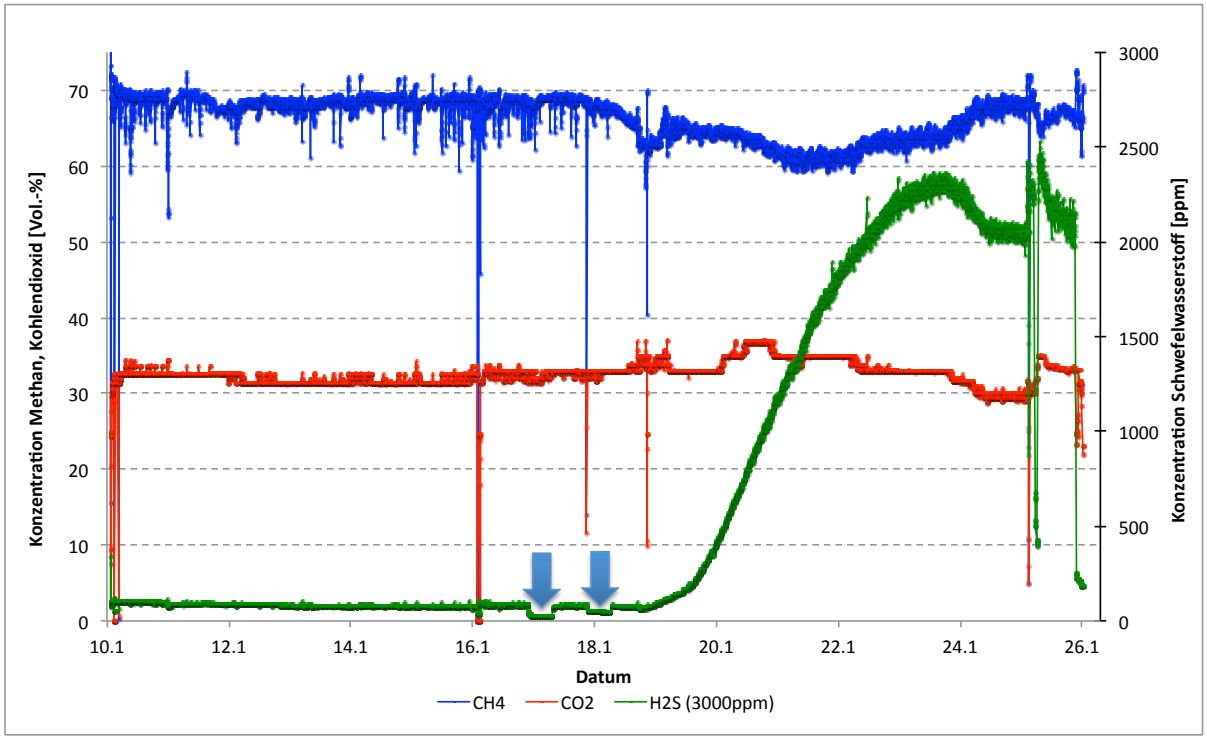


Abbildung 3-10: Konzentrationsverläufe der online ermittelten Gaskomponenten (5-minütige Mittelwerte) während der Kampagne 2011/2012

Die Pfeile in Abbildung 3-10 markieren die Zeiträume, in denen Reingasmessungen durchgeführt wurden und die H_2S-Falle sowie der 3000 ppmv H_2S-Sensor nicht durchspült wurden. Die Abweichungen von der Nullinie sind auf Verschleppungen durch unzureichende Luftspülung vor dem Abklemmen des Sensors zurückzuführen.

Nach Beendigung der Rübenverarbeitung am 18.01.2012 veränderte sich die Biogaszusammensetzung signifikant. Der H_2S-Gehalt stieg kontinuierlich bis auf 2300 ppmv an und lag ab dem 22.01. oberhalb 2000 ppmv. Zeitgleich sank der CH_4-Gehalt von ca. 68 Vol.-% auf 60 bis 63 Vol.-%. Die Biogasanlage wurde nach Abbau der Analytik am 26.01.2012 ebenfalls außer Betrieb genommen, da die Produktionskampagne beendet war und aus dem Produktionsprozess keine ausreichenden Mengen an Substrat mehr nachgeliefert wurden.

Fazit:

- Die CH_4-Konzentration liegt bei den drei untersuchten Kampagnen zwischen 58 und 73 Vol.-% (Ausreißer nicht berücksichtigt). Der Mittelwert über alle erfassten Kampagnen beträgt 66,2 Vol.-%.
- Die CO_2-Konzentration bewegt sich zwischen 23 und 41 Vol.-%. Der Mittelwert über alle erfassten Kampagnen beträgt 32,3 Vol.-%.
- CO_2- und CH_4-Konzentrationen verhalten sich gegenläufig.
- Der Restgasgehalt bewegt sich zwischen 0 und 14 Vol.-% und liegt im Mittel bei 3,1 Vol.-%.
- Die stichprobenartig durchgeführte Bestimmung von Begleitgasen ergab Stickstoff und Sauerstoff als wesentliche Begleitgase.
- Das CH_4:CO_2 Verhältnis liegt zwischen 2,2 und 3; im Zeitraum vom 06.12.2010 bis 16.01.2011 zwischen 1,0 und 2,5.

3.1.4 Entwicklung der Feinreinigung

Zeitgleich zum Biogasmonitoring erfolgten die Auslegung und der Test einer H_2S-Falle zur H_2S-Entfernung. Auf Basis der Biogasanalysen der Kampagne 2009/2010 wurden in der CUTEC Voruntersuchungen zur H_2S-Entfernung mittels eines kommerziellen Adsorbens unter Laborbedingungen durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen Sulfidbildner (Mn-/Cu-Oxid), der mit H_2S schon bei Raumtemperatur und unter Wasserbildung zu Mn- und Cu-Sulfid reagiert. Das Produktwasser verbleibt dabei zum Großteil auf dem Adsorbens. Um die Kapazität des Adsorbens voll auszuschöpfen, wird das zu entschwefelndes Gas vorher über einen Messgaskühler (5 °C) geleitet und so getrocknet.

Zur Charakterisierung des Adsorbens und zur Bestimmung der Auslegungsdaten für die H_2S-Falle wurden mit dem Adsorbens Begasungsversuche unter Variation der Raumgeschwindigkeit GHSV[1] und der H_2S-Eingangskonzentration durchgeführt. Die GHSV wurde entsprechend den Empfehlungen des Adsorbens-Herstellers auf 1000 h^{-1} festgelegt. Es wurden Durchbruchskurven aufgezeichnet, wobei die H_2S-Eingangskonzentration variiert wurde. Abbildung 3-11 zeigt Durchbruchskurven für H_2S-Eingangskonzentrationen von 435 und 2100 ppmv.

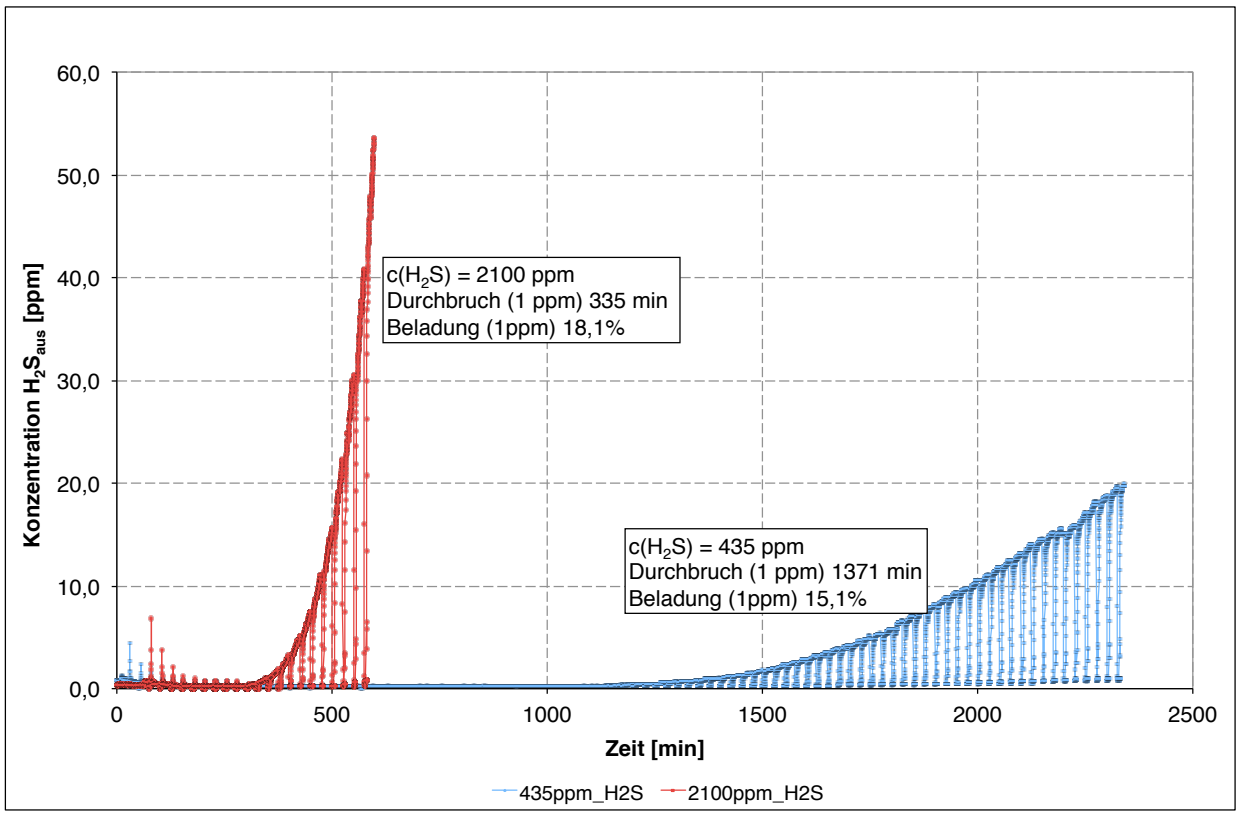


Abbildung 3-11: Durchbruchskurven des kommerziellen Schwefeladsorbens für H_2S-haltiges Biogas

Man erkennt, dass eine Erhöhung der H_2S-Konzentration um den Faktor 4 eine Verkürzung der Standzeit um ca. den gleichen Faktor bewirkt. Die auf die Adsorbensmasse bezogene Schwefel-Massenbeladung liegt in beiden Fällen im Bereich zwischen 15 und 18 Gew.-% und deckt sich damit gut mit dem Erwartungswert von 15 Gew.-%, wie er vom Adsorbens-Hersteller kommuniziert wurde.

[1] GHSV: gas hourly space velocity – engl. für Raumgeschwindigkeit als Quotient aus Gasnormvolumenstrom und Katalysatorvolumen in der Einheit h^{-1}

Auf Basis dieser Adsorbensuntersuchungen erfolgte die Auslegung der H_2S-Falle für den Systembetrieb. Die H_2S-Falle hat die folgenden Spezifikationen, während der Kampagne 2010/2011 wurde die Erprobung an der Biogasanlage in Uelzen durchgeführt:

- Adsorbens: MnO/CuO
- $m_{Adsorbens}$: 250 g
- Auslegungspunkt (für GHSV 1000 h^{-1}): 5,7 l_N/min Biogas
- $l_{Schüttung}/d_{Schüttung}$ = 5,1
- $d_{Korn}/d_{Schüttung}$ = 27,5

Die ermittelte Durchbruchsbeladung (Grenzwert: 1 ppmv H_2S im Reingas) von ca. 15 Gew.-% führt zu einer rechnerischen Standzeit von ca. 60 Tagen (Annahme: mittlere H_2S-Konzentration im Rohgas: 50 ppmv).

3.1.5 Erprobung der Feinreinigung an der Biogasanlage

Die Installation der H_2S-Falle erfolgte am 18.10.2010 im Nordzucker Werk Uelzen. Während der Versuche zur H_2S-Reinigung wurde Roh-Biogas über die H_2S-Falle geführt und mittels Online-Sensoren (AIR1, Messbereichsendwert: 100 ppmv, AIR4, Messbereichsendwert: 3000 ppmv, s. Abbildung 3−1) der Schwefelgehalt des Rein- und Rohgases überwacht.

In Abbildung 3-12 sind die H_2S-Verläufe für das Roh- und Reingas dargestellt, die während der Messungen in Uelzen mit realem Biogas durchgeführt wurden.

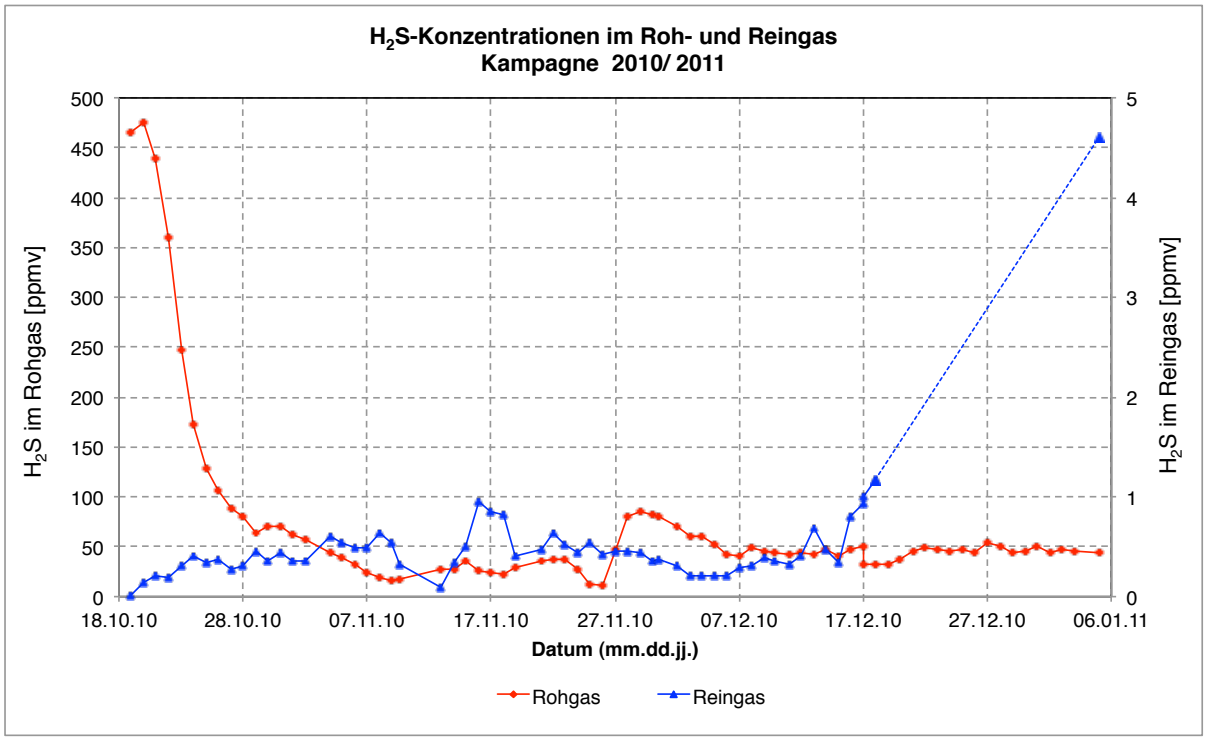


Abbildung 3-12: Betrieb der H_2S-Falle mit Biogas, Verlauf der H_2S-Konzentration im Roh- und Reingas, Verlauf zwischen 18.12.2010 und 05.01.2011 interpoliert (gestrichelte Linie)

Der Durchbruch von >1 ppmv H_2S am Ausgang der H_2S-Falle (Reingas) wurde am 18.12.2010 erreicht. Dies entspricht einer Betriebsdauer von 61 Tagen. Die Schwefel-Beladung des Adsorbens betrug ca. 13 Gew.-% und entsprach damit dem

erwarteten Wert. Im Mittel betrug der Biogasdurchsatz 4,9 l_N/min, die GHSV lag während der Versuche bei 860 h^{-1}.

Am 18.12.2010 kam es zu einem Ausfall der Messdatenaufzeichnung für den H_2S-Wert im Reingas aufgrund eines Sensor-Defektes. Dies wurde jedoch erst bei der nächsten Überprüfung der Analytik am 04.01.2011 festgestellt. Daraufhin wurden Gasproben entnommenen und offline mittels GC analysiert. Für diese Probe ergab sich ein H_2S-Wert von 4,1 ppmv. Der Verlauf zwischen den Messpunkten am 18.12.2010 und 04.01.2011 wurde interpoliert (gestrichelte Linie in Abbildung 3-12).

Roh- und Reingas wurden im Verlauf der Kapmagne 2010/11 zusätzlich auf die Schwefelkomponenten Methanthiol (CH_4S) und Dimethylsulfid (C_2H_6S) mittels GC-Messungen stichprobenartig untersucht, um zu klären, inwieweit das Adsorbens auch diese Komponenten zurückhält.

Tabelle 3-6: Vergleich der Methanthiol (CH_4S) und Dimethylsulfid (C_2H_6S)-Messungen im Roh- und Reingas, Probenahme mittels SilcoCan®-Kanister, Ausnahme: *Gasbeutel

	Ergebnisse Konzentrationsmessung (GC) [ppmv]			
Schwefelspezies	CH_4S	C_2H_6S	CH_4S	C_2H_6S
Datum	Rohgas		Reingas	
18.10.2010	14,0	< BG	< NWG	< NWG
02.11.2010	1,4	2,7	< NWG	< NWG
19.11.2010	0,8	< BG	< NWG	< NWG
04.01.2011	2,0*	0,8*	3,0	1,6

Die Werte in Tabelle 3-6 zeigen, dass auch CH_4S und C_2H_6S durch das Adsorbens vollständig aus dem Rohgas entfernt werden. Bei den Reingasproben vom 18.10.2010, 02.11.2010 und 19.11.2010 wurden keine derartigen Schwefelspezies detektiert. Die erstmalige Detektion am 04.01.2011 erfolgte zeitgleich mit dem H_2S-Durchbruch.

Der höhere Gehalt an CH_4S und C_2H_6S im Reingas (gelagert in Silcocan®-Kanister) im Vergleich zum Rohgas (aus Gasbeuteln) am 04.01. ist auf die Adsorption dieser Komponenten an den Wänden der Gasbeutel zurückzuführen.

Fazit:

- H_2S wird aus dem Biogas mit dem eingesetzten Adsorbens und der konzipierten H_2S-Falle auf Werte ≤ 1 ppmv reduziert.
- Die Reingaskonzentration lässt sich mittel Online-Analytik zuverlässig überwachen, die ermittelten Werte wurden durch GC-Messungen bestätigt.
- Die Laborergebnisse sind hinreichend genau zur Auslegung der H_2S-Falle für den Systembetrieb. Der H_2S-Durchbruch erfolgte nach der rechnerisch bestimmten Standzeit von 60 Tagen.
- Für den Einsatz im Gesamtsystem sollte eine zweite Falle als Polizeifilter hinter die erste geschaltet werden, um plötzlich auftretende starke Konzentrationsänderungen am Eintritt abzupuffern und die Betriebssicherheit zu erhöhen.
- Weitere Schwefelkomponenten sind in geringen Größenordnungen zu finden und werden ebenfalls durch das Adsorbens in der H_2S-Falle adsorbiert.

3.2 Arbeitspaket 2: Katalysatoruntersuchungen – Auswahl und Charakterisierung

Die Auswahl eines geeigneten Katalysators für die kombinierte Trocken- (mit CO_2) und Dampfreformierung (mit H_2O) von CH_4 beinhaltet die Qualifizierung mehrerer Katalysatorproben in Screeningversuchen bezüglich ihrer Reformierungseigenschaften sowie die Ermittlung der Parameter für einen stabilen Betrieb bei schwankender Biogaszusammensetzung.

3.2.1 Katalysator-Auswahl für die Screeningversuche

Zur Auswahl der Katalysatoren wurden im Vorfeld zusammen mit dem Katalysatorhersteller Umicore AG & Co. KG theoretische Überlegungen vorgenommen, welche Art von Katalysatoren in Frage kommen könnte. Die Umicore AG hatte sich als Mitglied im projektbegleitenden Ausschuss dazu bereit erklärt, im Rahmen von vorhabenbezogenen Aufwendungen Katalysatormuster für die Reformierung von Biogas bereitzustellen. Es kristallisierten sich zwei Gruppen von typischen Reformierungskatalysatoren heraus:

1. Nickelkatalysatoren
2. Edelmetallkatalysatoren

Da Biogas auch Sauerstoffanteile im Prozentbereich enthalten kann und eine Anfahrprozedur des Gesamtsystems über eine partielle Oxidation des Biogases in Betracht gezogen wurde, können nickelhaltige Katalysatoren nicht eingesetzt werden, da diese vom Sauerstoff oxidiert würden. Dadurch würden die katalytische Aktivität und die Reformierungseigenschaften verloren gehen. Des Weiteren eignen sich Nickelkatalysatoren nicht zur Beschichtung auf Trägerstrukturen. Aufgrund der positiven Erfahrungen mit metallischen Trägerstrukturen im IGF-Vorhaben 251 ZN [5] sollten diese auch in diesem Projekt eingesetzt werden. Entsprechend waren vorhabenbezogene Aufwendungen durch die Firma Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH zur Herstellung der Trägerstrukturen und die Umicore AG & Co. KG zu deren Beschichtung bereitgestellt worden. Für die Screeninguntersuchungen wurden zunächst keramische Trägerstrukturen (Cordierit-Wabe) mit den Katalysatorproben beschichtet. Diese wurden an einem Teststand des ZBT charakterisiert.

3.2.2 Basissimulation als Messgrundlage

Es wurde eine erste verfahrenstechnische Simulation des Reformierungsprozesses mit Aspen Plus® durchgeführt, verbunden mit einer Sensitivitätsanalyse bezüglich der Parameter Biogaszusammensetzung, O/C_{Ref}-Verhältnis[2] und Reformierungstemperatur. Die daraus resultierenden Stoffströme und thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen wurden als Basis für die Eduktdosierung bzw. zur Bewertung der Reformierungseigenschaften der Katalysatoren herangezogen.

Bei der kombinierten Trocken- und Dampfreformierung von Biogas sind folgende Reaktionen für die Synthesegaserzeugung maßgeblich:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \textbf{Gleichung 2}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \textbf{Gleichung 3}$$

[2] O/C_{Ref}-Verhältnis: Parameter zur Beurteilung der Kohlenstoffabscheidung, welcher im IGF-Vorhaben 251 ZN [5] hergeleitet wurde. $O/C_{Ref} = \frac{\dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CH_4}}$ (siehe auch Kapitel 3.4.1)

CH_4 und CO_2 für die Trockenreformierung nach Gleichung 2 sind – wenn auch in variierenden Anteilen – im Biogas enthalten; H_2O für die Dampfreformierung nach Gleichung 3 muss gesondert dosiert werden. Da für die Basissimulation noch keine Messergebnisse aus Arbeitspaket 1 vorlagen, wurde die CH_4-Konzentration im Biogas zwischen 38,5 und 81,4 % variiert und angenommen, dass das Biogas nur aus CH_4 und CO_2 besteht. Zur Abschätzung der benötigten Wassermenge, um Kohlenstoffabscheidung bei der Reformierung zu unterbinden, und zur Berechnung der resultierenden Gleichgewichtskonzentrationen wurde ein Gleichgewichtsreaktor simuliert, dem Biogas und Wasser zugeführt werden (Abbildung 3-13).

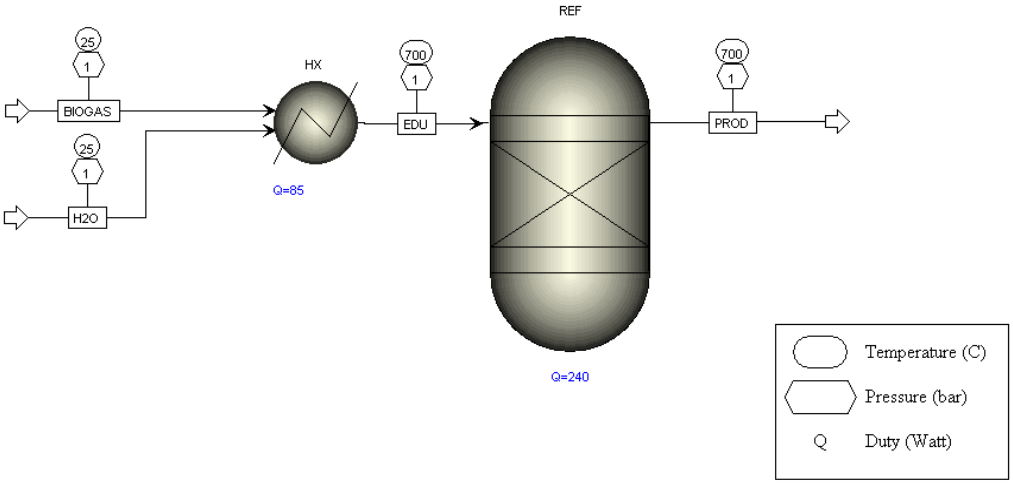


Abbildung 3-13: Fließschema für die Basissimulation der kombinierten Trocken- und Dampfreformierung

Für die Basissimulation wurden folgende Parameter in den angegebenen Grenzen variiert:

- CH_4-Anteil im Biogas: 38,5 – 81,40 Vol.-%
- Reformertemperatur: 600 – 800 °C
- O/C_{Ref} = 1,5 – 2,5
- Systemdruck: 1,013 bar (Umgebungsdruck)

In Abbildung 3-14 sind beispielhaft die Produktgaskonzentrationen (inklusive H_2O) und die Kohlenstoffabscheidung für eine Biogaszusammensetzung von 65 % CH_4 und 35 % CO_2 dargestellt, die sich aus der thermodynamischen Gleichgewichtssimulation im Temperaturbereich zwischen 600 und 800 °C bei einem O/C_{Ref} = 2,5 ergeben. Zu erkennen ist, dass für das abgebildete Parameterfeld laut thermodynamischem Gleichgewicht keine Kohlenstoffabscheidung stattfindet.

Die Umrechnung auf wasserfreie Konzentration (ohne H_2O) dient dem späteren Vergleich mit der online-Analytik für die Screeningversuche und ergibt die in Abbildung 3-15 dargestellten Werte für den o.g. Betriebspunkt. Die am ZBT standardmäßig genutzten Gasanalysen werden nur mit trockenen Gasen beaufschlagt .

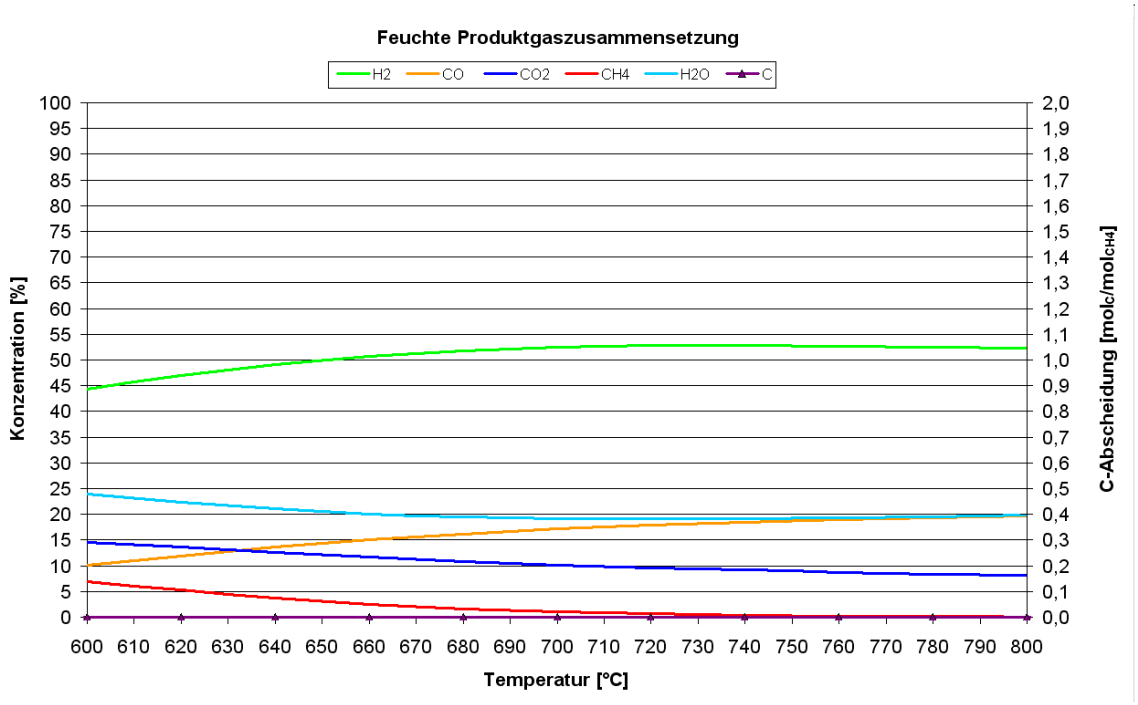


Abbildung 3-14: Feuchte Produktgaskonzentration und Kohlenstoffabscheidung bei einer Biogaszusammensetzung von 65 % CH_4, 35 % CO_2 und einem O/C_{Ref} = 2,5

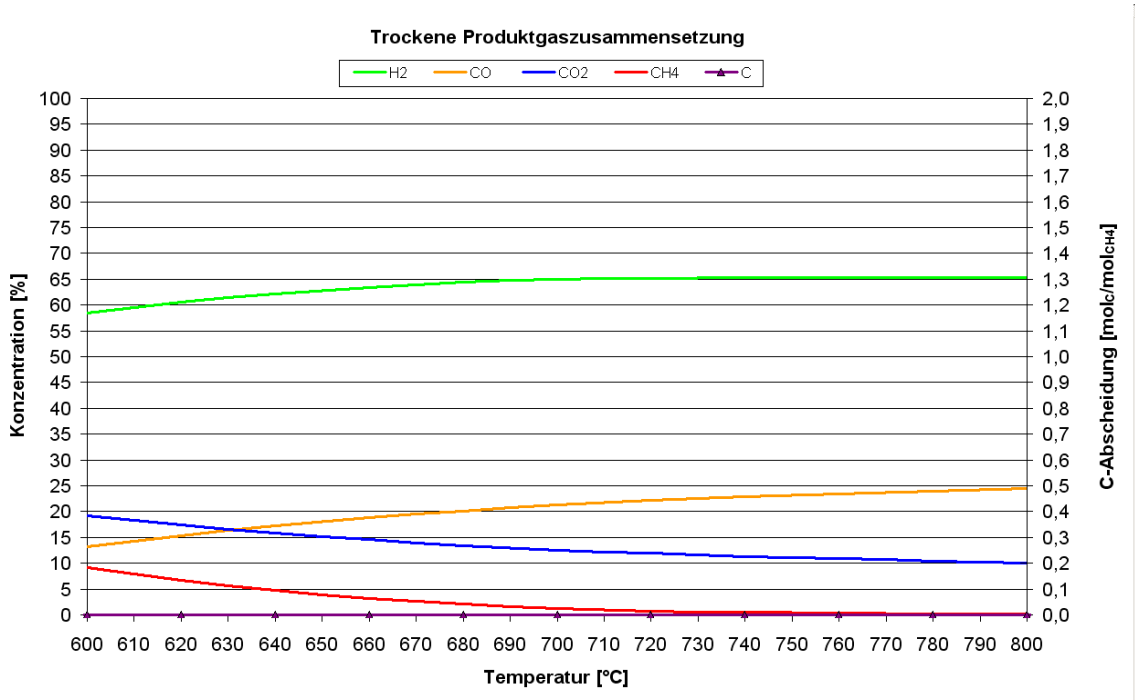


Abbildung 3-15: Trockene Produktgaskonzentration und Kohlenstoffabscheidung bei einer Biogaszusammensetzung von 65 % CH_4, 35 % CO_2 und einem O/C_{Ref} = 2,5

3.2.3 Charakterisierung der ausgewählten Katalysatoren

Die Charakterisierung der Katalysatoren wurde an einem Teststand des ZBT vorgenommen, dessen prinzipieller Aufbau anhand des Fließbildes in Abbildung 3-16 dargestellt ist. Alle Katalysatoren waren auf Cordierit-Waben mit einem Durchmesser von 19 mm und einer Höhe von 20 mm aufgebracht (siehe Abbildung 3-16 oben rechts). Innerhalb der Waben waren bei den Experimenten vier Thermoelemente positioniert, deren Positionsangaben ebenfalls in Abbildung 3-16 zu finden sind. Die Edukte wurden mit Mass-Flow-Controllern dosiert und in einer elektrischen

Heizschale auf Reformereintrittstemperatur vorgewärmt. Die Verdampfung des Wassers fand in der gleichen Heizschale statt. Der Reformer selbst wurde ebenfalls mit einer Heizschale beheizt, um die Wärme für die endotherme Reformierungsreaktion bereitzustellen. Nach verlassen des Reaktors wird das Produktgas konditioniert, bevor die Zusammensetzung in einer Gasanalyse Typ MLT 4 von Fisher Rosemount detektiert wird. Diese Gasanalyse ermöglicht die Detektion von H_2 im Konzentrationsbereich 0 – 100 %, CH_4 (0 – 100 %), CO_2 (0 – 50 %) und CO (0 – 50 % und 0 – 5000 ppm).

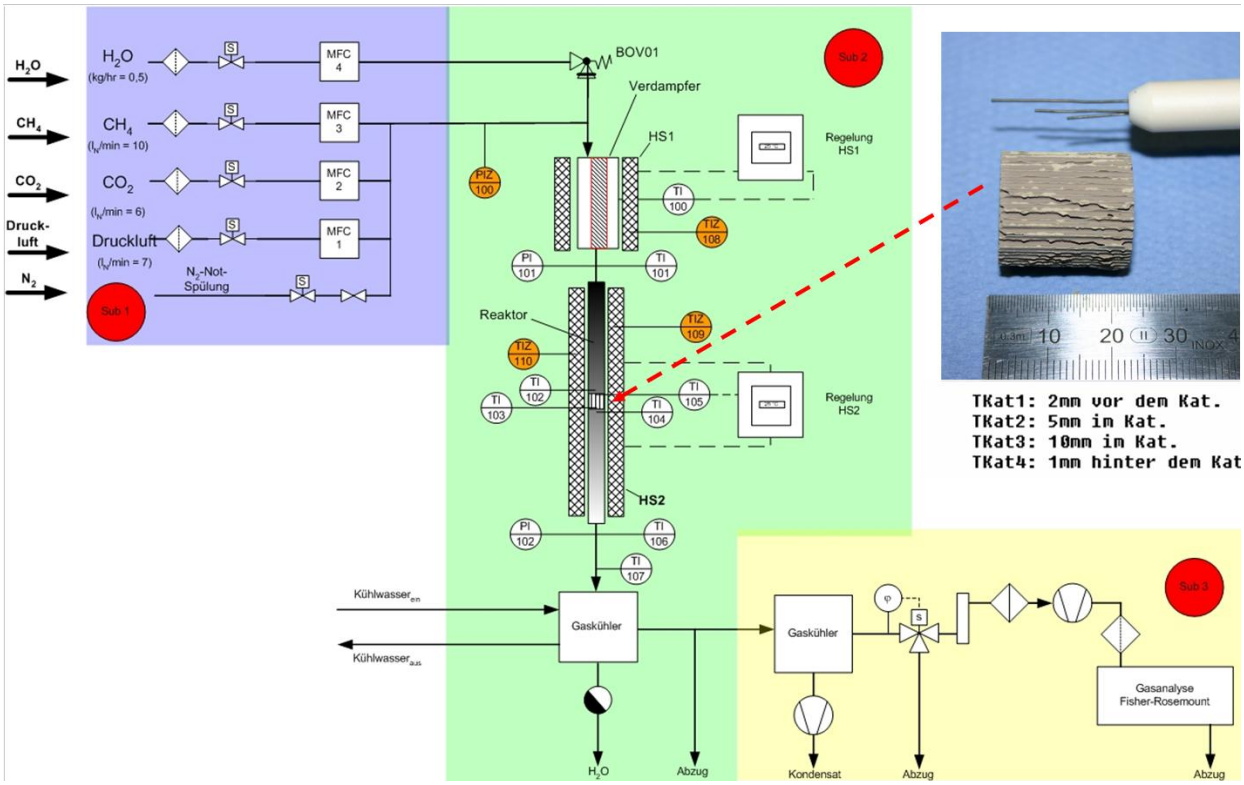


Abbildung 3-16: Fließbild des Teststands für Katalysatortests mit Größe der Katalysatorproben

Für die Screeningversuche wurden alle Reaktionsbedingungen bis auf einen Parameter (z.B. Temperatur oder O/C_{Ref}) konstant gehalten, um die Katalysatoren bezüglich einer Zielgröße (hier der Umsatz in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichtes) vergleichen zu können. Dadurch kann über einfache Mess- (Messung der Produktgas-Konzentration) und Auswerteprozeduren (Vergleich der Produktgaskonzentration mit der Simulation) eine Aussage über die Eignung eines Katalysators getroffen werden. Des Weiteren wurde im Anschluss an jeden Versuch ein Kohlenstoffabbrand durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich während des Versuchs Kohlenstoff auf dem Katalysator abgelagert hat. Dazu wird das System nach Beenden des Versuchs weiterhin temperiert und mit Stickstoff gespült. Sobald keine Produktgase mehr detektierbar sind und gewährleistet ist, dass keine ungewünschte Nebenreaktion auftritt, wird Stickstoff durch Druckluft ersetzt. Etwaige Kohlenstoffablagerungen reagieren dann mit dem Luftsauerstoff gemäß Gleichung 4 bzw. bei unterstöchiometrischer Oxidation gemäß Gleichung 5. In der Gasanalyse ist folglich ein Anstieg der CO_2- bzw. der CO-Konzentration messbar.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H_0 = -393{,}8\,kJ/mol$$ **Gleichung 4**

$$2C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta H_0 = -110{,}6\,kJ/mol$$ **Gleichung 5**

Über eine Bilanzierung konnte aus dem Luftvolumenstrom und den gemessenen Konzentrationen die abgelagerte Kohlenstoffmenge bestimmt werden. Der Kohlenstoffabbrand wurde beendet, wenn die Gasanalyse kein CO- und kein CO_2 mehr detektiert hat, so dass von einem vollständigen Kohlenstoffabbrand ausgegangen werden konnte. Um festzustellen, ob diese Prozedur für die Wiederherstellung der Aktivität des Katalysator aureicht, wurde im Anschluss eine Referenzmessung (reine Dampfreformierungsreaktion mit einem S/C[3] = 3) durchgeführt. Somit ergab sich folgende Prozedur für die Durchführung der Screeninguntersuchungen:

- Aufheizen des Systems
- Versuchsdurchführung
- Kohlenstoffabbrand
- Referenzmessung

Unter der Vorgabe des Einsatzes bei Trocken- bzw. kombinierter Trocken- und Dampf-reformierung wurden verschiedene Katalysatoren ausgewählt. Proben dieser Katalysatoren wurden mittels Screenings mit synthetischem Biogas charakterisiert. Als Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden die realisierbaren Umsatzgrade, Raumgeschwindigkeiten und vor allem die Kohlenstoffabscheidung bei variierenden Betriebsparametern, insbesondere bei unterschiedlichen Biogaszu-sammensetzungen, verglichen. Diese Ergebnisse dienten als Basis für die erste Messreihe der SOFC mit Reformatgaszusammensetzung im Arbeitspaket 3. Sollte eine Kohlenstoffabscheidung im Betrieb nicht zu unterbinden sein, müssen geeignete Regenerationsstrategien entwickelt und getestet werden. Als Regenerierverfahren kann dem System CO_2 und/oder Luft oberhalb von einer Betriebstemperatur von 500 °C zugeführt werden. Im zweiten Teil der Untersuchungen werden die Katalysatoren in Dauerversuchen hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht.

Für die Screeningversuche wurden zunächst drei unterschiedliche Katalysatorchargen von der Umicore AG zur Verfügung gestellt. Die Charakterisierung wurde mit den folgenden Versuchsparametern durchgeführt:

- Synthetisches Biogas (nur CH_4, $CO_{2)}$
- CH_4-Konzentration x_{CH4} im Biogas: 38,5 - 81,4 Vol.-%
- Reformeraustrittstemperatur: 600 - 800 °C
- O/C_{Ref}-Verhältnis: 1,5 - 2,5
- Raumgeschwindigkeit: GHSV = 15.000 h^{-1}
- Geometrie Kat-Probe: Ø = 19 mm; Höhe: 20 mm

Vor dem Beginn der Untersuchungen wurde ein Blindversuch ohne Katalysator durchgeführt, um zu überprüfen, ob der Teststandsaufbau bzw. speziell das Reaktorrohr schon eine katalytische Wirkung auf die Reformeredukte hat. Abbildung 3-17 zeigt den Konzentrationsvergleich zwischen den gemessenen Reformereduktkonzentrationen (MFC) und Reformerproduktkonzentrationen (GA) bei einer Reformierungstemperatur von T_{Ref} = 750 °C beim Blindversuch. Es konnte

[3] S/C = Steam to Carbon Ratio ist das Wasserdampf zu Kohlenstoff Verhältnis. Hier: $S/C = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4}}$

keine katalytische Wirkung des Teststandsaufbaus festgestellt werden. Die festgestellte Abweichung befindet sich innerhalb der Messgenauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Gasanalyse.

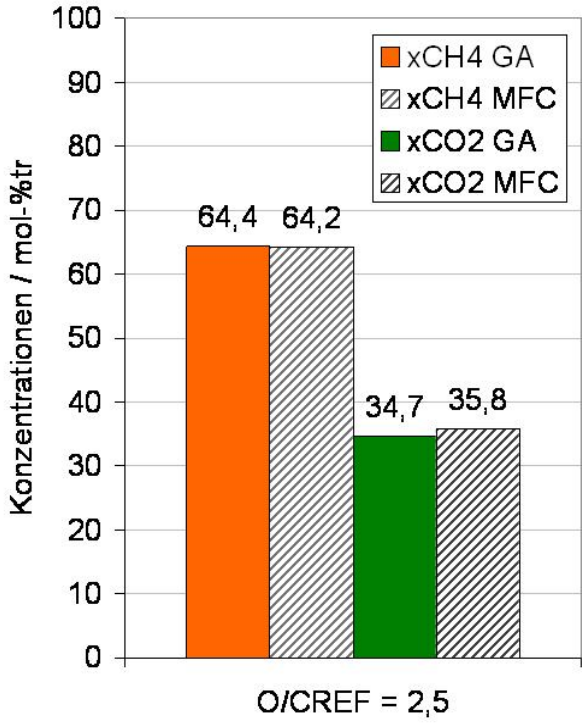


Abbildung 3-17: Konzentrationsvergleich Reformeredukte und Reformerprodukte bei Blindversuch

Für den Nennbetrieb wurde der Punkt mit einer mittleren CH_4-Konzentrationen x_{CH4} = 65 % und 35 % CO_2 mit einem O/C_{Ref} = 2,5 gewählt. Der Katalysator der Charge 1 wurde mit einer Raumgeschwindigkeit GHSV = 15.000 h^{-1} beaufschlagt und die Reformeraustrittstemperatur über die Heizschalenregelung auf 700 °C gehalten. Es wurde ein Umsatzeinbruch nach wenigen Minuten festgestellt, der sich durch abfallende H_2- und ansteigende CH_4-Konzentrationen darstellte. Nach ca. 45 Minuten zeigte der Katalysator nahezu keinen Umsatz mehr. Dies konnte auch anhand des Temperaturprofils im Katalysator nachgewiesen werden. Nach einem anfänglichen Abfall der Temperaturen durch den Start der endothermen Reformierung, stiegen die Temperaturen wieder an, bis sie nach 45 Minuten stabil bei ca. 700 °C lagen.

Um zu überprüfen, ob dieses Katalysatorverhalten auf die kombinierte Trocken- und Dampfreformierung zurückzuführen ist, wurde eine Referenzmessung durchgeführt. Diese Referenzmessung ist eine normale Dampfreformierung von Biogas mit einem S/C = 3,0 und wurde bei einer Raumgeschwindigkeit GHSV = 7.500 h^{-1} bei T_{Ref} = 700 °C durchgeführt. Auch bei dieser Untersuchung zeigt der Katalysator ein identisches Verhalten. Innerhalb kürzester Zeit konnte nahezu kein H_2 und kein Temperaturprofil im Katalysator mehr detektiert werden als Anzeichen einer endotherme Reaktion (siehe Abbildung 3-18 und Abbildung 3-19). Dieses Verhalten wurde bei den Katalysatorchargen 1 – 3 festgestellt, so dass **Abbildung 3-18** bis Abbildung 3-19 als exemplarisch für alle Messungen angesehen werden können. Bei allen Untersuchungen konnte keine Kohlenstoffabscheidung festgestellt werden, so dass die Degradation der Katalysatoren darauf nicht zurückgeführt werden konnte. Auch der Katalysatorhersteller konnte dieses Verhalten nicht erklären und stellte eine weitere Katalysatorcharge zur Verfügung.

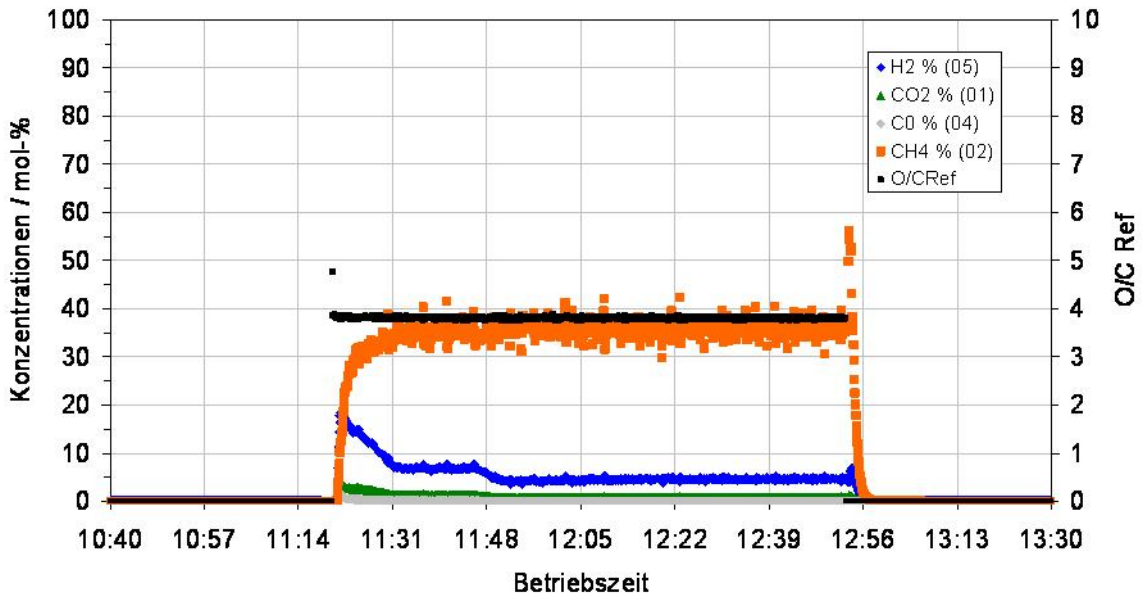


Abbildung 3-18: Konzentrationsverlauf im Referenzpunkt für Katalysatorchargen 1 – 3

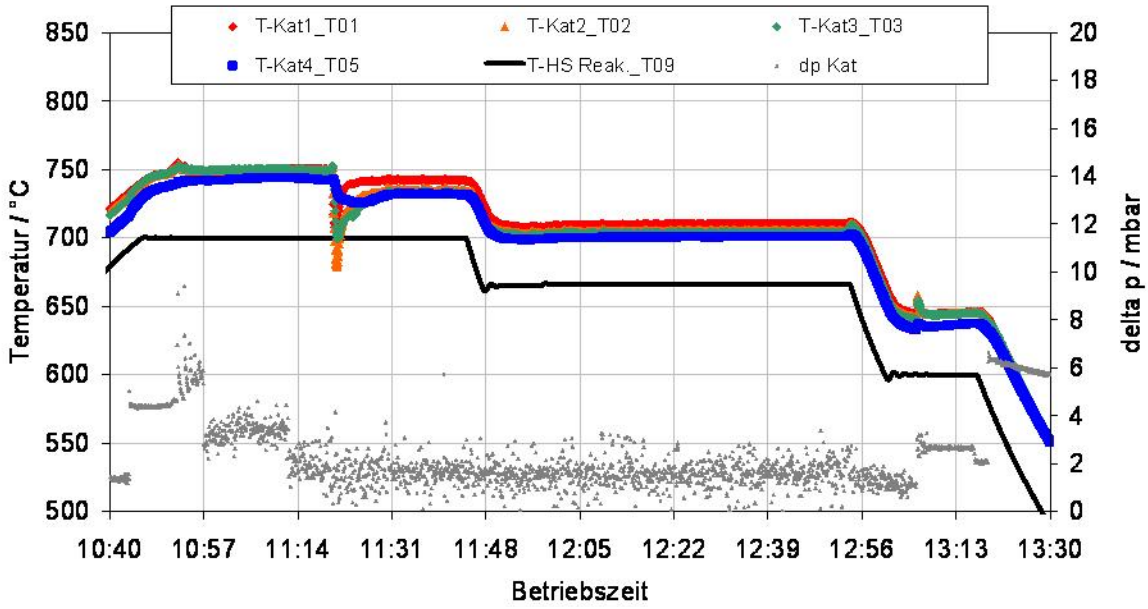


Abbildung 3-19: Temperaturverlauf im Referenzpunkt für Katalysatorchargen 1 – 3

Für die Charakterisierung der vierten Katalysatorcharge wurde mit dem Referenzpunkt begonnen. Innerhalb weniger Minuten zeigte sich ebenfalls ein Einbruch der Katalysatoraktivität, wie aus Abbildung 3-20 zu erkennen ist. Nach der üblichen Prozedur der Kohlenstoffabreinigung, wurde derselbe Versuch noch einmal durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass sich die Performance des Katalysators verbesserte. Nun konnte für einen Zeitraum von ca. 30 Minuten eine Produktgas-zusammensetzung detektiert werden, die in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes lag, bevor die katalytische Aktivität erneut abnahm (siehe Abbildung 3-21).

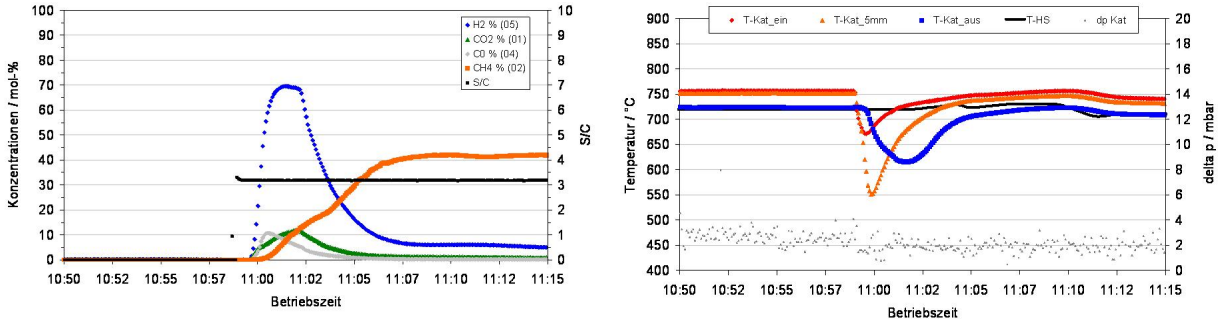


Abbildung 3-20: Konzentrations- und Temperaturverlauf im Referenzpunkt für Katalysatorcharge 4, Versuch 1

Nach einem dritten Versuch lieferte der Katalysator für ca. 3 h eine Produktgaszusammensetzung, die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprach. Auch hier war der Beginn einer Degradation des Katalysators anhand der Verschiebung des Temperaturprofils über der Katalysatorlänge zu erkennen (siehe Abbildung 3-22). Auch bei diesen Versuchen konnte keine Kohlenstoffabscheidung festgestellt werden. Vielmehr benötigte der Katalysator eine Einfahr- bzw. Aktivierungsphase. Fehler im Teststandsaufbau konnten durch systematische Analyse ausgeschlossen werden.

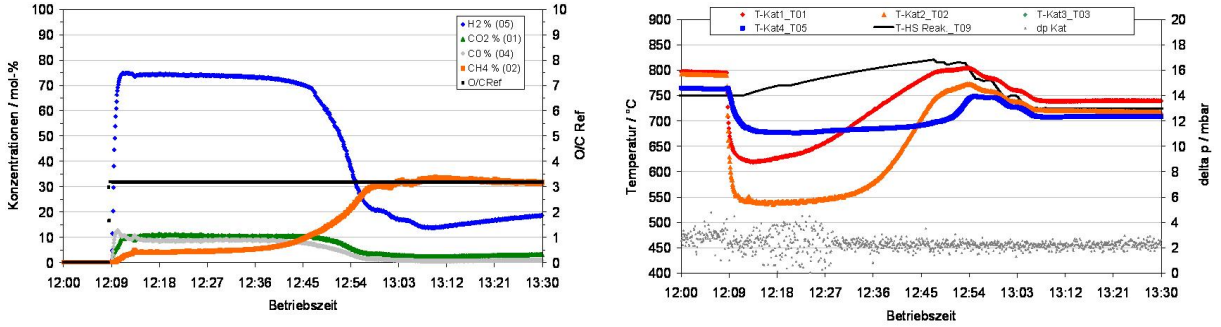


Abbildung 3-21: Konzentrations- und Temperaturverlauf im Referenzpunkt für Katalysatorcharge 4, Versuch 2

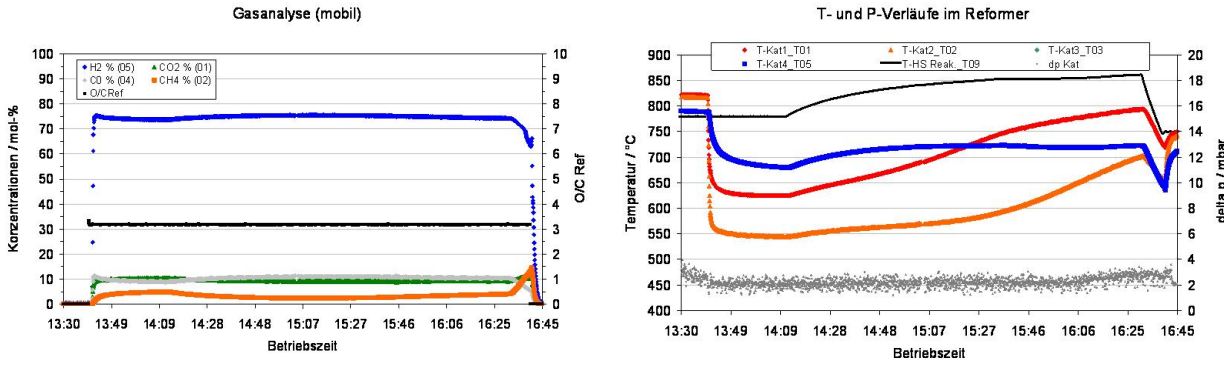


Abbildung 3-22: Konzentrations- und Temperaturverlauf im Referenzpunkt für Katalysatorcharge 4, Versuch 3

Anschließend wurden Dauerversuche mit dieser Katalysatorprobe bei einer mittleren CH_4-Konzentration von x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und einer Raumgeschwindigkeit GHSV = 10.000 h^{-1} für drei unterschiedliche O/C_{Ref} = 2,1; 2,3; 2,5 durchgeführt und eine Bewertung der Degradation des Katalysators anhand der Wanderung des Temperaturprofils durch den Katalysator und den Vergleich der Produktgaskonzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht vorgenommen.

Abbildung 3-23 zeigt das Temperaturprofil über der Katalysatorlänge im Abstand von drei Stunden für einen 21 h Dauerversuch. Mit zunehmender Versuchsdauer ist eine deutliche Verschiebung im Temperaturprofil durch ein Ansteigen des Temperaturminimums von 550 °C (Stunde 0) auf 680 °C (Stunde 21) bei gleichzeitig relativ konstanter Austrittstemperatur zu erkennen - der Katalysator degradiert also. Ebenso ist eine Degradation des Katalysators bei den Versuchen mit O/C_{Ref} = 2,3 und O/C_{Ref} = 2,1 in Abbildung 3-24 zu sehen.

In der Reihenfolge, in der die Diagramme dargestellt sind, wurden auch die Versuche durchgeführt (beginnend mit O/C_{Ref} = 2,5 und endend mit O/C_{Ref} = 2,1).

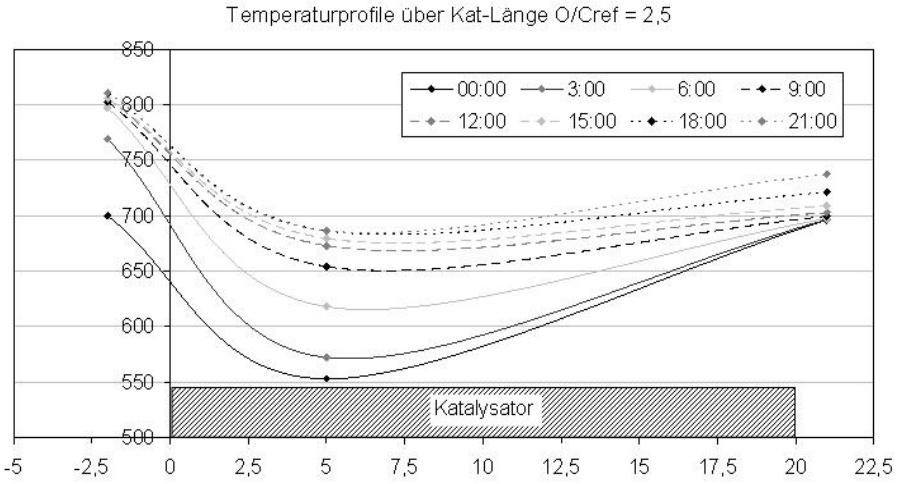


Abbildung 3-23: Temperaturprofil des Dauerversuchs mit x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} für O/C_{Ref} = 2,5

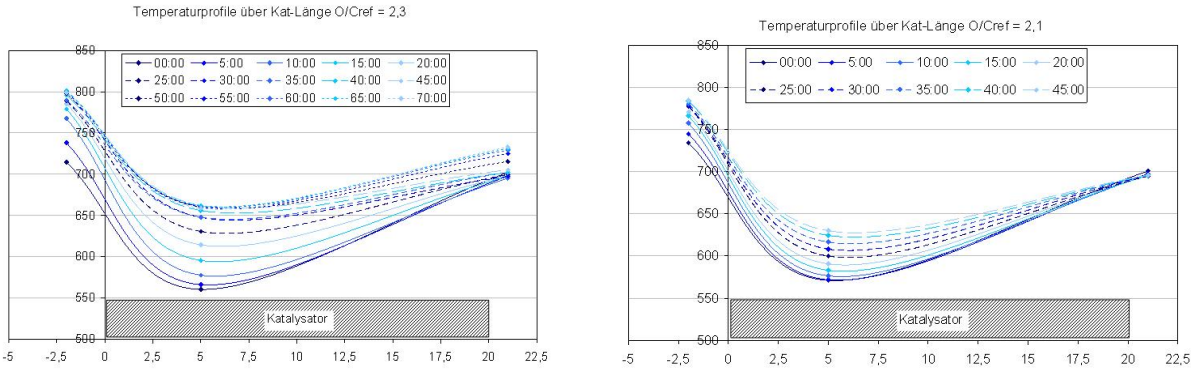


Abbildung 3-24: Temperaturprofil der Dauerversuche mit x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} für O/C_{Ref} = 2,3 (links) und O/C_{Ref} = 2,1 (rechts)

Eine Bewertung der Produktgaskonzentrationen wurde anhand der CH_4-Konzentration im Vergleich mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration sowie anhand des C-Verhältnisses sowohl für die Dauer- als auch für die Referenzversuche vorgenommen. Das C-Verhältnis ist definiert als das Verhältnis von abgelagertem zu zugeführtem Kohlenstoff. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-25 dargestellt und zeigen, dass die CH_4-Konzentration bei allen Messungen nicht der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration entsprach sondern immer deutlich zu hoch war. Des Weiteren wurde eine kontinuierliche Verschlechterung der Referenzmessung (Abbildung 3-25 rechts) festgestellt, so dass von einer irreversiblen Degradation des Katalysators ausgegangen werden musste, deren Ursache nicht abschließend geklärt werden konnte.

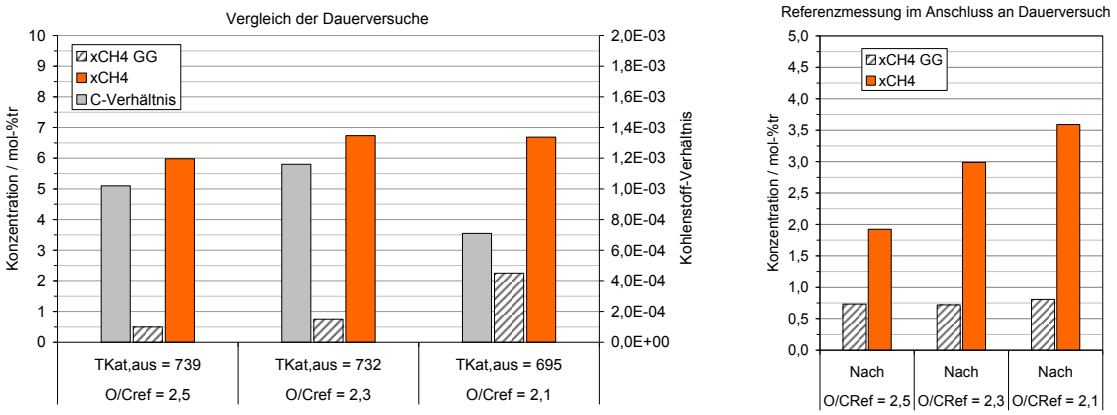


Abbildung 3-25: Vergleich der CH_4-Konzentration mit dem thermodynamischen Gleichgewicht für Versuche mit x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} und Referenzversuche

Nach diesen Versuchen wurde ein weiterer Katalysator der vierten Charge vermessen. Dazu wurde am Teststand der keramische Reaktor durch einen metallischen Reaktor ausgetauscht, um einen besseren Wärmeübergang zu erzielen und den späteren konzentrischen Ringspaltreaktor mit metallischer Matrix besser abbilden zu können. Mit diesem Aufbau wurden ebenfalls Dauerversuche bei einer mittleren Methankonzentration von x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und einer GHSV = 10.000 h^{-1} für drei unterschiedliche O/C_{Ref} = 2,1; 2,3; 2,5 durchgeführt. Die resultierenden Temperaturprofile sind in Abbildung 3-26, Abbildung 3-27 und Abbildung 3-28 dargestellt.

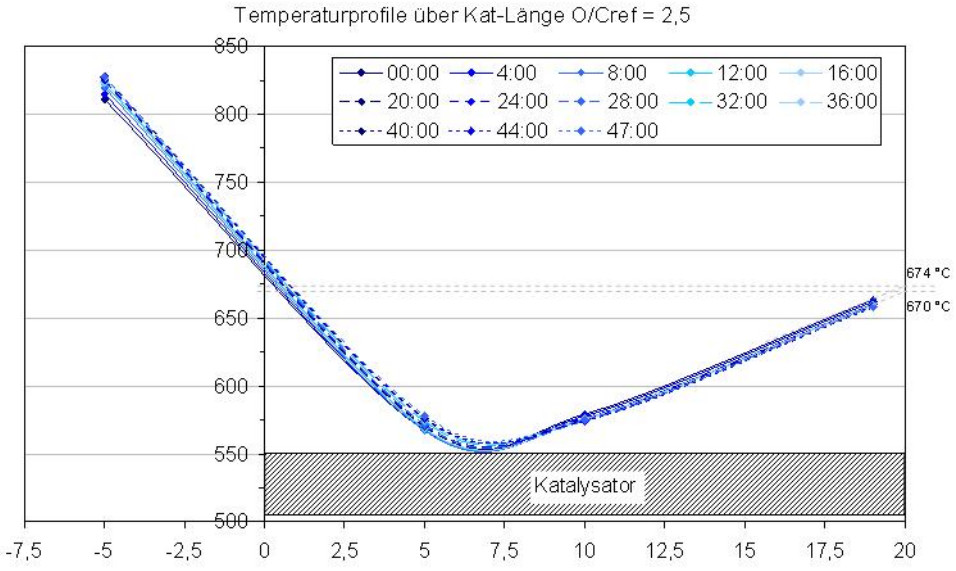


Abbildung 3-26: Temperaturprofil des Dauerversuchs mit x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} für O/C_{Ref} = 2,5 mit metallischem Reaktor

Es zeigte sich ein relativ stabiles Temperaturprofil bei allen Messungen, so dass lediglich eine minimale Wanderung der Temperaturfront durch den Katalysator angenommen werden kann. Der Vergleich der CH_4-Konzentration mit dem berechneten Wert entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht, dargestellt in Abbildung 3-29, zeigt, dass der CH_4-Umsatz am thermodynamischen Gleichgewicht ist. Ebenso ist eine deutliche Abnahme der Kohlenstoffabscheidung im Vergleich von Abbildung 3-25 und Abbildung 3-29 festzustellen.

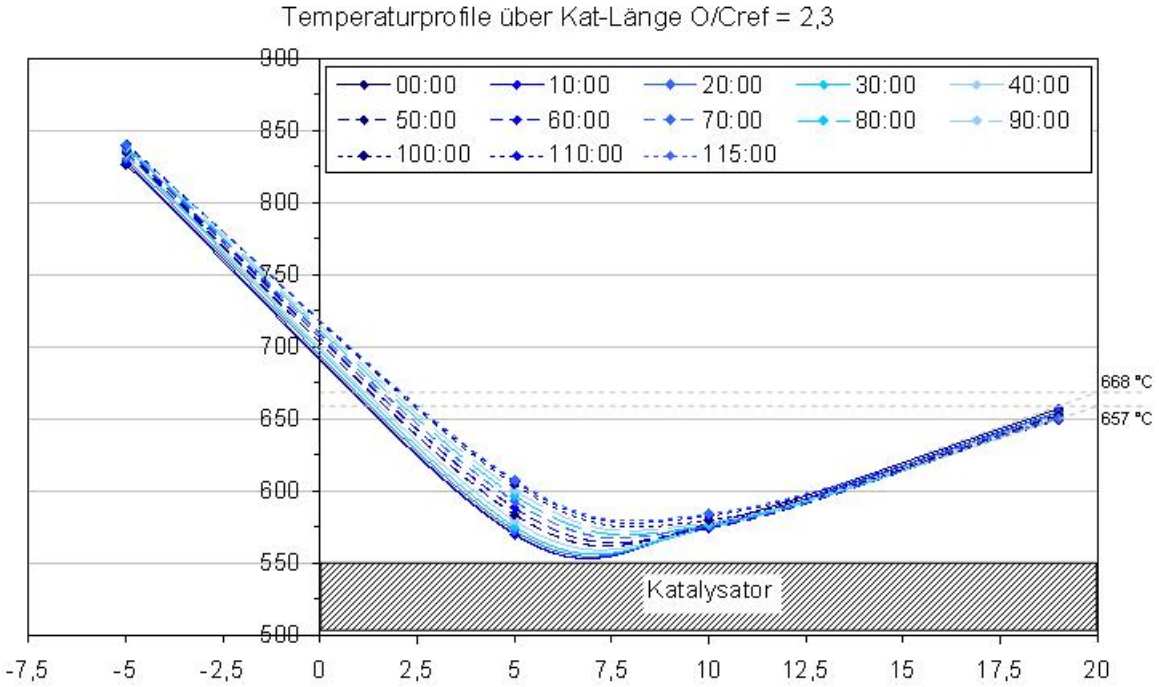


Abbildung 3-27: Temperaturprofil des Dauerversuchs mit x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} für O/C_{Ref} = 2 mit metallischem Reaktor

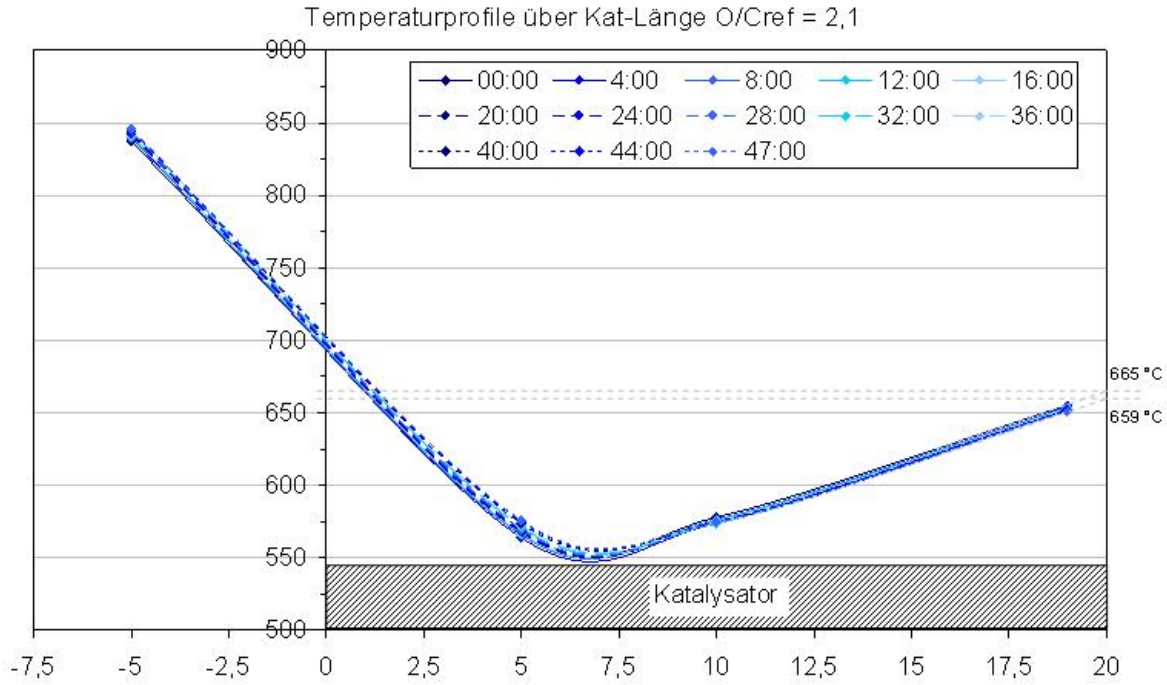


Abbildung 3-28: Temperaturprofil des Dauerversuchs mit x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} für O/C_{Ref} = 2,1 mit metallischem Reaktor

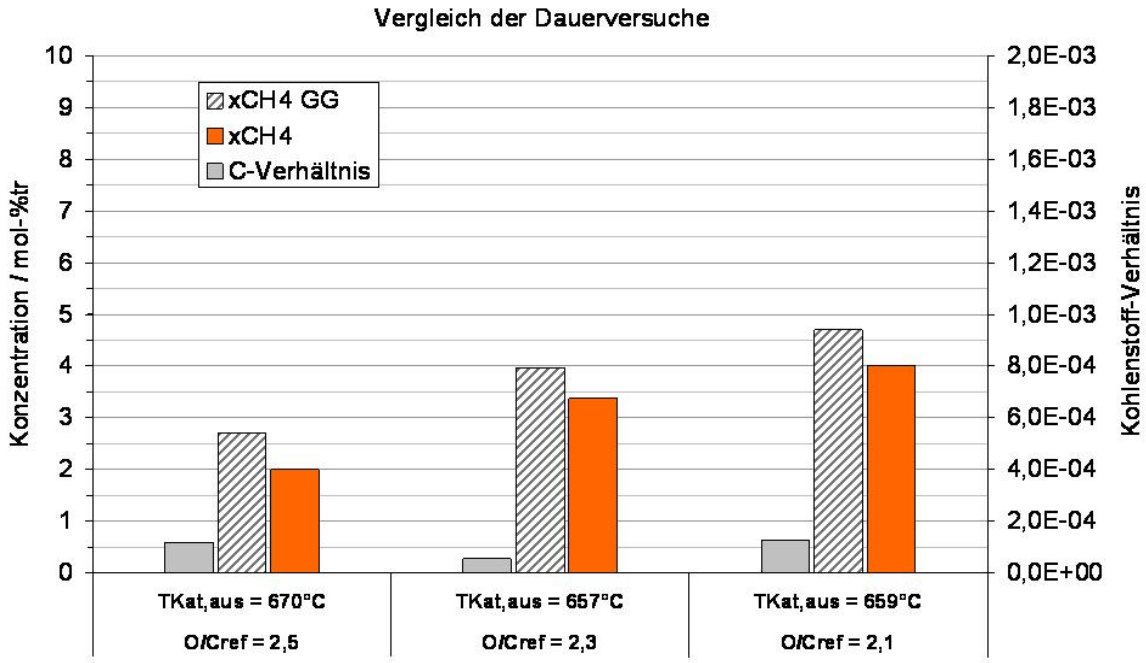


Abbildung 3-29: Vergleich der Methankonzentration mit dem thermodynamischen Gleichgewicht für Versuche mit x_{CH4} = 65 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} mit metallischem Reaktor

Abschließend wurde der Katalysator noch bei unterschiedlichen mittleren CH_4-Konzentrationen x_{CH4} = 38 % und 65 %, einer GHSV = 10.000 h^{-1} und für unterschiedliche O/C_{Ref} = 2,0 und 2,5 in Dauerversuchen von mindestens 24 h charakterisiert. Es konnte keine Verschiebung mehr im Temperaturprofil und somit keine Degradation festgestellt werden. Exemplarisch sei dafür das Temperaturprofil aus dem 24 h Versuch mit x_{CH4} = 38 %, GHSV = 10.000 h^{-1} und für O/C_{Ref} = 2,0 in Abbildung 3-30 aufgeführt. Die während der Dauerversuche gemessenen Produktgaskonzentrationen korrelierten sehr gut mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen (siehe Abbildung 3-31).

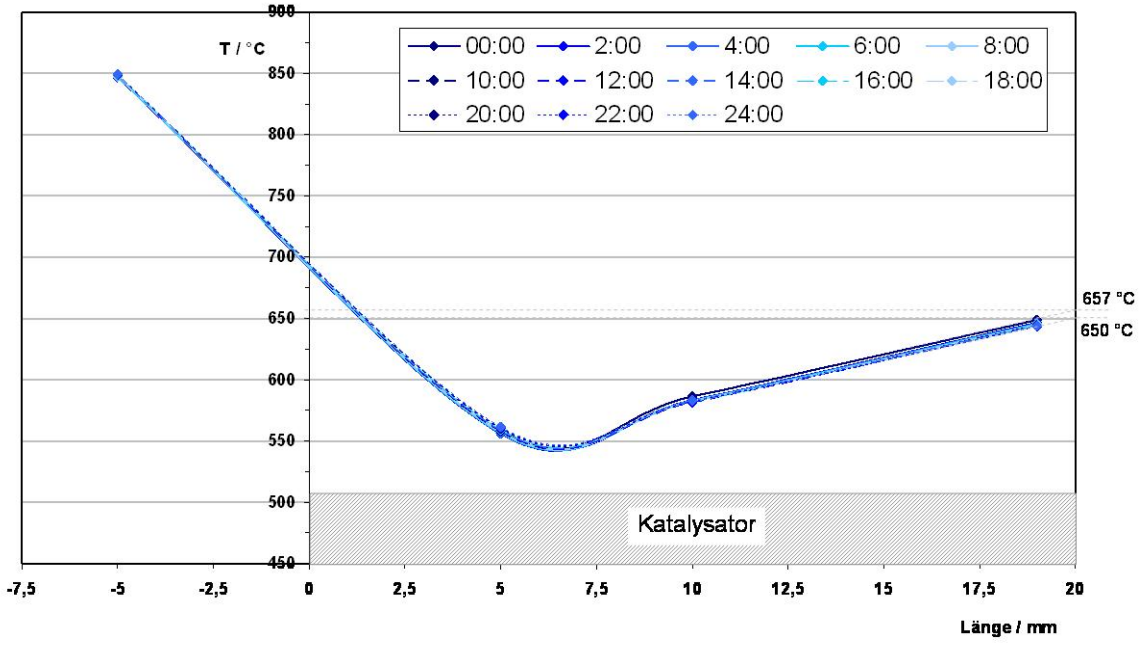


Abbildung 3-30: Temperaturprofil des Dauerversuchs mit x_{CH4} = 38 %, $T_{Ref,aus}$ = 700 °C und GHSV = 10.000 h^{-1} für O/C_{Ref} = 2,0 mit metallischem Reaktor

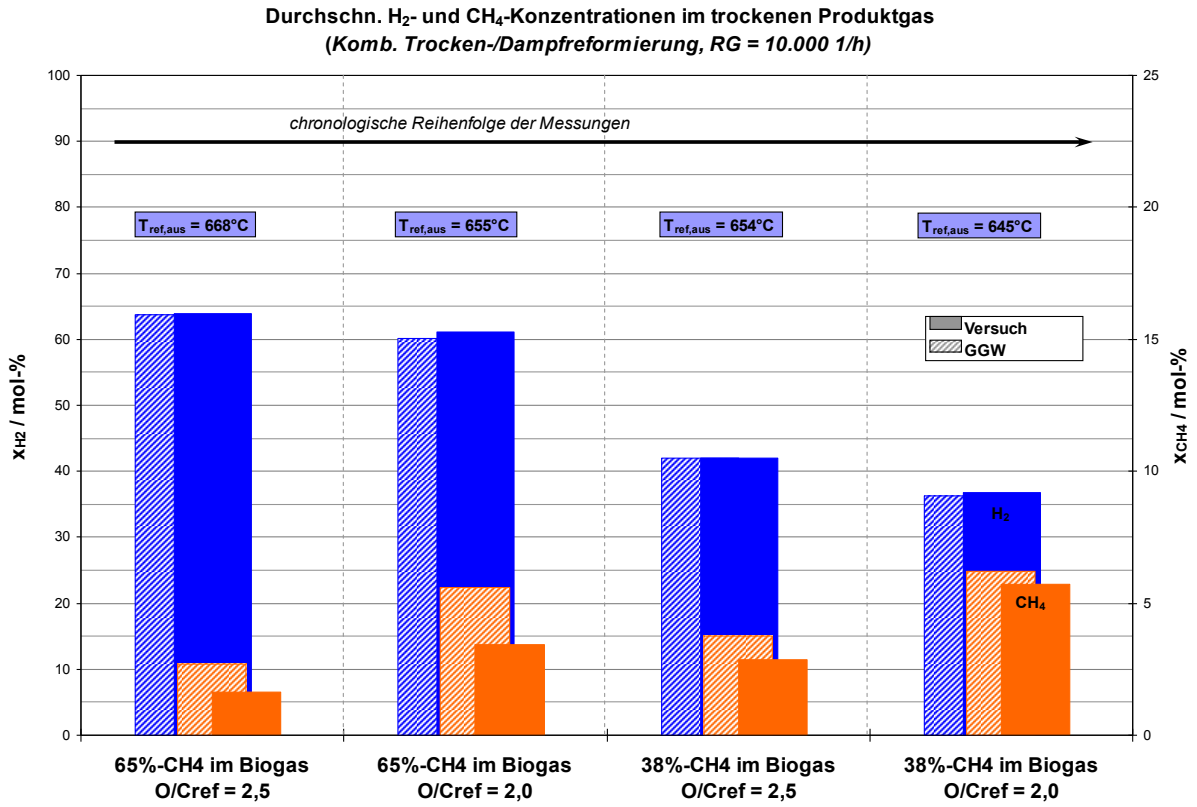


Abbildung 3-31: Vergleich der Wasserstoff- und Methankonzentration mit dem thermodynamischen Gleichgewicht für Versuche mit $T_{Ref,aus}$ = 650 °C, GHSV = 10.000 h^{-1} mit metallischem Reaktor

Fazit:

In den Screeningtests erreichte der ausgewählte Katalysator für die kombinierte Reformierung von Biogas für das gesamte untersuchte Betriebskennfeld mit:

- unterschiedlichen Biogaszusammensetzungen,
- unterschiedlichen O/C_{Ref}-Verhältnissen,
- Katalysatoraustrittstemperatur von 650 °C und
- GHSV = 10.000 h^{-1}

das thermodynamische Gleichgewicht. Auf Basis der dargestellten Ergebnisse wurde mit diesem Katalysator die Auslegung des Reformermoduls durchgeführt.

3.3 Arbeitspaket 3: Betriebsverhalten SOFC und Optimierung der Stromausbeute

3.3.1 Test des MK200 SOFC-Stacks mit simuliertem Biogasreformat

Ausgehend von der während der Kampagne 2009/2010 ermittelten Biogaszusammensetzung (s. Kapitel 3.1.3) wurden am ZBT die entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht zu erwartenden Reformatzusammensetzungen (s. Kapitel 3.4) berechnet. Anhand dieser Gleichgewichtszusammensetzungen wurde dann das Kennfeld eines MK200-Stacks für den Reformatbetrieb experimentell ermittelt und so die mit dieser Stacktechnologie erzielbaren Brennstoffnutzungsgrade und elektrischen Leistungen bestimmt. Es wurden folgende Parameter untersucht:

- CH_4-Gehalt im Biogas: 55, 65 und 80 Vol.-%

- O/C_{Ref}: 2, 2,25 und 2,5
- Reformeraustrittstemperatur: 700 °C

Die chemische Eingangsleistung, Volumenströme und elektrische Leistung können für den späteren Systembetrieb mit dem ISM, das zwei MK200 Stacks enthält, durch Verdopplung des Wertes für den Einzelstack bestimmt werden.

Ausgehend von einer Zielleistung $P_{el} \geq 500$ W (pro Stack) ergab sich aus der stationären Fließbildsimulation und bei Verwendung im Vorfeld abgeschätzter Stack-Kennwerte ein erforderlicher Biogaseintrag von 2,85 l_N/min, entsprechend einer chemischen Leistung von 1,1 kW im Referenzfall (x_{CH4} = 0,65). Tabelle 3-7 zeigt die für unterschiedliche CH_4-Gehalte und O/C_{Ref}-Verhältnisse berechnete Reformatzusammensetzung im Gleichgewicht bei einer Reformeraustrittstemperatur von 700 °C.

Tabelle 3-7: Reformatzusammensetzung für die Variation von CH_4-Gehalt und O/C_{Ref}-Verhältnis, $T_{ref,aus}$=700 °C

xCH4 [-]	O/C_{Ref} [-]	x_{H2O} [-]	x_{H2} [-]	x_{CO} [-]	x_{CO2} [-]	x_{CH4} [-]
0,55	2	0,127	0,494	0,257	0,101	0,020
0,65	2	0,142	0,539	0,214	0,086	0,020
0,8	2	0,156	0,585	0,171	0,070	0,018
0,55	2,25	0,152	0,492	0,233	0,109	0,015
0,65	2,25	0,167	0,532	0,194	0,093	0,015
0,8	2,25	0,182	0,573	0,156	0,075	0,013
0,55	2,5	0,175	0,487	0,211	0,115	0,012
0,65	2,5	0,191	0,523	0,177	0,098	0,011
0,8	2,5	0,208	0,560	0,142	0,080	0,010

Die für die Stackversuche einzustellenden Brenngasvolumenströme wurden ebenfalls anhand der Simulationen ermittelt. Zusätzlich wurden Stack-Messungen mit verringertem Durchsatz durchgeführt, so dass sich die in Tabelle 3-8 dargestellte Versuchmatrix ergab.

Tabelle 3-8: Betriebspunkte für die Stackcharakterisierung

Versuchs-Nr.	x_{CH4} -	O/C_{Ref}	V_{H2O} l_N/min	V_{H2} l_N/min	V_{CO} l_N/min	V_{CO2} l_N/min	V_{CH4} l_N/min	$V_{Brenngas}$ l_N/min	$P_{CH4,chem}$ W
8	**0,55**	**2**	**0,96**	**3,72**	**1,94**	**0,76**	**0,15**	**7,53**	**937,63**
8.1	0,55	2	0,86	3,35	1,74	0,68	0,14	6,78	843,86
8.2	0,55	2	0,78	3,01	1,57	0,61	0,12	6,10	759,48
8.3	0,55	2	0,70	2,71	1,41	0,55	0,11	5,49	683,53
23	**0,65**	**2**	**1,26**	**4,80**	**1,91**	**0,76**	**0,17**	**8,91**	**1108,10**
23.1	0,65	2	1,14	4,32	1,72	0,69	0,16	8,02	997,29
23.2	0,65	2	1,02	3,89	1,55	0,62	0,14	7,22	897,56
23.3	0,65	2	0,92	3,50	1,39	0,56	0,13	6,49	807,81
23.4	0,65	2	0,83	3,15	1,25	0,50	0,11	5,84	727,03
38	**0,8**	**2**	**1,71**	**6,43**	**1,88**	**0,76**	**0,20**	**10,99**	**1363,82**
38.2	0,8	2	1,39	5,21	1,53	0,62	0,16	8,90	1104,69
38.4	0,8	2	1,13	4,22	1,24	0,50	0,13	7,21	894,80
38.6	0,8	2	0,91	3,42	1,00	0,41	0,11	5,84	724,79
11	**0,55**	**2,25**	**1,21**	**3,93**	**1,86**	**0,87**	**0,12**	**7,98**	**937,63**
11.1	0,55	2,25	1,09	3,53	1,67	0,78	0,11	7,18	843,86
11.2	0,55	2,25	0,98	3,18	1,50	0,70	0,10	6,47	759,48
11.3	0,55	2,25	0,88	2,86	1,35	0,63	0,09	5,82	683,53
11.4	0,55	2,25	0,79	2,58	1,22	0,57	0,08	5,24	615,18
26	**0,65**	**2,25**	**1,58**	**5,02**	**1,84**	**0,88**	**0,14**	**9,45**	**1108,10**
26.1	0,65	2,25	1,42	4,52	1,65	0,79	0,12	8,50	997,29
26.2	0,65	2,25	1,28	4,07	1,49	0,71	0,11	7,65	897,56
26.3	0,65	2,25	1,15	3,66	1,34	0,64	0,10	6,89	807,81

26.4	0,65	2,25	1,03	3,29	1,20	0,57	0,09	6,20	727,03
26.5	0,65	2,25	0,93	2,97	1,08	0,52	0,08	5,58	654,32
41	**0,8**	**2,25**	**2,13**	**6,68**	**1,82**	**0,88**	**0,16**	**11,65**	**1363,82**
41.2	0,8	2,25	1,72	5,41	1,47	0,71	0,13	9,44	1104,69
41.4	0,8	2,25	1,39	4,38	1,19	0,58	0,10	7,64	894,80
41.6	0,8	2,25	1,13	3,55	0,96	0,47	0,08	6,19	724,79
14	**0,55**	**2,5**	**1,47**	**4,10**	**1,78**	**0,97**	**0,10**	**8,42**	**937,63**
14.1	0,55	2,5	1,33	3,69	1,60	0,88	0,09	7,58	843,86
14.2	0,55	2,5	1,19	3,32	1,44	0,79	0,08	6,82	759,48
14.3	0,55	2,5	1,07	2,99	1,30	0,71	0,07	6,14	683,53
14.4	0,55	2,5	0,97	2,69	1,17	0,64	0,06	5,53	615,18
29	**0,65**	**2,5**	**1,91**	**5,21**	**1,76**	**0,98**	**0,11**	**9,96**	**1108,10**
29.2	0,65	2,5	1,54	4,22	1,43	0,79	0,09	8,07	997,29
29.3	0,65	2,5	1,39	3,80	1,28	0,71	0,08	7,26	807,81
29.5	0,65	2,5	1,13	3,08	1,04	0,58	0,06	5,88	654,32
44	**0,8**	**2,5**	**2,56**	**6,88**	**1,74**	**0,98**	**0,12**	**12,29**	**1363,82**
44.2	0,8	2,5	2,07	5,58	1,41	0,80	0,10	9,95	1227,44
44.4	0,8	2,5	1,68	4,52	1,14	0,65	0,08	8,06	894,80
44.6	0,8	2,5	1,36	3,66	0,93	0,52	0,06	6,53	724,79

Zu Beginn jedes Versuchstages wurde ein von Staxera definierter Referenzpunkt (10 l_N/min Brenngas, 40 Vol.-% H_2, 60 Vol.-% N_2, 10 A) angefahren, um anhand eines vergleichbaren Betriebspunktes des Stacks Degadationseffekte frühzeitig zu erkennen. Die Ergebnisse dieser Referenzmessungen sind in Abbildung 3-32 dargestellt.

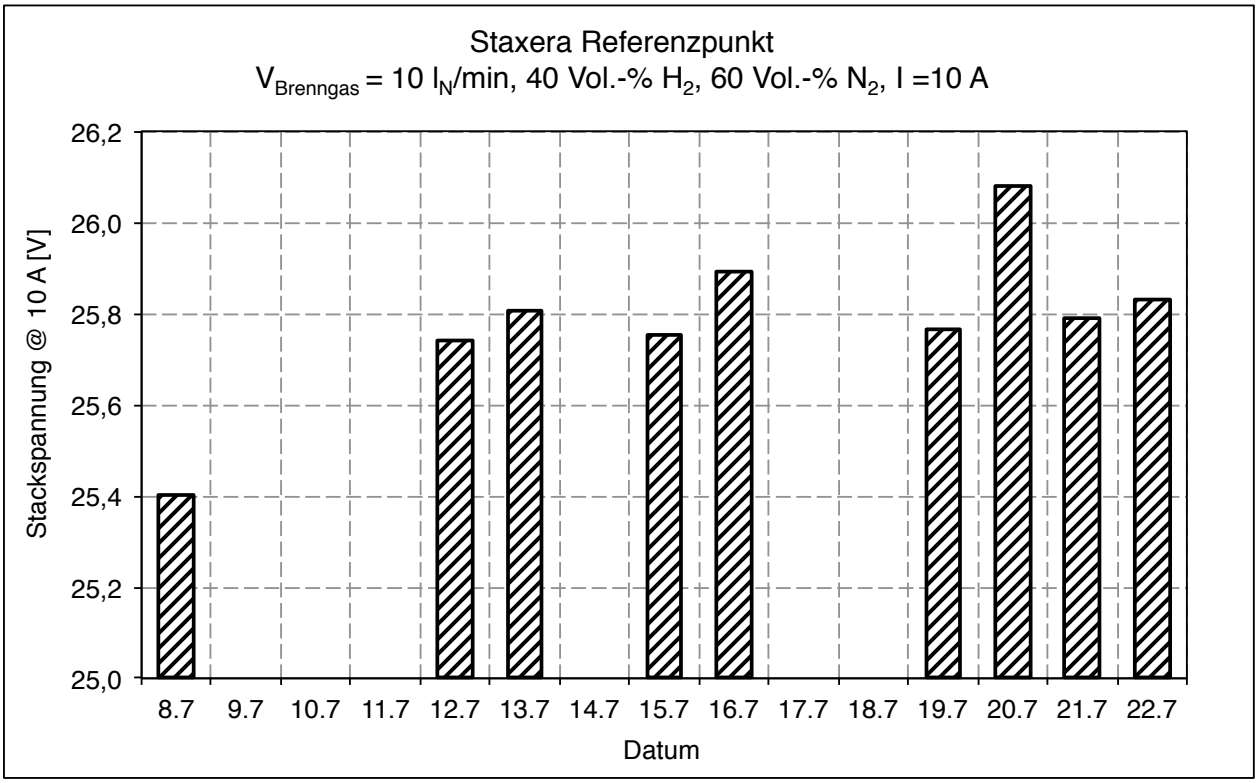


Abbildung 3-32: Staxera Referenzpunkte mit MK200 Stack zur Degradationsabschätzung

Die Spannung im Referenzpunkt lag zwischen 25,4 V bei Inbetriebnahme am 08.07.2010 und 26,1 V (20.07.2010). Die gemessenen Abweichungen sind auf geringfügige Abweichungen bei den Betriebsbedingungen zurückzuführen. Es trat offensichtlich keine nennenswerte Degradation während des Versuchszeitraumes auf.

Zur Gewährleistung einer möglichst hohen Vergleichbarkeit der Messungen wurde die Stack-Kerntemperatur durch Anpassung des Kathodenluftdurchsatzes zwischen 40 und 80 l_N/min auf ca. 855 °C gehalten. Für den Betrieb des Stacks in Gegenstromkonfiguration bedeutet dies eine Ofentemperatur von 820 °C, um auch unter Volllast die Kerntemperatur einzuhalten.

Nachfolgend sind die erreichte maximale Leistung und die maximale Brenngasausnutzung FU für unterschiedliche Versuchspunkte über der chemischen Energie des dem Reformer zugeführten Biogases dargestellt (siehe Abbildung 3-33). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Versuchspunkte für ein O/C_{Ref}-Verhältnis von 2,25 (Versuchspunkte 11.x, 26.x, 41.x, siehe Tabelle 3-8) nicht im Diagramm dargestellt.

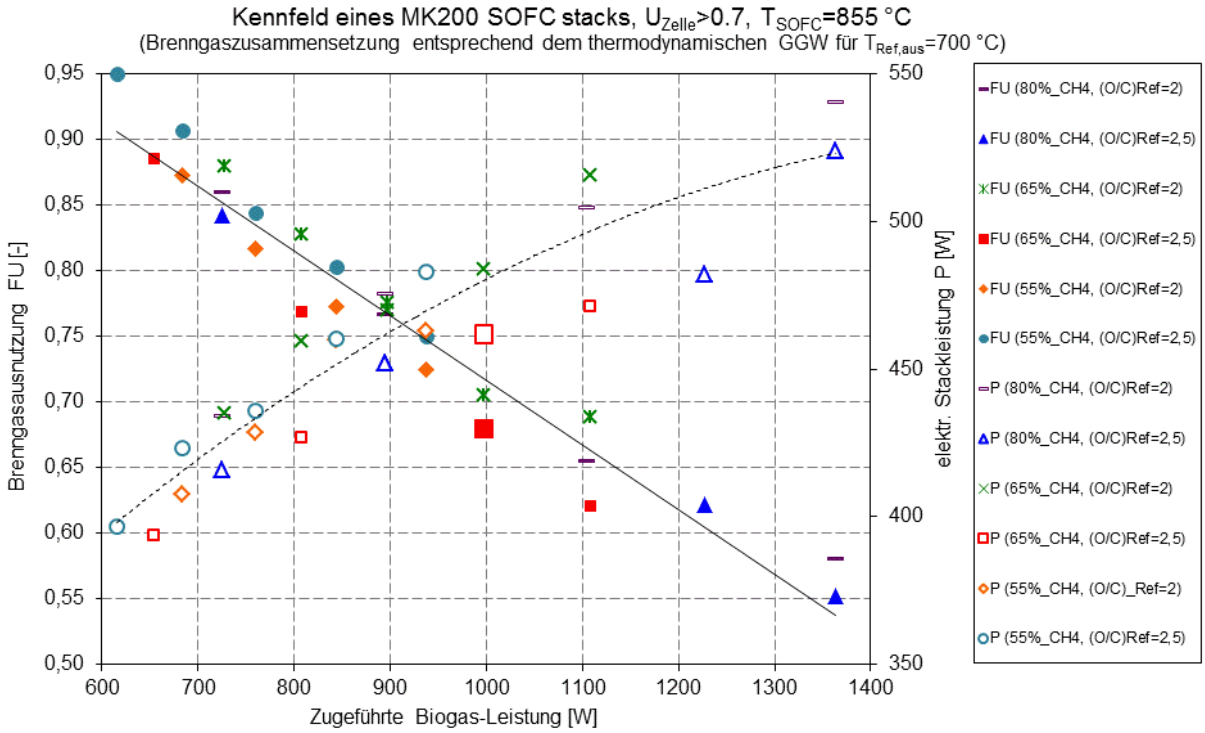


Abbildung 3-33: Stackkennwerte für simuliertes Reformat ($T_{Ref,aus}$=700°C) mit CH_4-Gehalten im Biogas zwischen 55 und 80 Vol.-%, O/C_{Ref}-Verhältnisse 2 und 2,5

Ein MK200-Stack liefert je nach gewähltem Betriebspunkt elektrische Leistungen zwischen 390 und 540 W, die Brennstoffnutzungsgrade liegen zwischen 0,55 und 0,95, wobei sich elektrische Leistung und Brennstoffnutzung mit zunehmender Biogasleistung gegenläufig verhalten. Der Einfluss des O/C_{Ref}-Verhältnisses ist abhängig von dem CH_4-Gehalt im Biogas. Für geringe CH_4-Anteile führen höhere O/C_{Ref}-Werte zu höheren Leistungen und Nutzungsgraden, bei hohen CH_4-Anteilen ist das umgekehrte Verhalten zu beobachten.

Ein Betrieb des Stacks bei maximaler Leistung ist aus Systemsicht nicht vorteilhaft, da in diesem Fall geringe Brennstoffnutzungsgrade für die SOFC resultieren, mit negativen Auswirkungen auf den Systemwirkungsgrad. Hohe Brennstoffnutzungsgrade dagegen ermöglichen einen hohen elektrischen Wirkungsgrad bedingen aber vergleichsweise geringe elektrische Leistungen. Für die Erzeugung einer vorgegebenen Zielleistung sind somit größere Stacks erforderlich, die ihrerseits mit höheren Kosten verbunden sind. Aus Betreibersicht ist hier für den jeweiligen Anwendungsfall ein Optimum zwischen Stackkosten und Betriebsergebnis zu ermitteln.

Für eine Brenngasausnutzung von 75 % wurden von Staxera U/I-Kennlinien für den Mk200-Stack bei unterschiedlichen Betriebspunkten simuliert. Diese Berechnungen sind in Abbildung 3-34 im Vergleich zu den gemessenen Stackleistungen dargestellt. Dabei wurden nur solche Betriebspunkte berücksichtigt, bei denen die Brenngasausnutzung ebenfalls näherungsweise 75 % betrug[4].

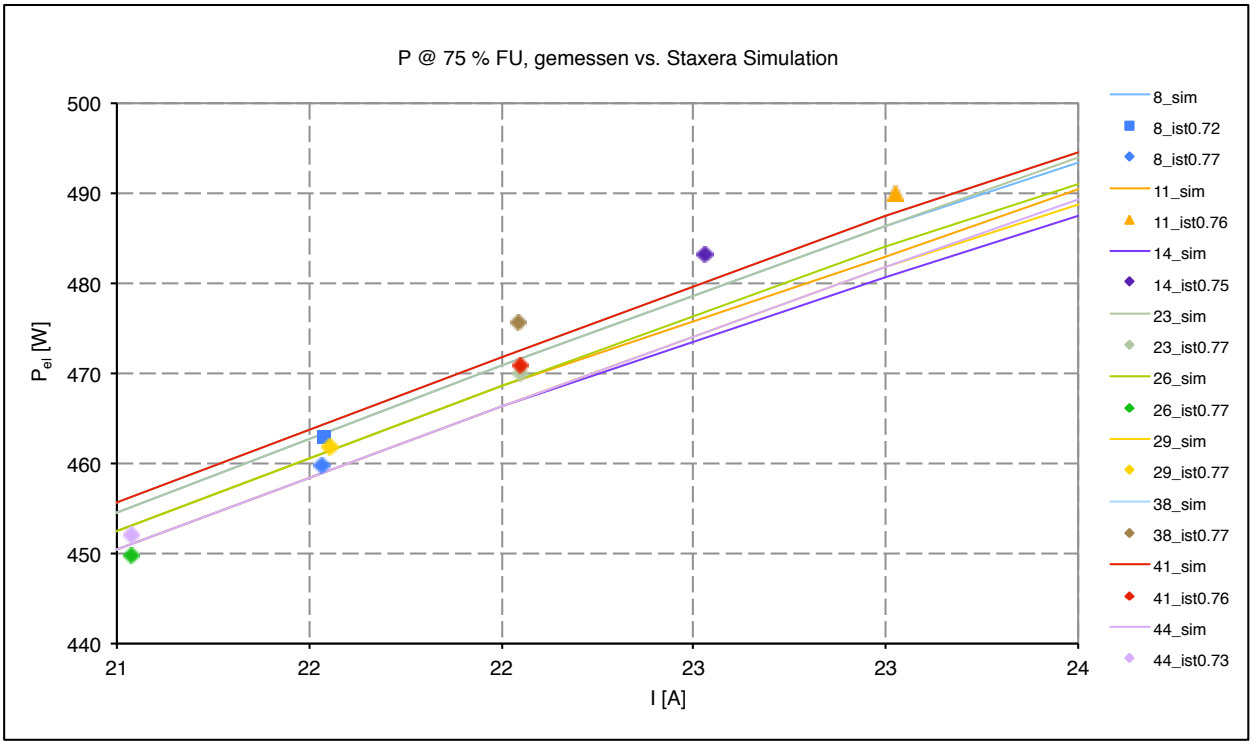


Abbildung 3-34: Vergleich zwischen Staxera Simulation und CUTEC Messwerten für unterschiedliche Brenngasmischungen

Die Abweichung der experimentell ermittelten Leistungswerte zur Simulation beträgt ca. 5 %. Die Voraussage der Stackleistung durch die Simulation von Staxera konnte hiermit für das verwendete Biogasreformat bestätigt werden.

3.3.2 Langzeitversuch

Ergänzend zu der Bestimmung des Stackkennfeldes wurde ein Dauerversuch von 1.400 Stunden mit einem simulierten Biogasreformat entsprechend Versuchspunkt 29 (siehe Tabelle 3-8) mit folgender Zusammensetzung durchgeführt:

- $V_{Brenngas}$: 9,97 l_N/min
- x_{H2}: 0,523 → V_{H2}: 5,21 l_N/min
- x_{CO}: 0,177 → V_{CO}: 1,76 l_N/min
- x_{CH4}: 0,011 → V_{CH4}: 0,11 l_N/min
- x_{H2O}: 0,192 → V_{H2O}: 1,91 l_N/min
- x_{CO2}: 0,098 → V_{CO2}: 0,98 l_N/min

Es wurde ein Strom von 20 A an der Last eingestellt. Dies entspricht zwar nicht dem Volllastbetrieb, war aber notwendig, um während des Langzeitversuches die Gas-

[4] Anmerkung: Die nachgestellte Zahl in der Diagrammlegende beziffert die experimentelle Brenngasausnutzung, z.B.: *8_ist0.72*: Betriebspunkt 8 bei FU=0,72

zusammensetzung am Anodeneingang mittels Gasanalytik messen zu können, ohne die Grenz-Stackspannung von 21 V zu unterschreiten. Da die Gasanalytik einen Teilvolumenstrom (ca. 0,5 bis 1 l_N/min) von dem Brenngas abzieht, gelangt während der Analysephase weniger Brenngas auf die Anode, wodurch die Stackspannung während des Analytik-Messzyklus absinkt. Der Verlauf der elektrischen Leistung über den gesamten Versuchszeitraum ist in Abbildung 3-35 dargestellt.

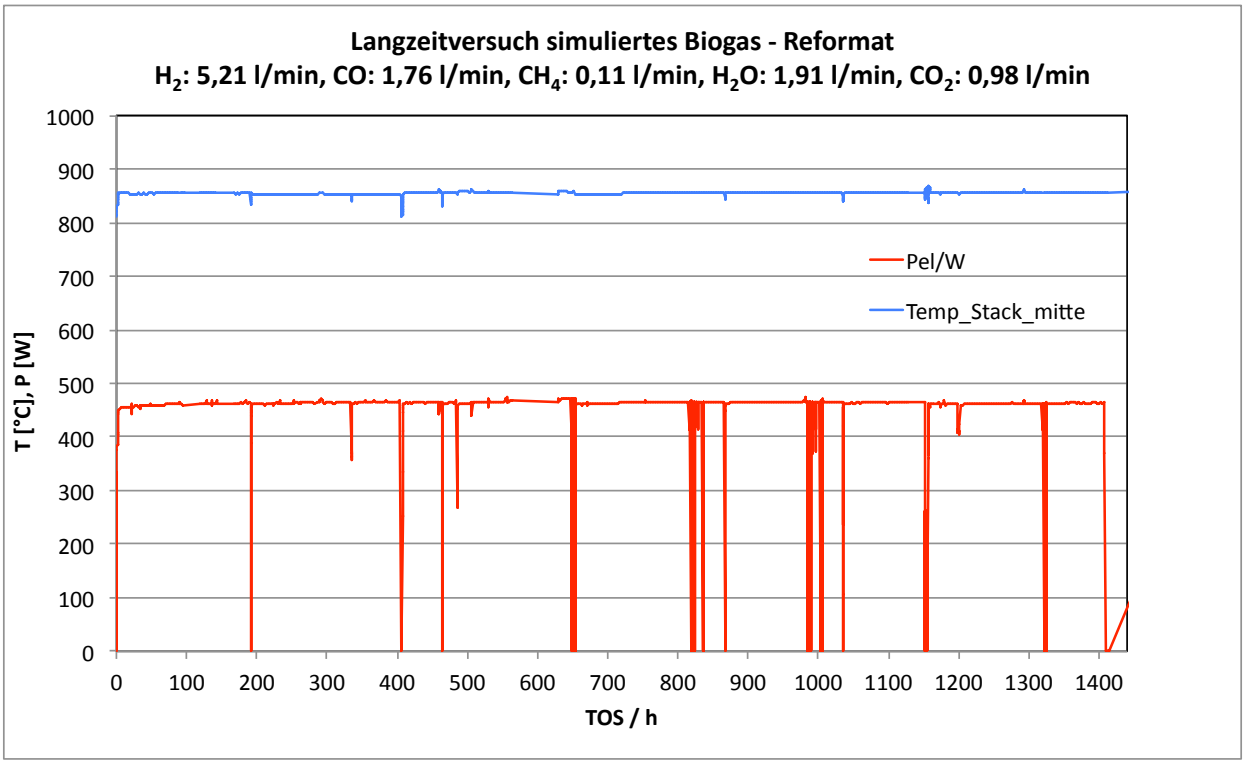


Abbildung 3-35: Verlauf von Stacktemperatur und -leistung während des Langzeitversuches, I = 20 A, Ofentemperatur 810 °C

Insgesamt wurde der Stack über eine Dauer von ca. 1.400 h stabil betrieben. Während dieser Zeit konnte keine Degradation festgestellt werden. Auf Basis dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass der MK200-Stack ein Brenngas, wie es aus der kombinierten Trocken- und Dampfreformierung von CH_4 resultiert, problemlos verstromt und sich somit gut für das hier vorgesehene Systemkonzept eignet.

Die im Diagramm erkennbaren Lastabwürfe sind durch Störungen in der Prüfstandsperipherie wie Druckstöße beim Gasbündelwechsel, Neustart des Steuerungsrechners, Ausfall der Wasserversorgung und Ausfall von Zellspannungsmessungen verursacht. Solche Fehlerzustände lösen im SPS-System einen Fehlerstatus und nachfolgend einen Lastabwurf und zum Teil zusätzlich eine Formiergasspülung aus. Der ursprüngliche Betriebspunkt wurde nach Behebung der Störung sofort wieder angefahren. Lediglich der Ausfall der Wasserdosierung in der Zeit vom 19.09.2010 bis 22.09.2010 bedurfte einer längeren Reparatur, während der der Stack mit Wasserstoff betrieben wurde. Die Strombelastung lag dabei weiterhin bei 20 A.

Nach ca. 1.000 h Dauerlauf wurde erneut der Staxera-Referenzpunkt angefahren. Es konnte keine nennenswerte Spannungsdegradation festgestellt werden (siehe Tabelle 3-9). Am 23.10.2010 musste der Prüfstand aufgrund eines länger andauernden Stromausfalles vollständig heruntergefahren werden. Die Kathodenluft wurde abgeschaltet, da keine Vorheizung möglich war. Der Stack wurde auf der

Anode mit ca. 7 l_N/min Stickstoff beaufschlagt, um eine Oxidation zu verhindern. Durch den Stromausfall kam es folglich zu einem vollständigen Thermozyklus. Bei der erneuten Inbetriebnahme am 27.10.2010 wurde im Staxera-Referenzpunkt eine Spannungsabnahme um ca. 8 % bezogen auf den Ursprungszustand (25,8 V) ermittelt. Die SOFC-Anode wurde daraufhin mit Wasserstoff beaufschlagt und über Nacht auf Temperatur gehalten. Bei erneutem Anfahren des Referenzpunktes am 02.11.2010 betrug die Stackspannung 24,7 V und lag damit wieder um 1 V höher als direkt nach dem Thermozyklus.

Abschließend wurde der Betriebspunkt 29 (Tabelle 3-9) erneut eingestellt. Die Spannungswerte vor dem Thermozyklus konnten aber nicht wieder erreicht werden. Der Spannungsverlust lag bei ca. 7 %.

Tabelle 3-9: Stackspannung im Staxera-Referenzpunkt

Datum	Bemerkung	U @10 A 10 l_N/min Brenngas, H_2:N_2=40:60
08.07.	Auslieferungszustand	25,4 V
22.07.	vor Dauerlauf	25,8 V
12.10.	nach 1.000 h Dauerlauf	25,4 V
27.10.	nach Thermozyklus	23,7 V
02.11.	nach Formiergasbetrieb	24,7 V

Nach Abschluss aller Voruntersuchungen wurde der Nennbetriebspunkt auf 5,09 l_N/min Biogas im Systembetrieb (entspricht 2,545 l_N/min pro MK200 Stack) angepasst. Für diesen Betriebspunkt wurde unter Verwendung der Ergebnisse der Stackcharakterisierung eine stationäre Fließbildsimulation vom ZBT durchgeführt, die folgende Ergebnisse für den Systembetrieb erwarten ließ:

- Festgelegter Nennbetriebspunkt:

5,09 l_N/min Biogas, x_{CH4} = 65 Vol.-%,O/C_{Ref} = 2,5

→ zuzuführende H_2O-Menge: 6,74 l_N/min

→ dem System zugeführte Biogasleistung: 1979 W

- Simulierte Systemperformance (Erwartungswerte):

P_{el} = 925 W

η_{el} = 0,47

Fazit:

- Elektrische Leistung und Brennstoffnutzungsgrad zeigen ein gegenläufiges Verhalten mit zunehmendem Biogasdurchsatz. Elektrische Leistungen zwischen 390 und 540 W und Brennstoffnutzungsgrade zwischen 0,55 und 0,95 wurden experimentell erreicht.
- Der MK200-Stack setzt Reformat aus der kombinierten Dampf- und Trockenreformierung von CH_4 dauerhaft ohne Degradation um.
- Niedrige O/C_{Ref}-Verhältnisse ergeben eine höhere Leistung und sind somit zu bevorzugen. Aufgrund der Kohlenstoffbildung im Reformer sind aber Werte von O/C_{Ref} > 2,3 erforderlich (lt. thermodynamischem Gleichgewicht).

- Das von Staxera simulierte Stackverhalten bildet die Realität sehr gut ab, die Leistung weicht lediglich um 5 % von den simulierten Werten ab.
- Ein Dauerbetrieb von 1400 h mit simuliertem Biogasreformat zeigte keine Degradation des Stacks.
- Der Nennbetriebspunkt (5,09 l_N/min Biogas, x_{CH4} = 0,65, O/C_{Ref} = 2,5) liefert laut Simulation im Systembetrieb 925 W, der elektrische Wirkungsgrad beträgt 47 %.

3.4 Arbeitspaket 4: Simulation Gesamtsystem

Für die Erarbeitung einer Messgrundlage für die Katalysatoruntersuchungen im Arbeitspaket 2 wurde eine erste Simulation des Reformers mit Aspen Plus® durchgeführt. Nachfolgend wurde ausgehend von den in den Arbeitspaketen 1 und 2 ermittelten Messwerten eine stationäre Simulation des Gesamtsystems wiederum mit Aspen Plus® entwickelt. Dabei sollten in Abhängigkeit von der aktuell vorliegenden Gaszusammensetzung optimierte Betriebspunkte für das Gesamtsystem eingestellt werden. Nach Abschluss der Einzelkomponententests wurde die Gesamtsystemsimulation weiter detailliert und mit den Betriebsdaten aus Arbeitspaket 6 abgeglichen. Grundlage für die Simulationen zum Gesamtsystem war das Schema der Systemverschaltung aus dem Projektantrag, dargestellt in Abbildung 3-36.

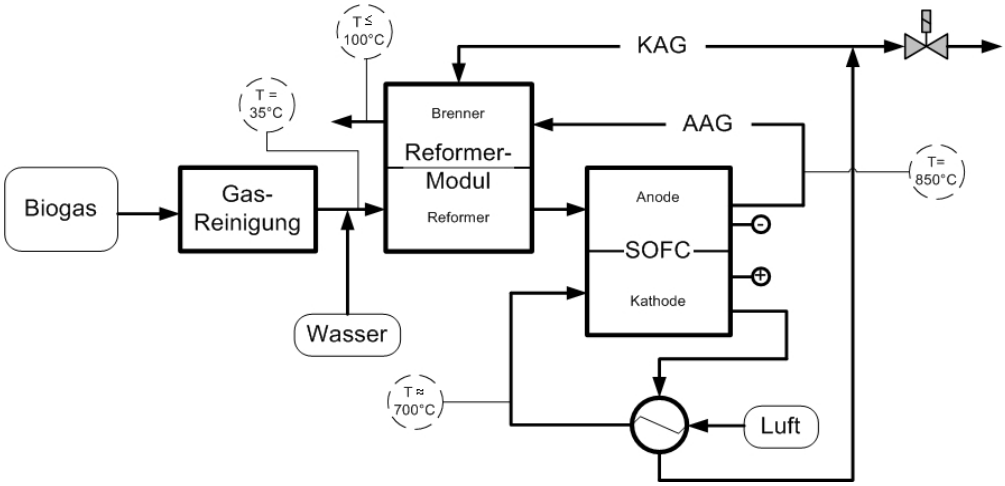


Abbildung 3-36: Schema der Systemverschaltung aus dem Projektantrag

3.4.1 Basissimulation für Katalysatortests

In Kapitel 3.2 wurde schon kurz auf die Basissimulation für die Katalysatortests eingegangen. Ausgehend von dem Fließschema in Abbildung 3-36 wurden in Abhängigkeit der Betriebsparameter des Reformerreaktors die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen inklusive der Kohlenstoffabscheidung bestimmt. Variiert wurden für die Basissimulation

- der CH_4-Anteil im Biogas mit 40 – 80 Vol.-%,
- die Reformeraustrittstemperatur von 100 – 1000 °C und
- das S/C von 0…5,0 bzw. daraus resultierend das O/C_{Ref} von 0…6,5.

Der Systemdruck wurde in allen Simulationen mit 1,01325 bar (Umgebungsdruck) konstant gehalten. Da zum Zeitpunkt der Basissimulation belastbare Messungen zur Zusammensetzung des Biogases der Biogasanlage der Nordzucker AG fehlten, wurde für die Basissimulation vereinfachend angenommen, dass Biogas nur aus den

Komponenten CH_4 und CO_2 besteht, so dass sechs unterschiedliche Biogaszusammensetzungen betrachtet wurden (siehe Tabelle 3-10). Für alle Simulationen wurde zunächst der CH_4-Molenstrom mit 1 kmol/h CH_4 konstant gehalten. Bei unterschiedlichen Biogaszusammensetzungen ergaben sich die CH_4 und CO_2-Molenströme für die Simulation entsprechend Tabelle 3-10.

Tabelle 3-10: Angenommene Biogaszusammensetzungen für die Basissimulation

Fall	CH_4 [%]	CH_4 [kmol/h]	CO_2 [%]	CO_2 [kmol/h]
1	80	1	20	0,25
2	70	1	30	0,428
3	**65**	**1**	**35**	**0,538**
4	60	1	40	0,667
5	50	1	50	1
6	40	1	60	1,5

Fall 3 (65/35, fett markiert) stellte zu diesem Zeitpunkt der Simulation die erwartete durchschnittliche Zusammensetzung des Biogases dar.

Für variierende S/C - Verhältnisse kann man den H_2O - Molenstrom nach

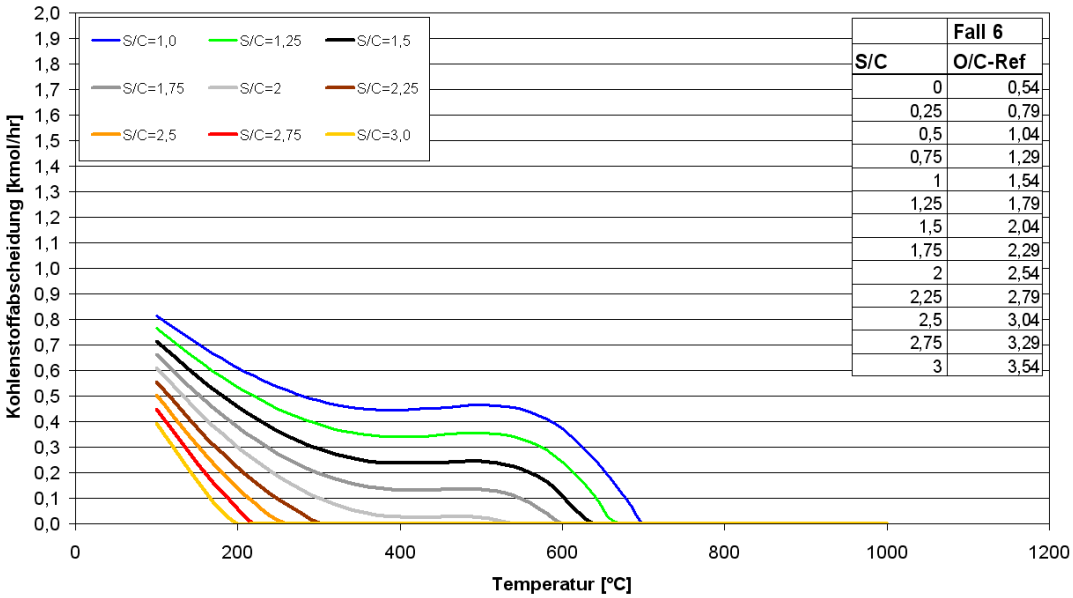
$$\dot{n}_{H_2O} = S/C * \dot{n}_{CH_4}$$ **Gleichung 6**

berechnen. Durch die Normierung des CH_4 - Molenstroms entspricht der zugeführte Molenstrom an H_2O somit immer exakt dem S/C-Verhältnis. Aus dem gewählten S/C-Verhältnis und der Biogaszusammensetzung folgt das O/C_{Ref} dann über Gleichung 7.

$$O/C_{\mathrm{Ref}} = \frac{\dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CH_4}} = S/C + \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CH_4}}$$ **Gleichung 7**

Abbildung 3-37 zeigt die Simulationsergebnisse für die Kohlenstoffabscheidung bei einer Biogaszusammensetzung von 65 % CH_4 und 35 % CO_2 im Temperaturbereich von 100 – 1000 °C und S/C-Verhältnissen von 0 bis 5,0 (Schrittweite 0,25). Es wird deutlich, dass ohne Wasserdosierung (S/C = 0) im gesamten Temperaturbereich mit Kohlenstoffabscheidung zu rechnen ist. Erst ab einem S/C von 1,75 ist oberhalb einer Reformierungstemperatur von 600 °C laut Simulation keine Kohlenstoffabscheidung zu erwarten. Anhand der Gegenüberstellung von S/C und O/C_{Ref} im rechten Teil von Abbildung 3-37 kann man ablesen, dass ein S/C = 1,75 einem O/C_{Ref} = 2,29 entspricht. Für typische Reformierungstemperaturen größer 600 °C, wie sie z.B. bei der Erdgasdampfreformierung angewendet werden, muss bei einer Biogaszusammensetzung nach Fall 3 also mindestens ein O/C_{Ref} von 2,29 eingehalten werden.

Anhand der Auswertung der Basissimulation konnte eine Grenzfläche der Kohlenstoffabscheidung ermittelt werden, aus der für alle Biogaszusammensetzungen und Reformierungstemperaturen ein minimales O/C_{Ref} abgeleitet werden kann, welches nicht unterschritten werden sollte (siehe Abbildung 3-38). Grundsätzlich ist daraus abzulesen, dass das benötigte O/C_{Ref} zur Vermeidung der Kohlenstoffabscheidung mit steigenden CH_4-Konzentrationen im Biogas und steigenden Reformierungstemperaturen abnimmt.



S/C	Fall 6 O/C-Ref
0	0,54
0,25	0,79
0,5	1,04
0,75	1,29
1	1,54
1,25	1,79
1,5	2,04
1,75	2,29
2	2,54
2,25	2,79
2,5	3,04
2,75	3,29
3	3,54

Abbildung 3-37: Kohlenstoffabscheidung bei der Reformierung von 1 kmol/h CH_4 + 0,5385 kmol/h CO_2 (Fall 3: 65/35) und variierenden S/C-Verhältnissen

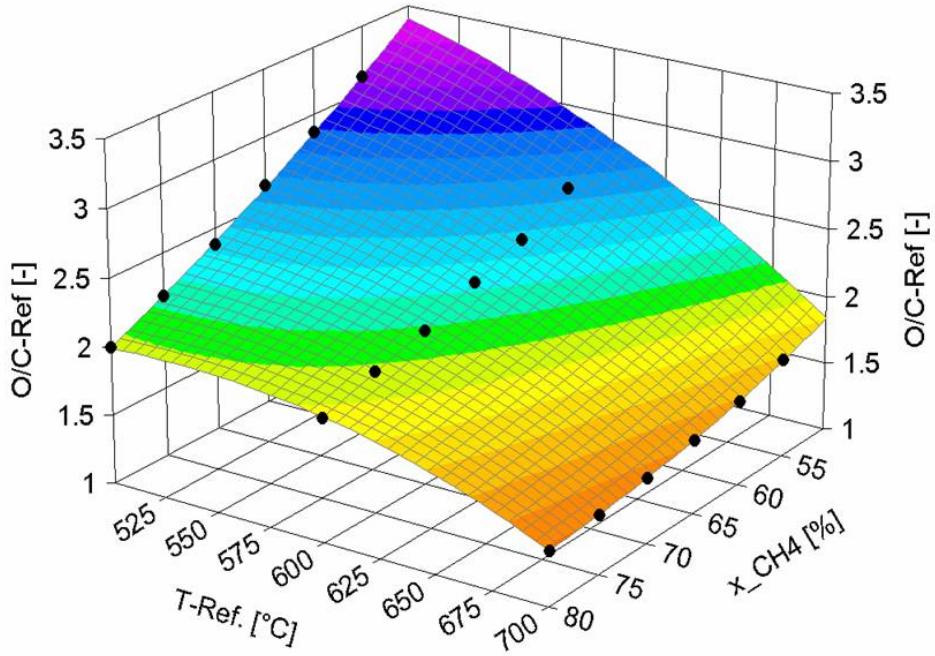


Abbildung 3-38: Grenzfläche der Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der Biogaszusammensetzung, der Reformierungstemperatur und des O/C_{Ref}

Durch die Parametervariation lagen für die Charakterisierung der Katalysatoren neben den Informationen über die Kohlenstoffabscheidungsgrenzen auch die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im Temperaturbereich von 100 – 1000 °C vor. In Abbildung 3-39 sind die trockenen Produktgaskonzentrationen für den Fall 3 mit 65 % CH_4-Anteil im Biogas und einem O/C_{Ref} = 2,5 dargestellt.

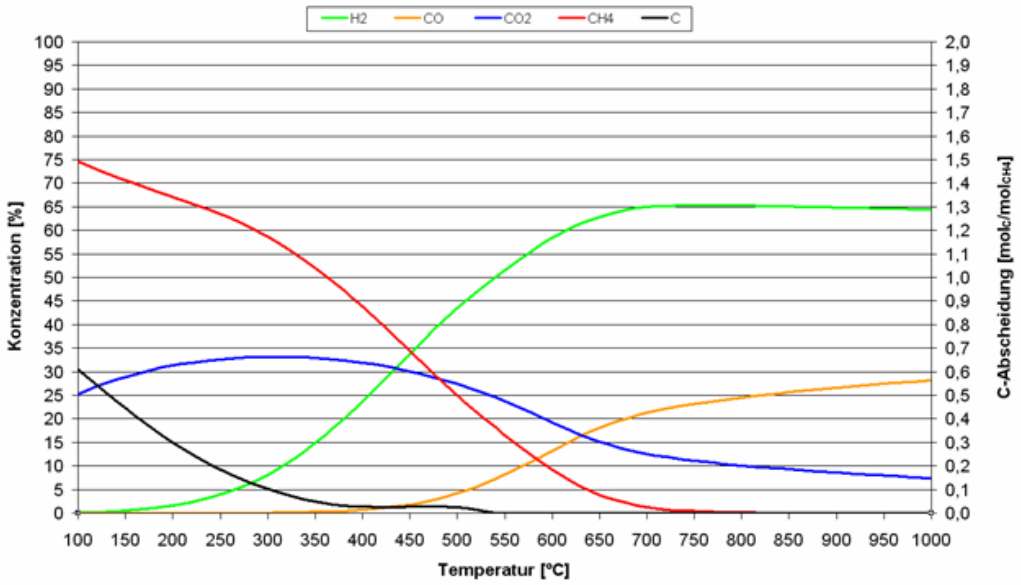


Abbildung 3-39: Thermodynamische Gleichgewichtskonzentration (trocken) für Fall 3 nach Tabelle 3-10

Anhand der Auswertung der Synthesegasproduktion (H_2 + CO) für unterschiedliche O/C_{Ref} in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur nach Abbildung 3-40 kann gezeigt werden, dass selbst bei einer Erhöhung der Reformeraustrittstemperatur auf Temperaturen > 700 °C ein maximaler Wert von 4 mol Synthesegas pro zugeführtem mol_{CH4} nicht überschritten werden kann. Dieser Wert wird allerdings nur erreicht, wenn sichergestellt ist, dass man sich nicht mehr im Bereich der Kohlenstoffabscheidung befindet. Ein ausreichendes O/C_{Ref} muss also gewährleistet sein.

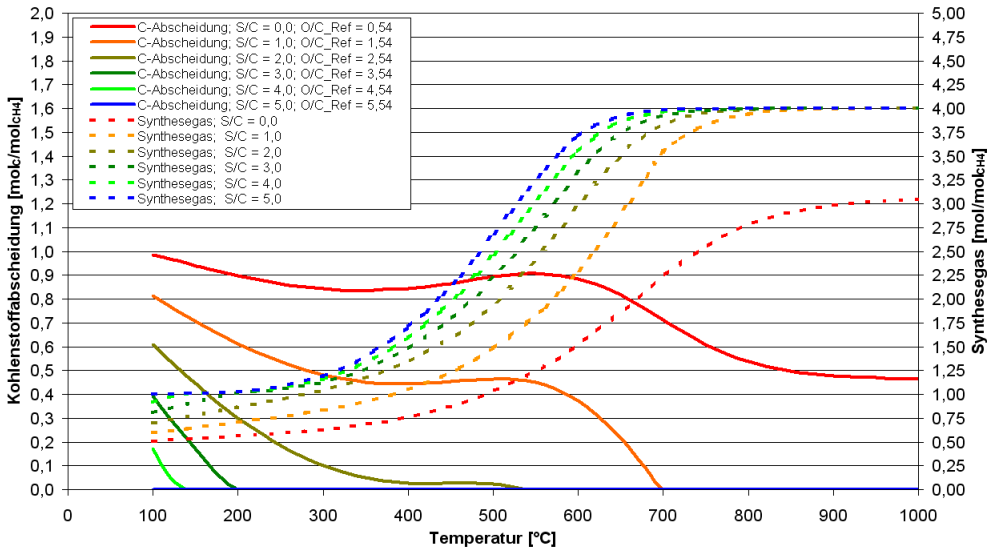


Abbildung 3-40: Synthesegasproduktion bei unterschiedlichen O/C_{Ref} in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur für x_{CH4} = 65 %

Im nächsten Schritt wurde die Gesamtsystemsimulation weiter detailliert, um Stoffströme und Wirkungsgradpotentiale der beabsichtigten Systemverschaltung für eine elektrische Leistung von einem Kilowatt abzuschätzen. Dazu wurde das Fließschema aus Abbildung 3-36 im Software Tool Aspen Plus® in ein entsprechendes Modell aus Reaktoren und Wärmeübertragern übertragen (siehe Abbildung 3-41). In dieser frühen Phase des Projektes, in der noch keine Messdaten aus den Arbeitspaketen 1 bis 3 vorlagen, wurden für die Simulation folgende Annahmen getroffen:

- Der Reformer setzt die Edukte bei allen Temperaturen bis zum thermodynamischen Gleichgewicht um.
- Die Betriebstemperatur der SOFC ist 850 °C.
- In der SOFC findet eine interne Reformierung der Kohlenwasserstoffe (hier ausschließlich CH_4) bis hin zum thermodynamischen Gleichgewicht bei 850 °C statt.
- Bei der elektrochemischen Umsetzung des Brenngases in der SOFC wird CH_4 vollständig umgesetzt und H_2 und CO entsprechend der Brenngasausnutzung (FU).
- Die in der SOFC umgesetzte Energie wird zu gleichen Teilen in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Der elektrochemische Wirkungsgrad der Zelle wurde somit zu $\eta_{el\text{-}ch}$ = 50 % angenommen.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass zu diesem Zeitpunkt alle Annahmen, die zur SOFC getroffen wurden, noch auf Informationen von Staxera bezüglich des ISM basierten.

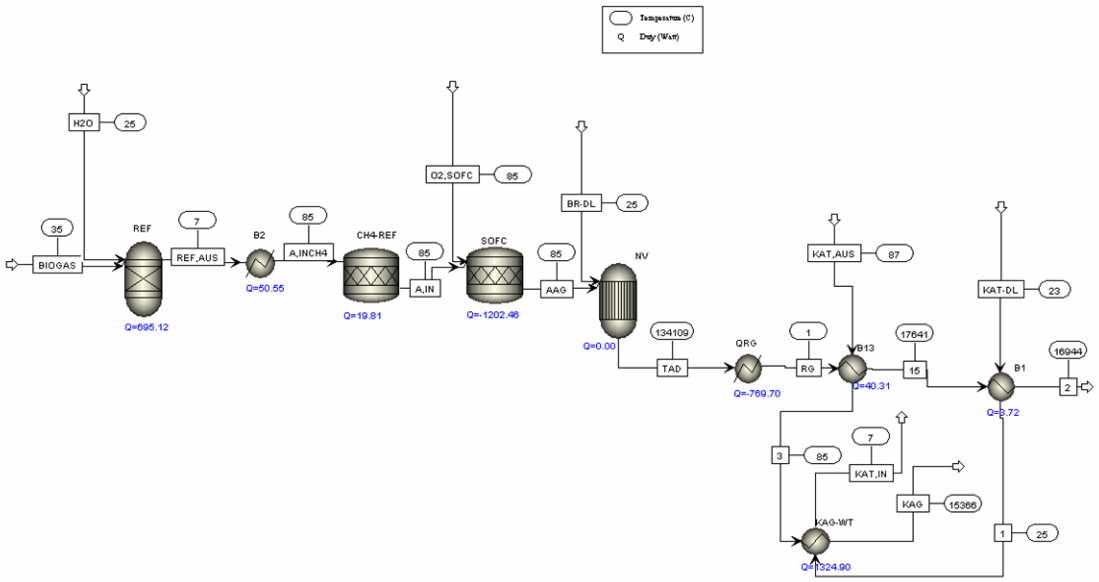


Abbildung 3-41: Aspen Plus® Modell zur Berechnung relevanter Gesamtsystemparameter

Dieses zunächst sehr einfache Modell (ohne Wärmeintegration) war ausreichend, die gewünschte Parameterstudie durchzuführen. Variiert wurden folgende Parameter:

- der CH_4-Anteil im Biogas von 38 – 81 Vol.-% (Rest CO_2),
- die Reformertemperatur von 600 – 800 °C und
- die Brenngasausnutzung in der SOFC von FU = 50 – 80 %.

Das O/C_{Ref} am Eingang des Reformers wurde mit O/C_{Ref} = 2,0 konstant gehalten.

Abbildung 3-42 zeigt die resultierenden CH_4-, CO_2- und H_2O-Volumen- bzw. Massenströme bei einer Reformierungstemperatur von 700 °C für eine elektrische Leistung von P_{el} = 1 kW bei einer Brenngasausnutzung FU = 70 % und einem elektrochemischen Wirkungsgrad der SOFC von $\eta_{el\text{-}ch}$ = 50 %. Bei dieser Reformierungstemperatur müssen für 1 kW elektrische Leistung unabhängig von der Biogaszusammensetzung ca. 3,8 l_N/min CH_4 zugeführt werden: der CH_4-Volumenstrom ist also direkt proportional zur elektrischen Leistung. Der

zuzuführende H_2O-Massenstrom liegt für ein konstantes O/C_{Ref} von 2,0 im Bereich von 361 bis 369 g/h und steigt mit zunehmendem CH_4-Anteil im Biogas bzw. mit fallendem CO_2-Anteil an. Als direkte Folge des relativ konstanten CH_4-Bedarfs für eine elektrische Leistung von einem Kilowatt sind auch die resultierenden elektrischen Gesamtwirkungsgrade mit ca. 44 % konstant. Die benötigte Reformierungswärme steigt allerdings mit sinkendem CH_4-Anteil im Biogas an (siehe Abbildung 3-43).

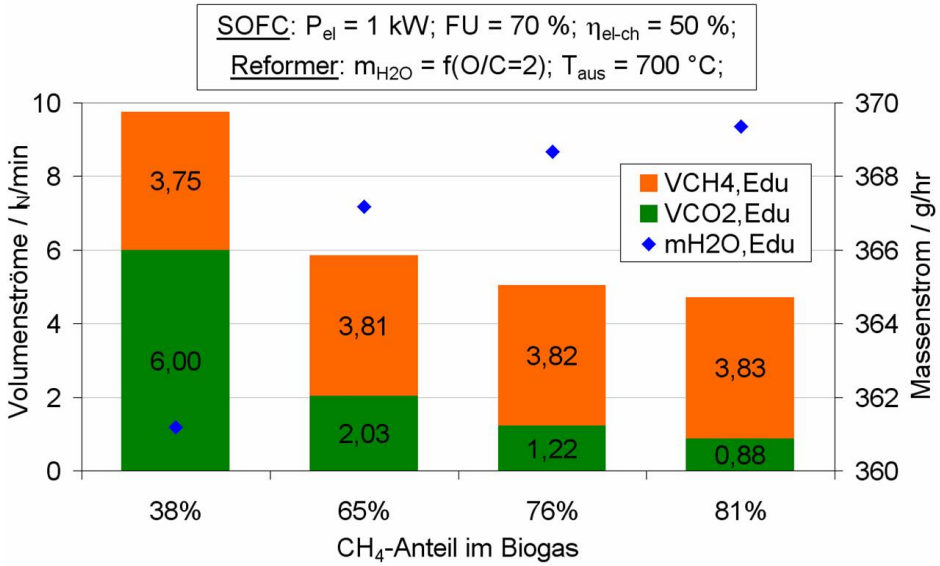


Abbildung 3-42: Aus der Simulation ermittelte CH_4- und CO_2- Volumenströme und H_2O-Massenstrom bei unterschiedlichen CH_4-Anteilen im Biogas

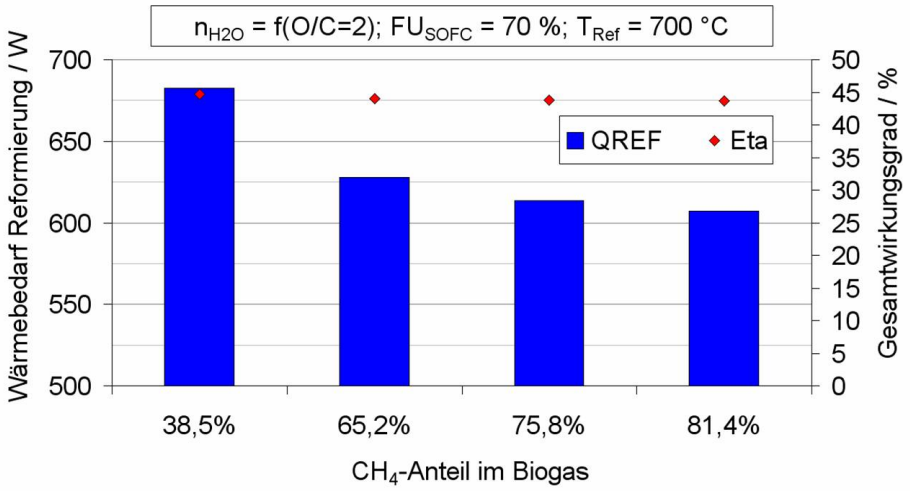


Abbildung 3-43: Wärmebedarf für die Reformierung und elektrischer Gesamtwirkungsgrad des Systems

Anhand dieser ersten Gesamtsystemsimulation wurde als Arbeitsgrundlage ein Nennbetriebspunkt (stationärer Betriebspunkt) definiert, der folgende vorläufige Eckdaten aufwies und durch weitergehende Simulation und Messungen im Rahmen der Arbeitspakete immer weiter der Realität angepasst wurde:

- Durchschnittlicher CH_4-Anteil im Biogas von 65 Vol.-%
- konstanter Biogasnormvolumenstrom von 5,7 l_N/min
- Reformierungstemperatur 700 °C
- SOFC Temperatur 850 °C

- Brenngasausnutzung in der SOFC von 70 %
- Elektrische Leistung von 1000 W

Für die genauere Bestimmung des Nennbetriebspunktes wurde die Simulation überarbeitet und die Wärmeintegration im Modell berücksichtigt (siehe Abbildung 3-44). Mit diesem deutlich komplexeren Modell wurde eine Parametervariation mit insgesamt 661 Fällen durchgeführt, der folgende Eckdaten zugrunde lagen:

- Biogasnormvolumenstrom auf den Reformer auf 5,7 l_N/min fixiert (1 kW_{el}@ Nennbetrieb).
- Kathodenluft für die SOFC auf 150 l_N/min fixiert (Angabe Datenblatt Staxera)
- Kathoden(zu-)luft wird auf die SOFC-Eintrittstemperatur von 650 °C vorgewärmt.
- Kathodenabluft verlässt die SOFC mit 850 °C und wärmt die Kathodenluft in einem Rekuperator auf 650 °C vor.
- Der Teil der Kathodenabluft, der dem Brenner als Verbrennungsluft zugeführt wird, hat im Anschluss an den Rekuperator eine Temperatur von 200 °C.
- Anodenabgas (AAG) wird vollständig auf den Brenner geführt und dort vollständig verbrannt.
- CH_4 wird in der SOFC intern reformiert und anschließend vollständig elektrochemisch umgesetzt, so dass im AAG kein CH_4 enthalten ist.
- Betrieb der SOFC bei einer Kerntemperatur von 850 °C.
- Elektrochemischer Wirkungsgrad der SOFC $\eta_{el\text{-}ch}$ = 50 %.
- Brennerabgase werden dazu genutzt, die Reformierungswärme bereitzustellen, die Reformeredukte zu überhitzen und das Wasser zu verdampfen, bevor sie das System verlassen.
- Damit die Temperatur der Brennerabgase nicht geringer werden kann als die Reformierungstemperatur und zur Wärmeübertragung eine Temperaturdifferenz zwischen Brennerabgas und Reformierungstemperatur eingehalten wird, wurde eine Biogasdosierung auf den Brenner implementiert, die die Temperatur der Brennerabgase immer mindestens 50 °C über der Reformierungstemperatur hält (Design Spec).
- Kohlenstoffabscheidung wurde in diesem Modell zunächst nicht berücksichtigt.

Die 661 simulierten Fälle ergaben sich aus der Variation folgender Parameter:

- $x_{CH4,Biogas}$ = 55 – 80 Vol.-% ($x_{CO2,Biogas}$ = 45 – 20 %)
- O/C_{Ref} = 1,5 – 2,5
- Reformierungstemperatur 600 – 800 °C
- Brenngasausnutzung FU = 55 – 85 %
- Brennerstöchiometrie λ_{Br} = 1 – 2,5

Anhand der Wärmeintegration und der daraus folgenden Wirkungsgrade konnte eine Auswahl sinnvoller Betriebspunkte und eine Auslegungsgrundlage für das Reformermodul geschaffen werden. Dazu wurden die nachfolgenden Überlegungen angestellt, die aus den Simulationsergebnissen abgeleitet werden konnten und nach Parametern geordnet sind.

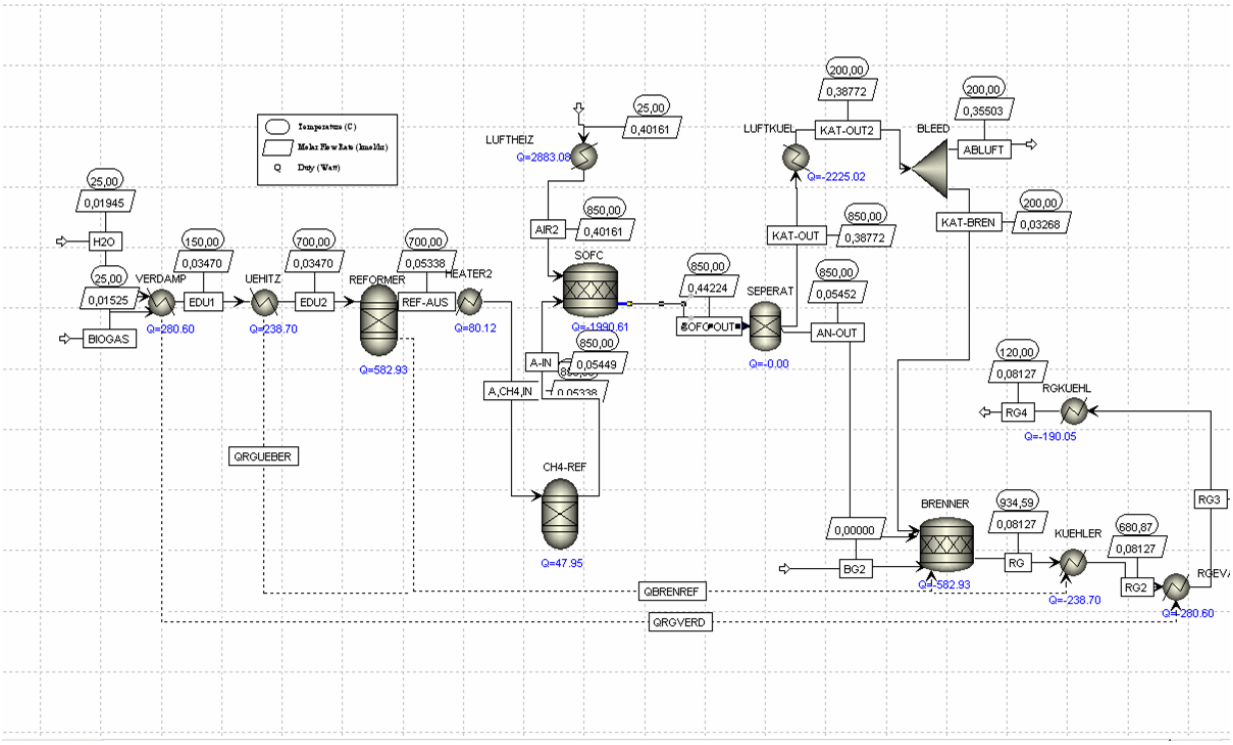


Abbildung 3-44: Aspen Plus® Modell mit Wärmeintegration

- **Parameter: Biogaszusammensetzung (@ O/C_{Ref} = 2,0; FU = 70 %; λ_{Br} = 1,5)**

Schwankungen der CH_4-Konzentration im Biogas haben – sofern alle anderen Parameter konstant gehalten werden – keinen signifikanten Einfluss auf den Wirkungsgrad. Abbildung 3-45 zeigt die Entwicklung des Gesamtwirkungsgrades im Bereich 55 % bis 80 % CH_4 bei konstantem O/C_{Ref} = 2,0 und konstantem λ_{Br} = 1,5 für Reformierungstemperaturen von 600, 700 und 800 °C. Für 600 und 700 °C verlaufen die Wirkungsgrade identisch und liegen zwischen 44,9 und 45,5 % mit einer geringfügig fallenden Tendenz in Richtung der höheren CH_4-Anteile im Biogas. Für 800 °C Reformierungstemperatur liegt der Wirkungsgrad bei 41,4 %, da Biogas auf den Brenner dosiert werden muss für eine hohe Rauchgastemperatur (siehe auch Reformierungstemperatur und Variation der Brenngasausnutzung). Für Reformierungstemperaturen von 600 bzw. 700 °C ist kein zusätzliches Biogas auf dem Brenner notwendig.

- **Parameter: O/C_{Ref} (@ T_{Ref} = 700 °C; FU = 70 %; λ_{Br} = 1,5)**

Auch eine Variation des O/C_{Ref} im Bereich 1,5 bis 2,5 hat nur einen geringfügigen Einfluss auf den Gesamtsystemwirkungsgrad. Dieser liegt für alle simulierten Punkte im Bereich 44,7 bis 45,7 % (siehe Abbildung 3-46). An dieser Stelle gilt es allerdings zu beachten, dass für diese Betrachtung die Kohlenstoffabscheidung im Reformer und der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die Performance der SOFC vernachlässigt wurden.

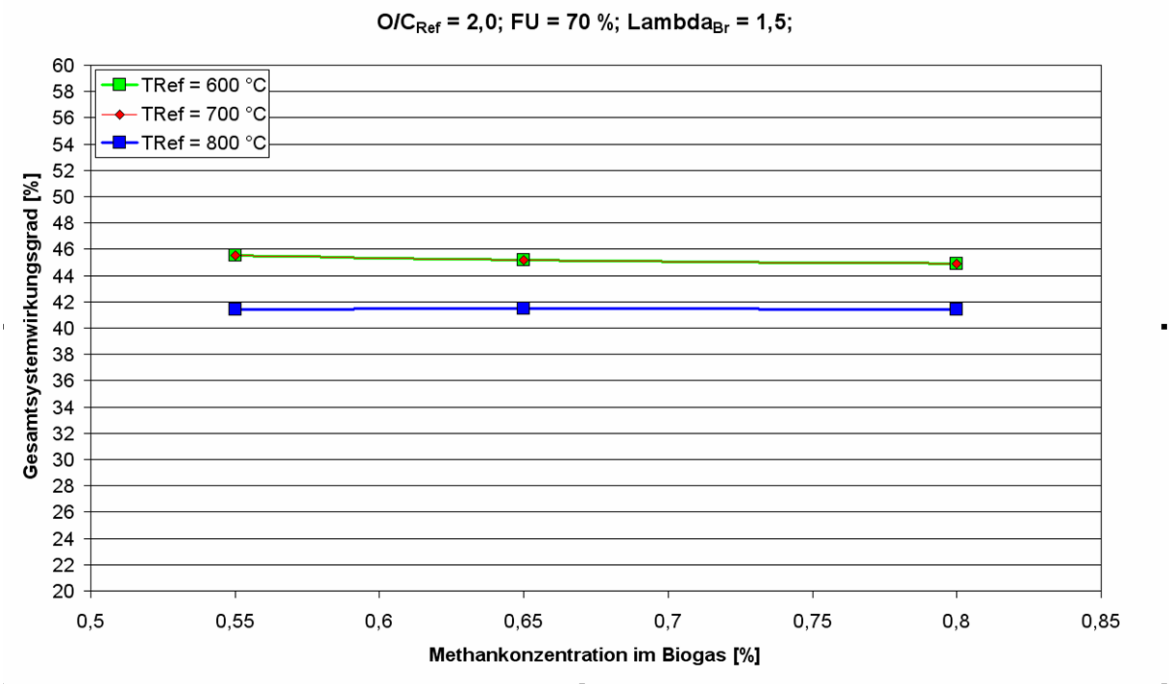


Abbildung 3-45: Gesamtsystemwirkungsgrad in Abhängigkeit der CH_4-Konzentration im Biogas

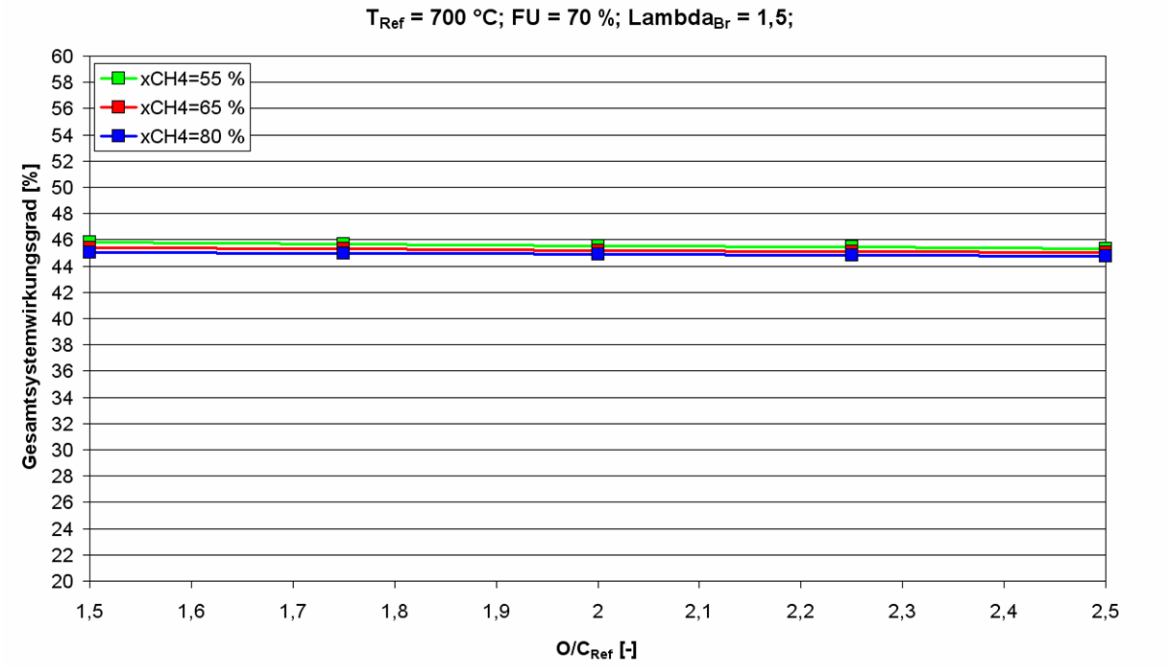


Abbildung 3-46: Gesamtsystemwirkungsgrad in Abhängigkeit des O/C$_{Ref}$

- **Parameter: Reformierungstemperatur (@ O/C$_{Ref}$ = 2,0; FU = 70 %; λ$_{Br}$ = 1,5)**

Bei einer Variation der Reformierungstemperatur im Bereich 600 bis 800 °C sind bei Reformierungstemperaturen unter 700 °C konstante Wirkungsgrade für die betrachteten Biogaszusammensetzungen darstellbar (s. Abbildung 3-47). Dies ist hauptsächlich auf die interne Reformierung in der SOFC zurückzuführen, bei der die Reformerproduktgase an der nickelhaltigen Anode der SOFC und Temperaturen von 850 °C bis zum thermodynamischen Gleichgewicht umgesetzt werden. Niedrigere

Reformierungstemperaturen bedeuten somit, dass ein höherer Anteil in der SOFC intern reformiert wird.

Reformierungstemperaturen über 700 °C führen aufgrund der notwendigen Biogasdosierung auf den Brenner zu geringeren Wirkungsgraden.

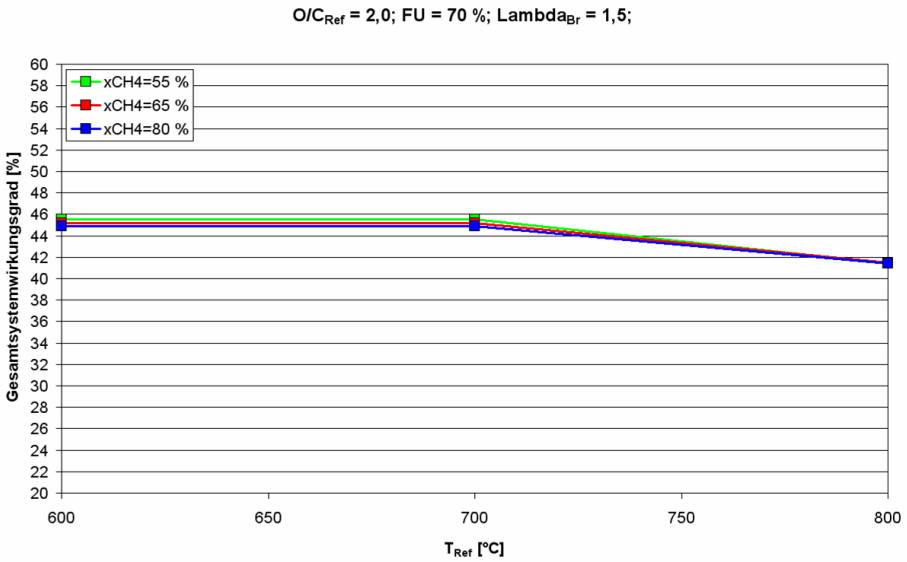


Abbildung 3-47: Gesamtsystemwirkungsgrad in Abhängigkeit der Reformierungstemperatur

- **Parameter: Brenngasausnutzung (@ T_{Ref} = 700 °C; O/C_{Ref} = 2,0; λ_{Br} = 1,5)**

Die Brenngasausnutzung FU hat einen direkten Einfluss auf die elektrische Leistungsabgabe der SOFC. Bei identischen Bedingungen am Anodeneingang der SOFC führt eine höhere Brenngasausnutzung bei einem konstanten elektrochemischen Wirkungsgrad der SOFC zu einer erhöhten Leistungsabgabe und somit zu höheren elektrischen Wirkungsgraden. Wie in Abbildung 3-48 dargestellt, ist ein linearer Anstieg des Wirkungsgrades für eine Brenngasausnutzung im Bereich 55 bis 75 % zu erkennen. Für eine höhere Brenngasausnutzung ist die chemische Leistung des Anodenabgases zu gering, so dass in diesen Betriebspunkten ebenfalls Biogas auf den Brenner dosiert werden muss, daher sinken die Wirkungsgrade für FU > 75 %.

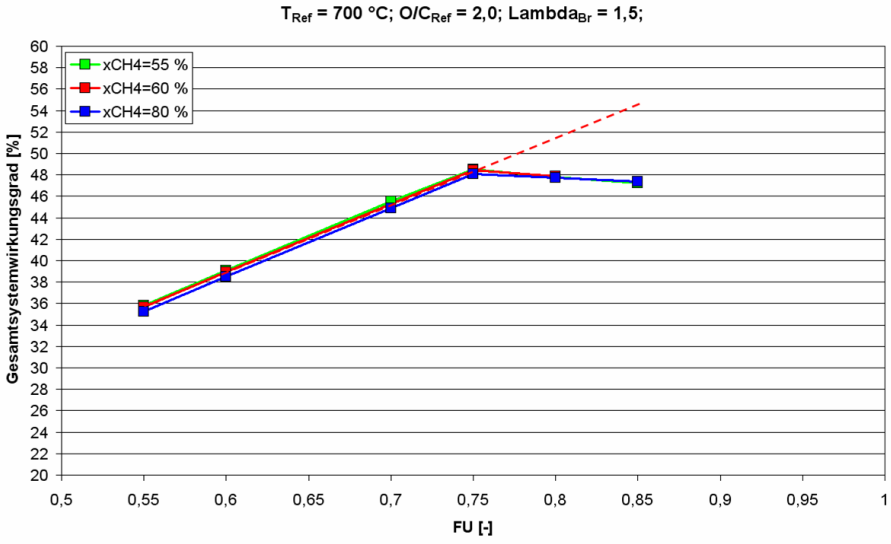


Abbildung 3-48: Gesamtsystemwirkungsgrad in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung

- **Parameter: Brennerstöchiometrie λ_{Br} (@ T_{Ref} = 700 °C; FU = 70 %; O/C_{Ref} = 2,0)**

Ein Einfluss der Brennerstöchiometrie im Bereich $1{,}0 \leq \lambda_{Br} \leq 2{,}0$ auf den Wirkungsgrad ist nicht gegeben. Für unterschiedliche Methananteile zwischen 55 % und 80 % im Biogas ergaben sich konstante Wirkungsgrade zwischen 44,8 und 45,5 %. Allerdings kann die Menge an Verbrennungsluft nicht beliebig erhöht werden. Dies hätte eine Absenkung der Verbrennungstemperaturen zur Folge und somit negative Auswirkungen auf die Wärmeintegration. In dem hier simulierten Bereich ist dies nicht der Fall.

Anhand der Auswertung der Simulation konnten folgende Schlussfolgerungen für den Systembetrieb und für die Auslegung des Reformermoduls getroffen werden:

- Schwankende **Biogaszusammensetzungen**, die aus einer realen Biogasanlage resultieren, haben keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtsystemwirkungsgrad bzw. können durch die richtige Wahl der Betriebsparameter kompensiert werden.
- Das **O/C_{Ref}** hat keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtwirkungsgrad. Es müssen nur zwei Randbedingungen eingehalten werden:
  1. Das O/C_{Ref} muss immer so groß wie nötig sein, um bei einer vorgegebenen Reformierungstemperatur eine kohlenstoffablagerungsfreie Reformierung zu gewährleisten.
  2. Das O/C_{Ref} muss immer so klein wie möglich sein, um nicht unnötige Wassermengen verdampfen bzw. beim Transport durch das System aufwärmen und abkühlen zu müssen. Des Weiteren führt ein hoher Wasserdampfpartialdruck auf der Anodenseite der SOFC zu Leistungseinbußen.
- Aus den Ergebnissen der Katalysatorcharakterisierung aus Arbeitspaket 2 (siehe Kap. 3.2) muss die **Reformierungstemperatur** somit $T_{Ref} > 550$ °C sein, um bei einer Raumgeschwindigkeit von GHSV = 10.000 h^{-1} das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Unnötig hohe Reformierungstemperaturen führen allerdings zu Schwierigkeiten bei der Wärmeintegration und dadurch zu sinkenden Wirkungsgraden – niedrigere Reformierungstemperaturen sind daher zu bevorzugen. Des Weiteren muss die Reformierungstemperatur ausreichend hoch gewählt werden, damit im Zusammenspiel mit der Biogaszusammensetzung und dem O/C_{Ref} eine kohlenstoffablagerungsfreie Reformierung gewährleistet ist.
- **Brenngasausnutzung** ist im Bereich FU = 70 – 75 % anzustreben, da dort ein Wirkungsgradmaximum des Gesamtsystems zu erwarten ist.
- Die **Brennerstöchiometrie** hat im simulierten Parameterfeld keinen Einfluss auf den Wirkungsgrad und kann somit im Systembetrieb derart gewählt werden, dass Maximaltemperaturen nicht überschritten werden und dennoch ausreichend Wärme für die Reformierung bereitgestellt wird.
- Eine zusätzliche **Biogasdosierung** auf den Brenner im stationären Betriebspunkt sollte vermieden werden, da diese automatisch zu sinkenden Wirkungsgraden führt.

Somit wurde der Nennbetriebspunkt für die Auslegung des Reformermoduls und die Charakterisierung der SOFC näher spezifiziert und stellte sich zu dieser Phase des Projektes folgendermaßen dar:

- $x_{CH4,Biogas}$ = 65 %
- $\dot{V}_{Biogas}$ = 5,7 l_N/min
- O/C_{Ref} = 2,0
- T_{Ref} = 700 °C
- T_{SOFC} = 850 °C
- Brenngasausnutzung FU = 70 %
- λ_{Br} = 1,5
- P_{el} = 1000 W

Bei einer elektrischen Leistung von einem kW ergibt sich mit diesen Betriebsparametern ein elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad von η_{el} = 45 %.

3.4.2 Simulation mit realen Biogas-, Katalysator- und SOFC-Daten

Anhand der Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 1, 2 und 3 wurde die Simulation kontinuierlich mit realen Messdaten angepasst. Abbildung 3-49 zeigt das Fließbild für die weiterentwickelte Simulation, bei der folgende Parameter als Eingangsparameter fixiert wurden:

- Alle Edukte werden mit 25 °C zugeführt.
- Alle Stufen sind mit 1 bar_{abs} simuliert.
- Der Kathodenluftvolumenstrom ist in allen Simulationen 150 l_N/min (ISM Datenblatt).
- Vorwärmung der Reformeredukte vor Reformerreaktor auf 600 °C.
- Vorwärmung der Kathodenluft auf 650 °C vor Eintritt in die SOFC (ISM Datenblatt).
- Wärmeverluste werden nicht berücksichtigt.
- Periphere Verbraucher werden nicht berücksichtigt.

Aus den Arbeitspaketen 1 – 3 wurden die folgenden Randbedingungen abgeleitet:

- Berücksichtigung der Biogas-Messkampagne (x_{CH4} = 55 - 80%).
- Berücksichtigung der Katalysatorperformance (thermod. GG im T-Bereich zwischen 550 - 800 °C).
- Berücksichtigung der SOFC-Daten mit einer konstanten zugeführten chemischen Leistung zur SOFC von P_{chem} = 2460 W und vollständigem CH_4-Umsatz.
- Berücksichtigung eines elektrochemischen Wirkungsgrades von $\eta_{el\text{-}ch}$ = 55,3 % in der SOFC

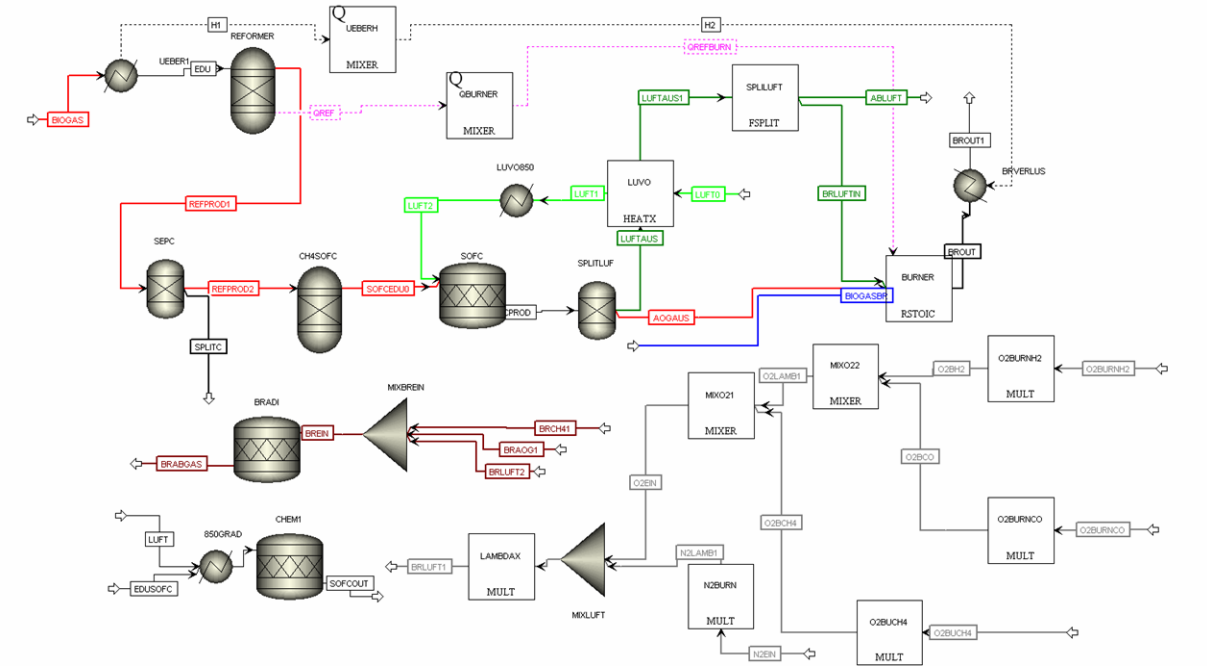


Abbildung 3-49: Fließbild der Simulation mit realen Biogas-, Katalysator- und SOFC-Daten

Um das Systemverhalten mit diesen vorgegebenen Parametern zu simulieren, wurden Sensitivitätsanalysen bezüglich der folgenden Parameter durchgeführt:

- O/C_{Ref} von 2,0 bis 2,5
- Reformertemperatur von 500 – 800 °C
- Brenngasausnutzung in der SOFC von 62 % bis 72 %
- λ_{Br} = 1,5 – 3,0

Um abzuschätzen, wie sich die Kohlenstoffabscheidung auf die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen auswirkt, wurden alle Simulationen einmal mit Kohlenstoffabscheidung und einmal ohne Kohlenstoffabscheidung durchgeführt. Daraus ergaben sich Darstellungen wie Abbildung 3-50, die die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen für H_2, CO, CO_2 und CH_4 des trockenen Produktgases sowie die Kohlenstoffabscheidung und die CH_4-Konzentration im feuchten Produktgas in Abhängigkeit der Reformertemperatur von 500 bis 800 °C für x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5 zeigt (Abbildung 3-50 linkes Diagramm). Ab 550 °C ist laut Simulation keine Kohlenstoffabscheidung mehr zu erwarten, so dass die dargestellten Konzentrationen im Bereich 550 – 800 °C sowohl dem thermodynamischen Gleichgewicht mit Kohlenstoffabscheidung als auch ohne Kohlenstoffabscheidung entsprechen. Bei dem Betriebspunkt mit x_{CH4} = 55 % und O/C_{Ref} = 2,0 liegt die Grenze der Kohlenstoffabscheidung bei 665 °C (Abbildung 3-50 und Abbildung 3-51). Vergleicht man in diesem Betriebspunkt die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen, die mit Kohlenstoffabscheidung simuliert wurden (Quadrate in Abbildung 3-52), mit denen, die ohne Kohlenstoffabscheidung simuliert wurden (Dreiecke in Abbildung 3-52), sind deutliche Unterschiede im Verlauf der Konzentrationen (speziell CH_4 und H_2) bis 665 °C zu erkennen. Abgeschiedener Kohlenstoff führt also zu niedrigeren CO - und CH_4- und höheren H_2-Konzentrationen. Die Einflüsse bei der CO_2-Konzentration sind vernachlässigbar. Diese Auswirkung der Kohlenstoffabscheidung war für die Beurteilung der Performance des Reformermoduls wichtig (siehe Kap. 3.5.2). Daher wurde diese Art der Auswertung für alle Konzentrationen und O/C_{Ref} durchgeführt.

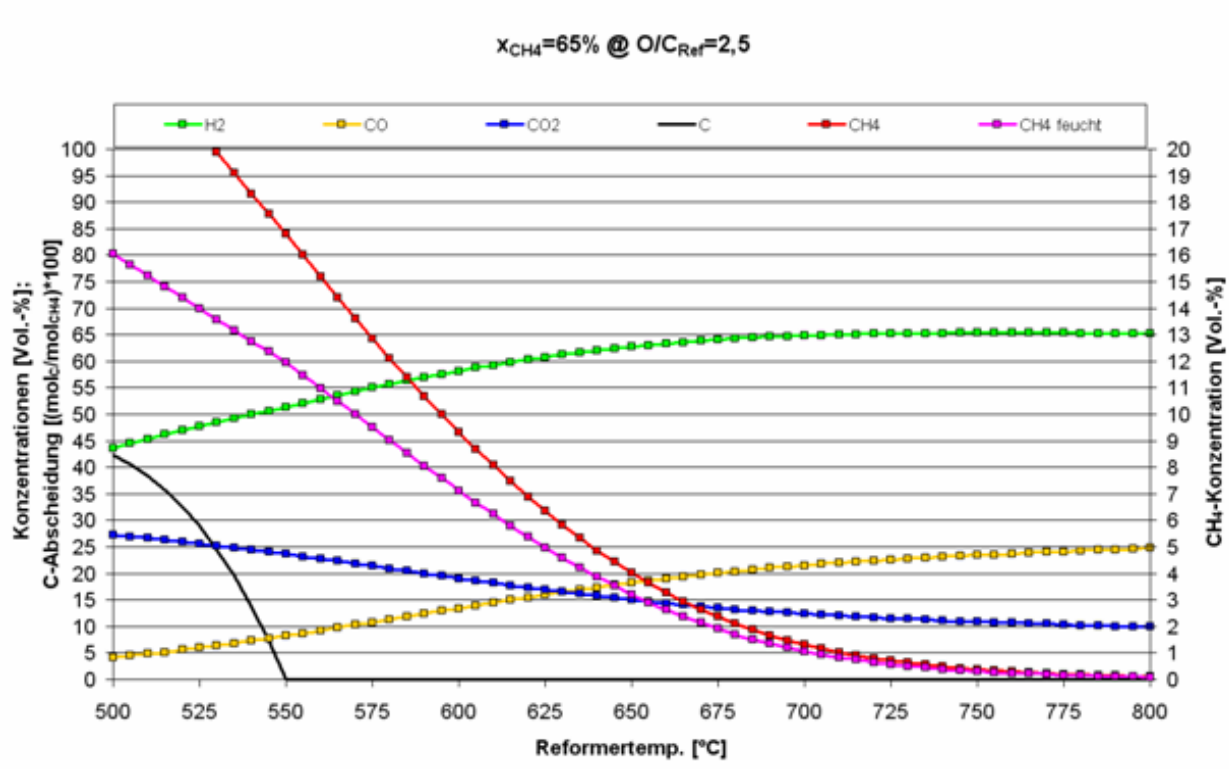


Abbildung 3-50: Thermodynamische Gleichgewichtskonzentrationen des trockenen Produktgases, Kohlenstoffabscheidung und CH_4-Konzentration im feuchten Produktgas für x_{CH4} = 65 % und O/C$_{Ref}$ = 2,5

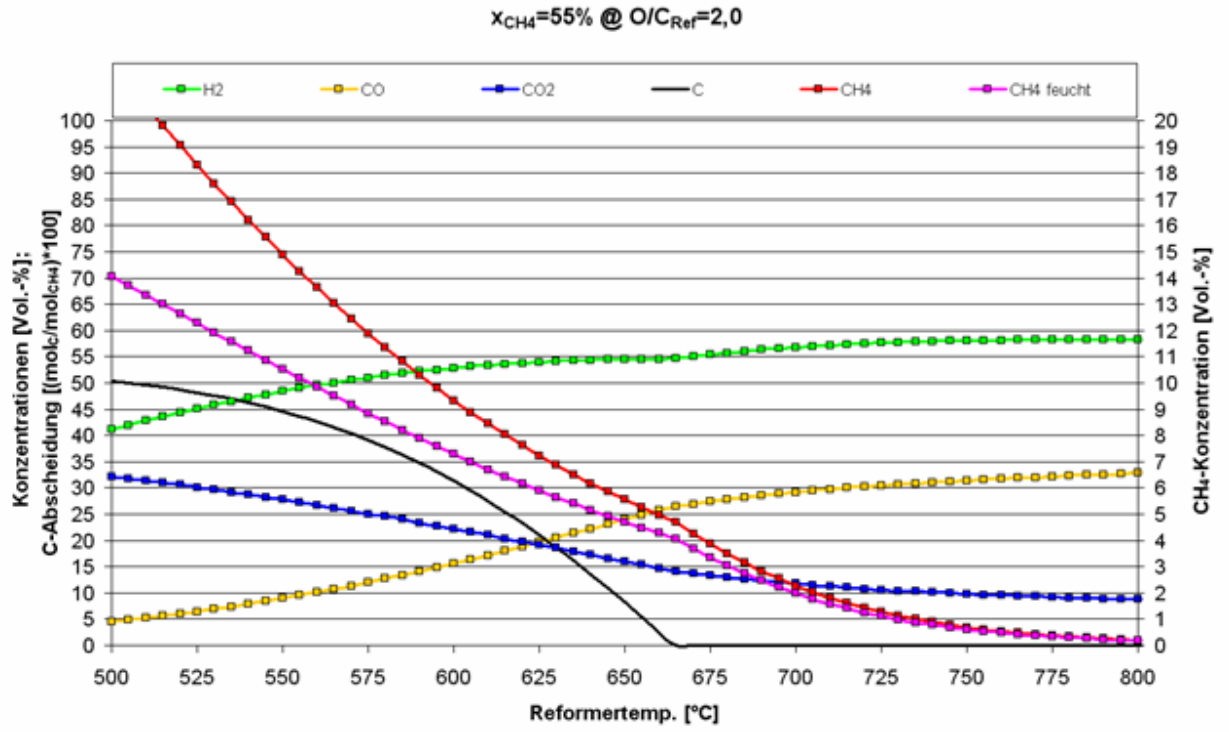


Abbildung 3-51: Thermodynamische Gleichgewichtskonzentrationen des trockenen Produktgases, Kohlenstoffabscheidung und CH_4-Konzentration im feuchten Produktgas für x_{CH4} = 55 % und O/C$_{Ref}$ = 2,0

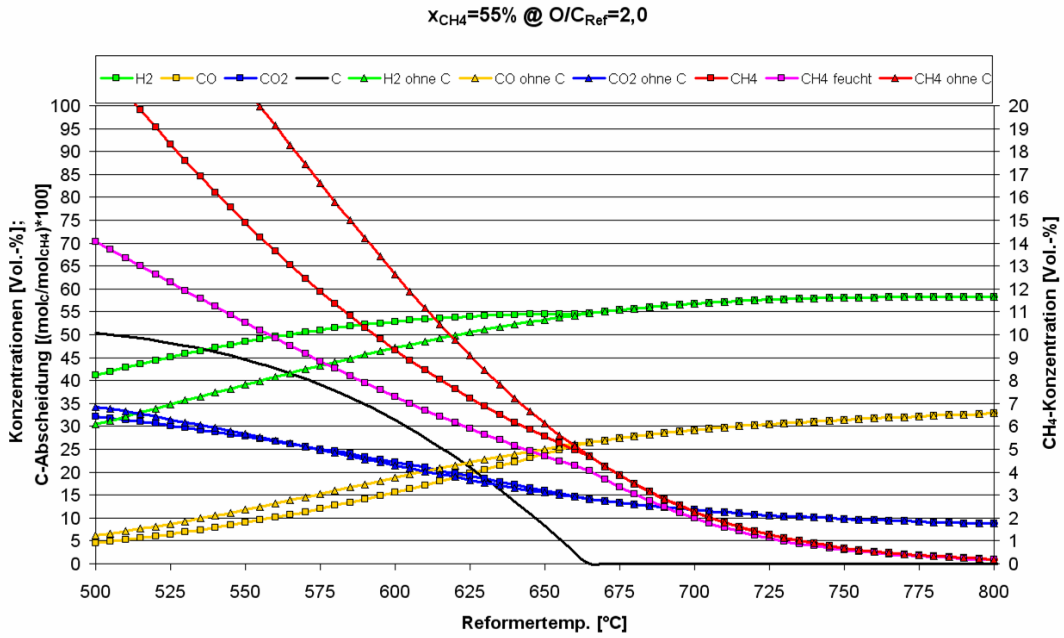


Abbildung 3-52: Vergleich der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen im trockenen Produktgas mit und ohne Kohlenstoffabscheidung für x_{CH4} = 55 % und O/C_{Ref} = 2,0

Aus der Simulation konnten bei den gegebenen Voraussetzungen die Stoffströme abgeleitet werden, die für die Vermessung des Reformermoduls für die neu definierte chemische Eingangsleistung P_{chem} = 2460 W relevant waren. Es zeigte sich, dass diese Leistung ausschließlich durch den zugeführten CH_4-Volumenstrom des Biogases bestimmt wurde (siehe Abbildung 3-53 und Abbildung 3-54). Bei konstanter chemischer Eingangsleistung von P_{chem} = 2460 W müssen dem Reformer bei einer Reformeraustrittstemperatur von 700 °C ca. 3300 ml_N/ CH_4 zugeführt werden. Dies ist weder von der Biogaszusammensetzung noch vom O/C_{Ref} abhängig. Für höhere Reformeraustrittstemperaturen sinkt der CH_4-Bedarf geringfügig ab. Bei niedrigeren Reformeraustrittstemperaturen steigt der CH_4-Bedarf demnach leicht an, bis man in den Bereich der Kohlenstoffabscheidung kommt. Dort ist eine starke Zunahme des CH_4-Bedarfs festzustellen, da die chemische Energie, die im abgelagerten Kohlenstoff enthalten ist, durch mehr zugeführtes CH_4 kompensiert werden muss.

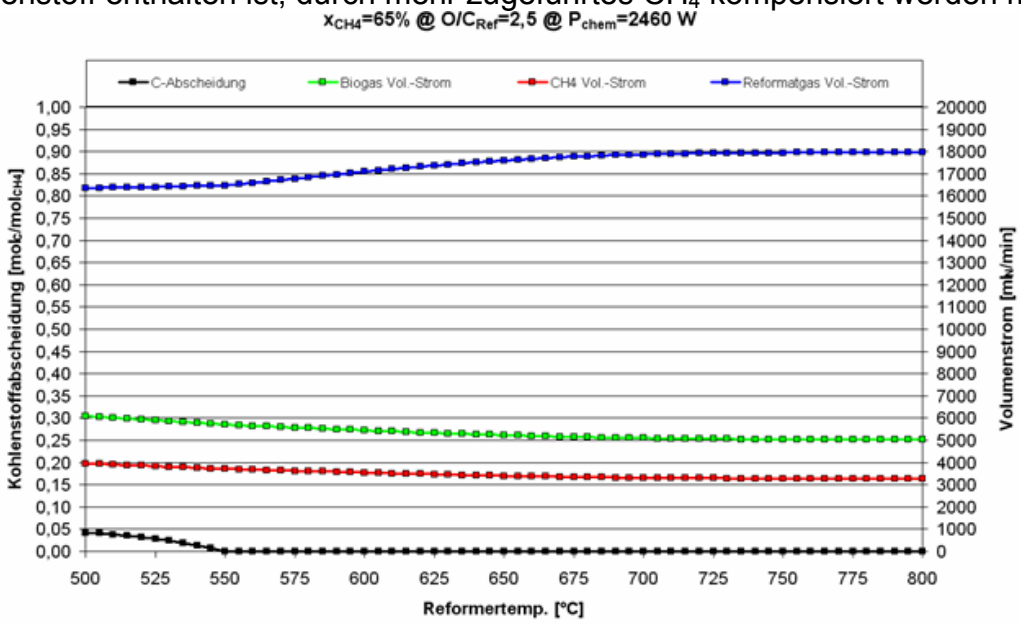


Abbildung 3-53: Resultierende Biogas – und Reformerproduktgasnormvolumenströme für x_{CH4} = 65 %

und O/C_{Ref} = 2,5

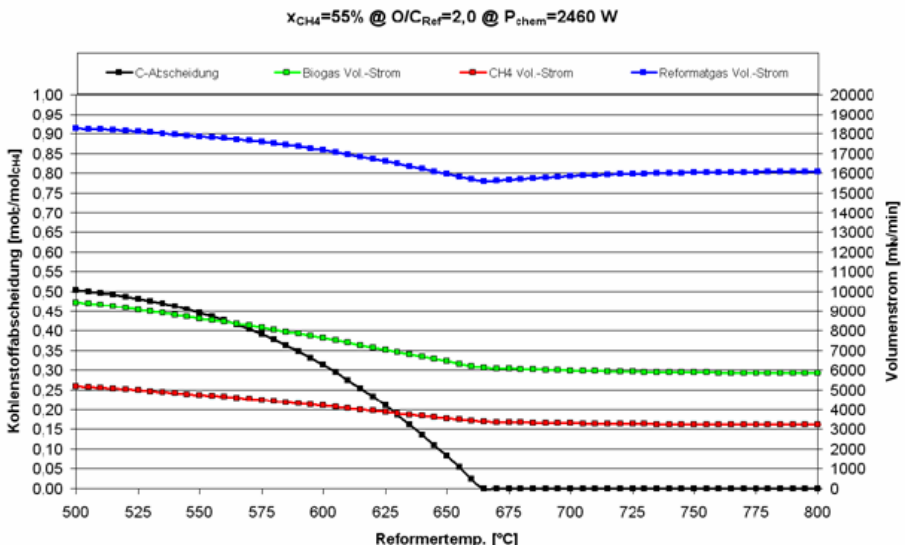


Abbildung 3-54: Resultierende Biogas – und Reformerproduktgasnormvolumenströme für x_{CH4} = 55 % und O/C_{Ref} = 2,0

Für unterschiedliche CH_4-Anteile im Biogas und unterschiedliche O/C_{Ref} ergeben sich dadurch die in Tabelle 3-11 aufgeführten Biogasnormvolumenströme und Wassermassenströme, die bei einer Reformeraustrittstemperatur von T_{Ref} = 700 °C und für P_{chem} = 2460 W dosiert werden müssen. Im Nennbetriebspunkt sind dies 5096 ml_N/min Biogas und 313,7 g/h Wasser. Daraus resultiert ein Produktgasnormvolumenstrom von ca. 18 l_N/min.

Tabelle 3-11: Reformereduktdosierung für die unterschiedlichen Betriebspunkte bei T_{Ref} = 700 °C und P_{chem} = 2460 W

x_{CH4}	O/C_{Ref}	Biogas			
		CH_4 [ml_N/min]	CO_2 [ml_N/min]	Gesamt [ml_N/min]	H_2O [g/h]
55	2,0	3293	2694	5988	187,6
55	2,5	3288	2690	5979	266,8
65	2,0	3319	1787	5107	234,2
65	**2,5**	**3312**	**1783**	**5095**	**313,7**
80	2,0	3344	836	4180	282,7
80	2,5	3334	833	4168	362,5

Da aus der SOFC-Charakterisierung neben der chemischen Eingangsleistung von P_{chem} = 2460 W eine Brenngasausnutzung von FU = 68 - 70 % für eine elektrische Leistung von P_{el} = 925 W und den Nennbetriebspunkt mit x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5 bestimmt wurde, wurde anhand der Simulation eine Betriebsstrategie des Brenners um diesen Betriebspunkt ermittelt. Dazu wurde eine Variation der Brenngasausnutzung im Bereich FU = 62 – 72 % und eine Variation der Verbrennungsluft bzw. der Brennerstöchiometrie λ_{Br} = 1,5 – 3,0 durchgeführt. Dabei wurde berücksichtigt, dass der Brenner mit der Kathodenabluft betrieben werden soll, deren Sauerstoffkonzentration durch den Sauerstoffbedarf in der SOFC reduziert ist und sich folglich je nach Betriebspunkt der SOFC ergibt. Des Weiteren war die Simulation derart aufgebaut, dass die Brenneraustrittstemperatur (nach Bereitstellung der Reaktionswärme für den Reformer) immer mindestens 800 °C betrug, um einen ausreichenden Temperaturgradienten zwischen Brenner und

Reformer zu gewährleisten. Im Bedarfsfall konnte dem Brenner somit Biogas zugeführt werden. Zur Ermittlung der Betriebsstrategie des Brenners wurden die folgenden Varianten verglichen:

1. Simulation mit der Möglichkeit einer Biogasdosierung auf den Brenner, um die Brenneraustrittstemperatur immer auf mindestens 800 °C zuhalten.
2. Simulation ohne Biogasdosierung auf den Brenner. Hier können die Brenneraustrittstemperaturen auch unter 800 °C sinken.

Tabelle 3-12 zeigt für den Nennbetriebspunkt mit x_{CH4} = 65 %, O/C_{Ref} = 2,5 und T_{Ref} = 700 °C eine Auflistung der H_2, CO, CO_2 - Normvolumenströme und des H_2O - Massenstrom, die dem Brenner bei einer Variation der Brenngasausnutzung in der SOFC durch das Anodenabgas (AAG) ohne zusätzlich Biogasdosierung auf den Brenner zugeführt werden. Des Weiteren sind der Stickstoff- und Sauerstoffnormvolumenstrom aufgeführt, die für ein λ_{Br} = 1,5 zugeführt werden müssen. Die durchschnittliche Sauerstoffkonzentration in der Kathodenabluft beträgt in diesen Punkten zwischen x_{O2} = 18, 7 % bei FU = 62 % und x_{O2} = 18,3 % bei FU = 72 %. Mit steigender Brenngasausnutzung sinkt der H_2 - und der CO - Normvolumenstrom und der Bedarf an Kathodenabluft bei konstanter Brennerstöchiometrie λ_{Br} von 20178 ml_N/min auf 15169 ml_N/min. Entsprechend der chemischen Reaktion in der SOFC steigen der CO_2-Normvolumenstrom und der H_2O-Massenstrom. Höhere Brenngasausnutzung führt generell zu einer niedrigeren Brennerbelastung bezüglich der GHSV (bezogen auf das Auslegungskatalysatorvolumen nach Kap. 3.5.1), Brenneraustrittstemperaturen und adiabaten Brennertemperaturen, so dass eine Brenngasausnutzung im Bereich FU = 68 - 72 % anzustreben ist, auch wenn für eine Brenngasausnutzung von FU = 72 % die Brenneraustrittstemperatur bei 769 °C und somit niedriger als die anvisierten 800 °C ist. Die adiabate Verbrennungstemperatur wird sich im Brenner aufgrund der kontinuierlichen Wärmeübertragung zum gekoppelten Reformerreaktor nicht einstellen. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sich die (reale) maximale Brennertemperatur zwischen der adiabaten Verbrennungstemperatur und der Brenneraustrittstemperatur nach Tabelle 3-12 einstellen würde, so dass diese zumindest als Orientierung dienen können. Bei einer maximal zulässigen Brennertemperatur von 950 °C kann für ein λ_{Br} = 1,5 nach Tabelle 3-12 jedoch davon ausgegangen werden, dass der Brennerbetrieb mit diesen Parametern aufgrund der hohen Temperaturen schwer zu realisieren sein wird.

Tabelle 3-12: Brennernormvolumenströme bei Variation der Brenngasausnutzung FU und λ_{BR} = 1,5

FU [-]	H_2 [ml_N/min]	CO [ml_N/min]	H_2O [g/h]	CO_2 [ml_N/min]	N_2 [ml_N/min]	O_2 [ml_N/min]	Kathodenabluft zum Brenner [ml_N/min]
0,62	3606	1434	460	3655	16403	3775	20178
0,64	3416	1358	469	3730	15615	3576	19192
0,66	3226	1283	478	3805	14820	3378	18198
0,68	3036	1207	487	3880	14017	3179	17196
0,70	2846	1132	496	3955	13206	2980	16186
0,72	2657	1056	505	4030	12387	2781	15169

FU [-]	Gesamt [ml_N/min]	Austrittstemp. (Wärmeübertragung zum Reformer berücksichtigt) [°C]	Adiabate Temp. [°C]
0,62	38424	947	1445
0,64	37438	914	1425
0,66	36443	880	1404
0,68	35441	845	1382
0,70	34431	808	1359
0,72	33413	769	1336

Die Temperaturbelastung im Brenner kann durch ein höheres λ_{Br} abgesenkt werden. Daher wurde der Einfluss höherer λ_{Br} - Werte um den Betriebspunkt x_{CH4} = 65 %, T_{Ref} = 700 °C, O/C_{Ref} = 2,5 und FU = 70 % für den Fall ohne Biogasdosierung und für den Fall mit Biogasdosierung auf den Brenner untersucht (siehe Tabelle 3-13). Ausgehend vom Betriebspunkt λ_{Br} = 1,5 und FU = 70 % aus Tabelle 3-12 sind der Verbrennungsluftnormvolumenstrom (Teil der Kathodenabluft), adiabate und Austrittstemperaturen bei λ_{Br} - Werten von 1,5 bis 3,0 aufgeführt. Es wird deutlich, dass bei dem Versuch die adiabaten Verbrennungstemperaturen durch eine höheres λ_{Br} abzusenken und gleichzeitig eine Austrittstemperatur von 800 °C nach dem Brenner aufrechtzuerhalten, die benötigte Verbrennungsluft und dadurch auch die Raumgeschwindigkeit am Brennerkatalysator sehr stark ansteigen. Anders verhält es sich bei den Betriebspunkten ohne Biogasdosierung. Der Bedarf an Kathodenabluft steigt nur moderat und die adiabaten Verbrennungstemperaturen können in ähnlichem Maße abgesenkt werden wie bei den Betriebspunkten mit Biogasdosierung.

Betriebspunkte ohne Biogasdosierung auf den Brenner sind für den Brennerbetrieb vorteilhafter, da die Volumenströme und daraus folgend die Raumgeschwindigkeiten und zu erwartende Druckverluste in diesen Betriebspunkten geringer sind.

Tabelle 3-13: Variation von λ_{Br} für Brennerbetrieb mit und ohne zusätzlichem Biogas

λ_{Br} [-]	Biogas-dosierung	Austrittstemp. [°C]	Adiabate Temp. [°C]	Verbrennungs-luft [ml_N/min]
1,50	**nein**	**808**	**1359**	**16186**
1,75	ja	800	1294	20756
2,00	ja	800	1230	27105
2,25	ja	800	1167	35579
2,50	ja	800	1104	47449
2,75	ja	800	1042	65265
3,00	ja	800	981	94984
1,50	**nein**	**808**	**1359**	**16186**
1,75	nein	772	1293	18884
2,00	nein	741	1234	21582
2,25	nein	713	1181	24280
2,50	nein	688	1134	26978
2,75	nein	665	1091	29675
3,00	nein	644	1052	32373

Abbildung 3-55 verdeutlicht die Entwicklung der Brennertemperaturen und -volumenströme in Abhängigkeit von λ_{Br} noch einmal graphisch. Das theoretisch mögliche maximale λ_{Br} liegt bei 3,25. Für höhere λ_{Br} reicht beim Betrieb mit Biogas die Kathodenabluftmenge, die sich aus 150 l_N/min Kathodenzuluft nach der SOFC ergibt, theoretisch nicht mehr aus, und es müsste zusätzliche Verbrennungsluft bereitgestellt werden. Diese Betriebspunkte werden daher ausgeschlossen. Die Betriebspunkte für $\lambda_{Br} < 3{,}25$ können mit dem geplanten Systemaufbau realisiert werden. Allerdings unterscheiden sich die adiabaten Brennertemperaturen mit und ohne Biogasdosierungen in diesem Bereich nur gering, so dass kein Vorteil durch die Betriebsweise mit Biogasdosierung im stationären Betriebspunkt zu erwarten ist.

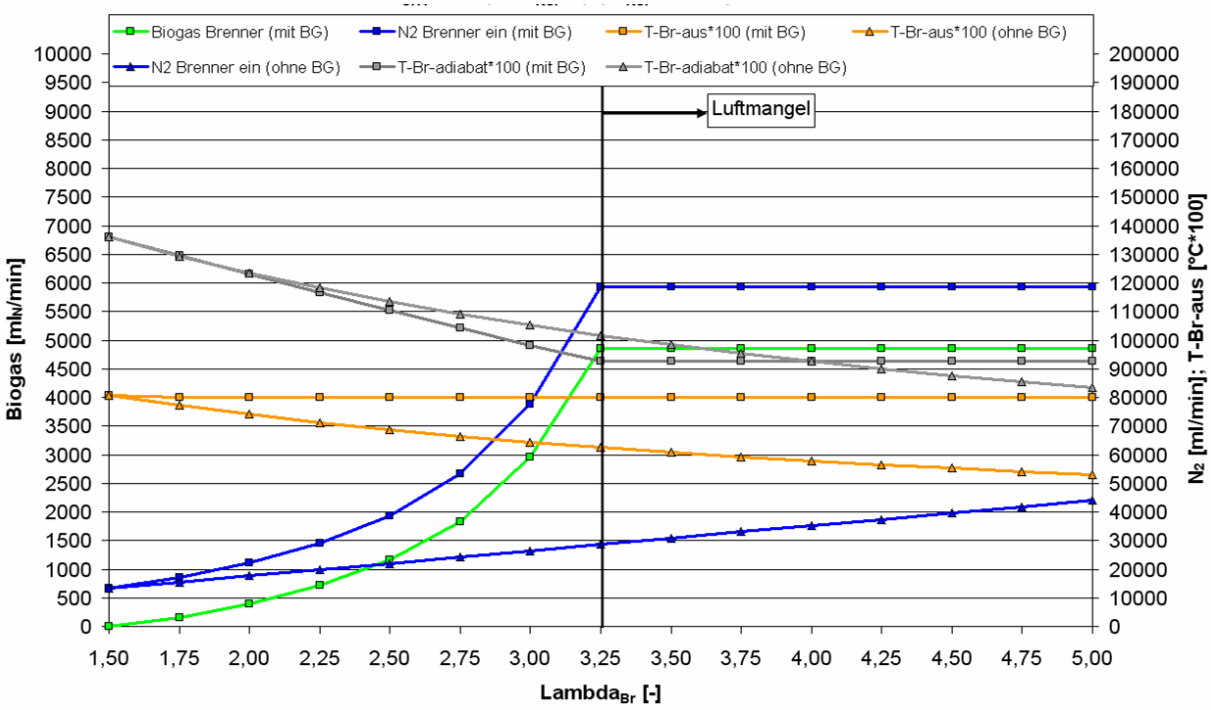


Abbildung 3-55: Brennertemperaturen und - Volumenströme bei λ_{Br} - Variation mit und ohne Biogasdosierung auf den Brenner für x_{CH4} = 65 %, O/C_{Ref} = 2,5; T_{Ref} = 700 °C und FU = 70 %

Dies zeigt sich am elektrischen Gesamtsystemwirkungsgrad, der für einen elektrochemischen SOFC-Wirkungsgrad von $\eta_{el\text{-}ch}$ = 55,3 % und einem beispielhaften Betriebspunkt berechnet wurden, und in Abbildung 3-56 dargestellt sind. Für ein λ_{Br} = 1,5 (Abbildung 3-56) wird bei einem O/C_{Ref} = 2,5 auf den Brenner ab T_{Ref} = 550 °C (Grenztemperatur der Kohlenstoffabscheidung) der Wirkungsgrad von η = 50 % erreicht. Dieser bleibt bis zu einer Reformeraustrittstemperatur von T_{Ref} = 700 °C konstant für die Betriebspunkte mit und ohne Biogasdosierung auf den Brenner. Ab T_{Ref} = 700 °C fällt der Wirkungsgrad für die Betriebspunkte mit Biogasdosierung ab, während er für die Betriebsfälle ohne Biogasdosierung konstant bleibt. Ein ähnliches Verhalten zeigt der elektrische Wirkungsgrad für die Betriebspunkte mit O/C_{Ref} = 2,0 und λ_{Br} = 1,5. Er steigt an, bis die Grenztemperatur der Kohlenstoffabscheidung (650 °C) erreicht ist. Danach bleibt er konstant bei η = 50 % im Bereich T_{Ref} = 650 – 700 °C, ebenso ab T_{Ref} = 700 °C für die Betriebspunkte ohne Biogasdosierung und abfallend für die Betriebspunkte mit Biogasdosierung. Für die gleichen Betriebspunkte bei λ_{Br} = 3,0 (siehe Abbildung 3-57) fällt der Wirkungsgrad schon ab einer Temperatur von T_{Ref} = 600 °C massiv ab, so dass die Betriebspunkte ohne Biogasdosierung und mit möglichst niedrigen λ_{Br}-Werten unter Beachtung der zulässigen Maximaltemperatur für den Brennerbetrieb die beste Alternative darstellen. Des Weiteren ist der Einfluss des O/C_{Ref} auf den maximalen Wirkungs-

grad vernachlässigbar. Sobald die Reformeraustrittstemperatur höher als die Grenztemperatur der Kohlenstoffabscheidung ist, wird für die Betriebspunkte ohne Biogasdosierung - und unabhängig vom O/C_{Ref} – der Wirkungsgrad $\eta = 50$ % erreicht. Allerdings kann dieser Wert bei einem $O/C_{Ref} = 2{,}5$ schon ab einer $T_{Ref} = 550$ °C erreicht werden (zum Vergleich: $T_{Ref} = 650$ °C bei einem $O/C_{Ref} = 2{,}0$). Dies gilt für eine Brenngasausnutzung zwischen 62 und 72 %, die aufgrund der Ergebnisse aus der SOFC-Stackcharakterisierung simuliert wurden (siehe Abbildung 3-58 und Abbildung 3-59).

Der neue Nennbetriebspunkt für die Charakterisierung des Reformermoduls und den späteren Systembetrieb enthält folgende Parmeter:

- 5,096 l_N/min Biogas und 313,7 g/h Wasser bei $x_{CH4} = 65$ % und $O/C_{Ref} = 2{,}5$,
- $T_{Ref} = 700$ °C,
- $P_{chem} = 2460$ W,
- FU = 70 %,
- 150 l_N/min Kathodenluft
- Keine Biogasdosierung auf den Brenner im stationären Betriebspunkt (also reiner AAG-Betrieb),
- $\lambda_{Br} > 1{,}5$ (nach Spezifikation des Katalysatorherstellers) und
- λ_{Br} so hoch wie nötig, um die maximal zulässige Temperatur im Brennerkatalysator nicht zu überschreiten, aber gleichzeitig so gering wie möglich, um eine möglichst hohe Temperaturdifferenz und somit gute Wärmeübertragung zu gewährleisten.

Mit diesen Betriebsparametern konnte eine elektrische Leistung von ca. $P_{el} = 970$ W und ein elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad von ca. $\eta = 50$ % erwartet werden.

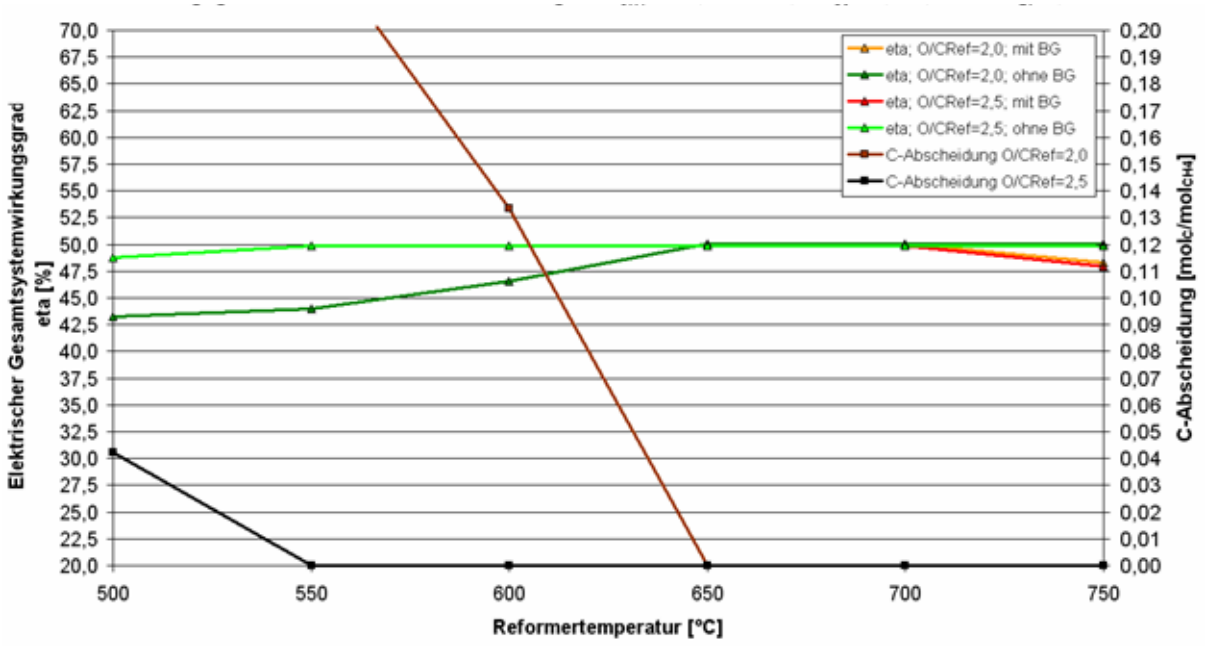


Abbildung 3-56: Elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad und Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur mit und ohne Biogasdosierung auf den Brenner für $x_{CH4} = 65$ %, FU = 70 %, $\eta_{el\text{-}ch} = 55{,}3$ % und $\lambda_{Br} = 1{,}5$

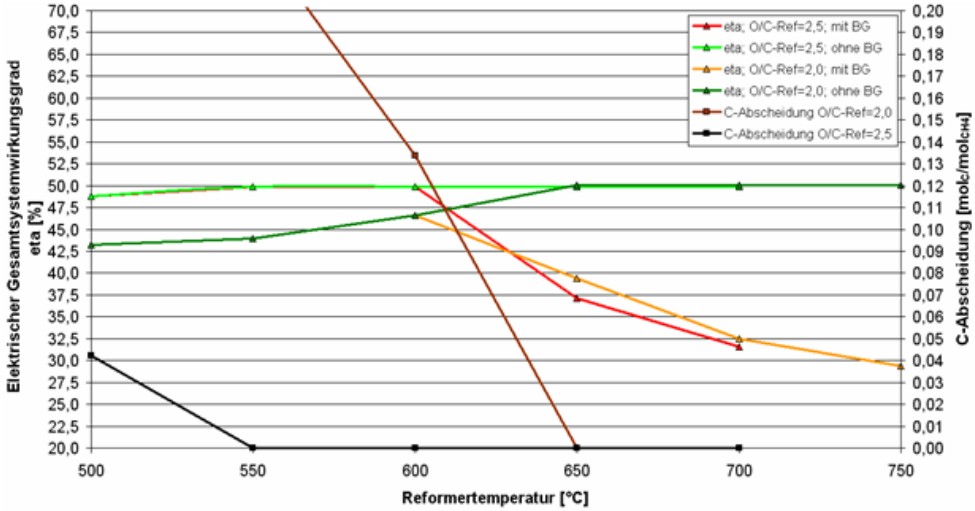


Abbildung 3-57: Elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad und Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur mit und ohne Biogasdosierung auf den Brenner für x_{CH4} = 65 %, FU = 70 %, $\eta_{el\text{-}ch}$ = 55,3 % und λ_{Br} = 3,0

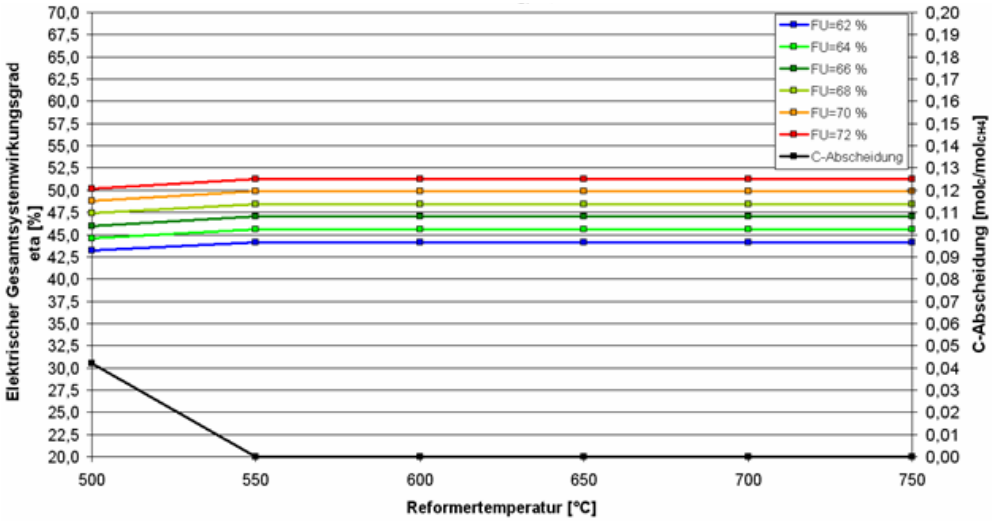


Abbildung 3-58: Elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad und Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur ohne Biogasdosierung auf den Brenner für x_{CH4} = 65 %, $\eta_{el\text{-}ch}$ = 55,3 %, λ_{Br} = 1,5 für O/C_{Ref} = 2,5

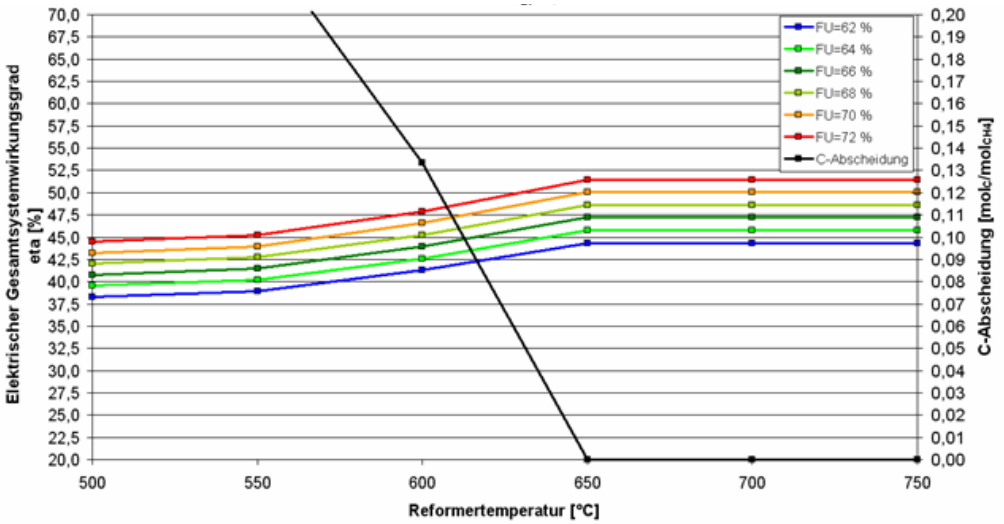


Abbildung 3-59: Elektrischer Gesamtsystemwirkungsgrad und Kohlenstoffabscheidung in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur ohne Biogasdosierung auf den Brenner für x_{CH4} = 65 %, $\eta_{el\text{-}ch}$ = 55,3 %, λ_{Br} = 1,5 für O/C_{Ref} = 2,0

Nach Abschluss der Arbeitspakete 2, 3 und 5 und insbesondere der letzten Messkampagne bezüglich der Biogaszusammensetzung in Arbeitspaket 1, ergaben sich wiederum neue Daten, die eine Anpassung der Simulation erforderten. Die neue durchschnittliche Biogaszusammensetzung lautet:

- x_{CH4} = 67,3 %,
- x_{CO2} = 29,1 %,
- Rest: N_2,

mit einem Schwankungsbereich der Komponenten CH_4 von 58 – 73 % und CO_2 von 23 – 41 %. Anhand dieser Zusammensetzung wurden mit der Simulation die benötigten Stoffströme bestimmt und eine Bewertung unterschiedlicher Regelungskonzepte vorgenommen.

Abbildung 3-60 zeigt die resultierenden Normvolumenströme für x_{CH4} = 67 %, O/C_{Ref} = 2,5 und P_{chem} = 2460 W in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur. Für den relevanten Temperaturbereich von 625 bis 650 °C, der mit dem Reformermodul realisiert werden konnte (siehe markierter Bereich in Abbildung 3-60), beträgt der Biogasnormvolumenstrom, der dem Reformer zugeführt werden muss, zwischen 5030 ml_N/min (@ 650 °C) und 5140 ml_N/min (@ 625 °C). Für ein O/C_{Ref} = 2,5 müssen 330 g/h (@ 650 °C) bzw. 336 g/h (@ 625 °C) zugeführt werden.

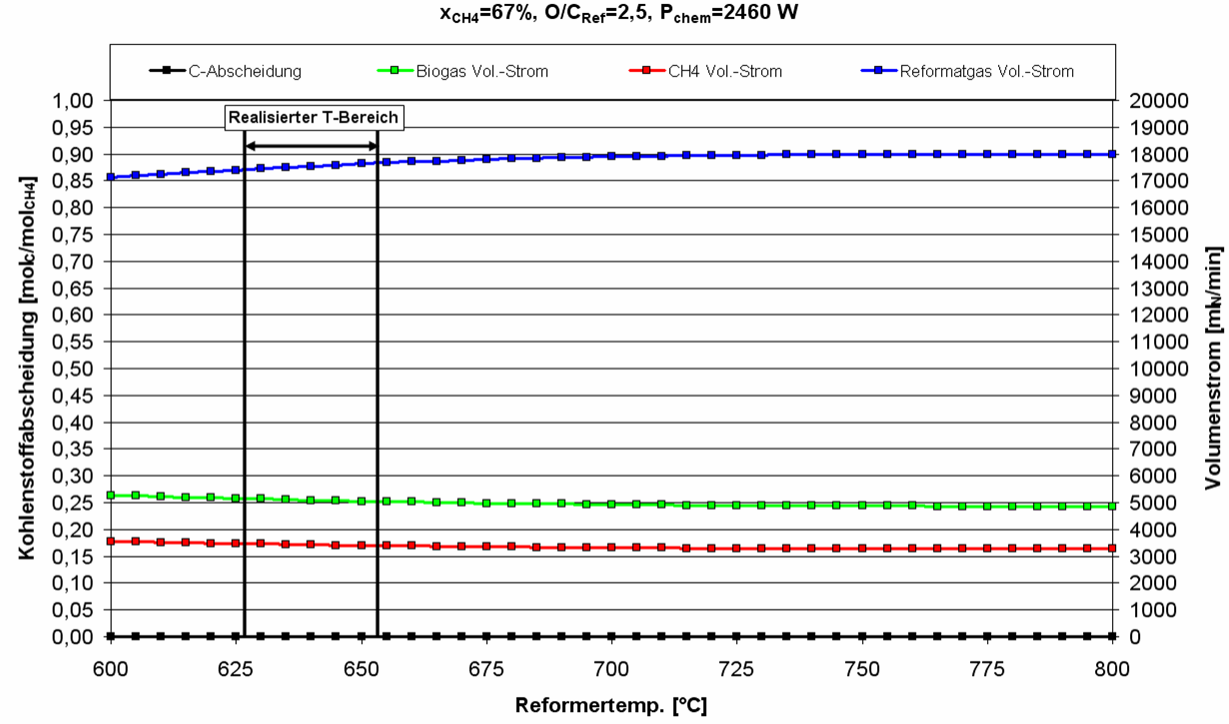


Abbildung 3-60: Biogas-, CH_4- und Reformatgasnormvolumenstrom für x_{CH4} = 67 %, O/C_{Ref} = 2,5 und P_{chem} = 2460 W

Eine Abschätzung des Wirkungsgrades und adiabaten Verbrennungstemperaturen für eine Variation der Brenngasausnutzung in der SOFC und einer Brennerstöchiometrie von λ_{Br} = 1,5 zeigt, dass die simulierten adiabaten Verbrennungstemperaturen den Werten für den alten Betriebspunkt mit x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5 entsprechen, so dass sich für den Betrieb des Brenners keine Änderungen ergeben (siehe Abbildung 3-61). Der Wirkungsgrad im relevanten Temperaturbereich steigt mit höherer Brenngasausnutzung kontinuierlich an. Ab einer Brenngasausnutzung von FU = 76 % ist bei einer Reformeraustrittstemperatur T_{Ref} > 640 °C allerdings wieder mit sinkendem Wirkungsgrad zu rechnen, da dann

wiederum Biogas auf den Brenner dosiert werden muss, um ein ausreichendes Temperaturniveau im Brenner zu halten. Für eine Reformeraustrittstemperatur von T_{Ref} = 630 °C kann die Brenngasnutzung bis FU = 78 % in der SOFC gefahren werden, ohne dass Biogas auf den Brenner dosiert werden muss. Die elektrische Leistung und der Wirkungsgrad liegen im Bereich von FU = 62 % bei P_{el} = 840 W und η = 41 % und steigen bis zu einem FU = 78 % auf P_{el} = 1050 W bei η = 51 % linear in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung an. Für eine höhere Brenngasnutzung muss Biogas auf den Brenner dosiert werden und der Wirkungsgrad fällt trotz weiterhin linear ansteigender elektrischer Leistung (siehe Abbildung 3-62).

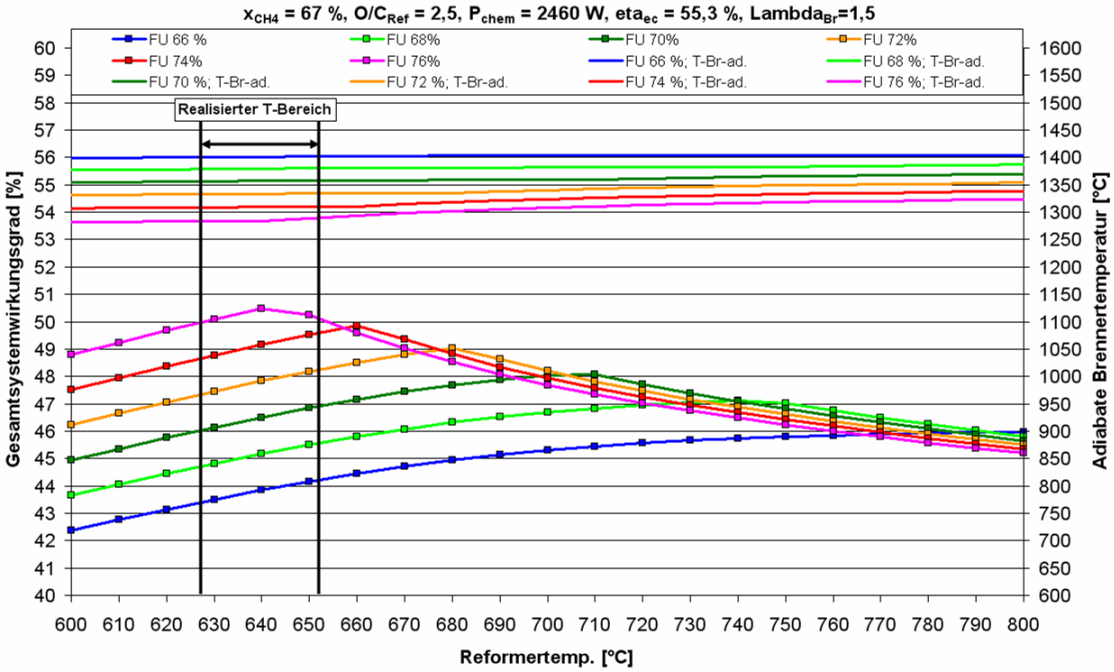


Abbildung 3-61: Adiabate Verbrennungstemperatur und Gesamtsystemwirkungsgrade bei Variation der Brenngasausnutzung in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur

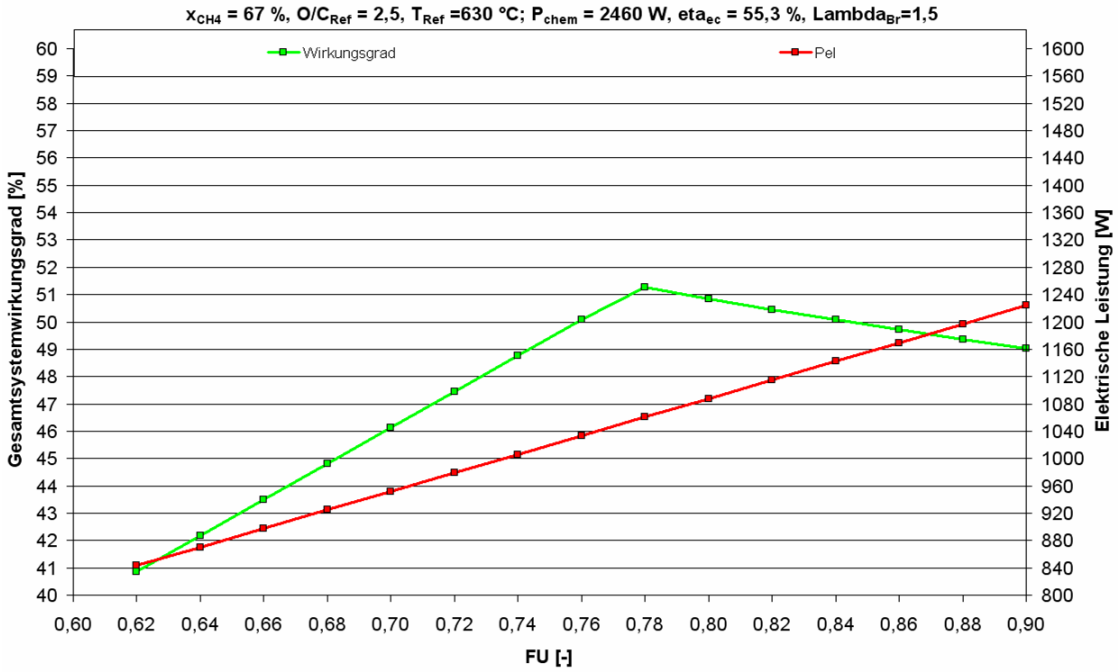


Abbildung 3-62: Gesamtsystemwirkungsgrad und elektrische Leistung in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung FU

Nach Auswertung dieser Simulation wurden für den neuen Nennbetriebspunkt folgende Daten festgelegt:

- 5,14 l_N/min Biogas und 336 g/h Wasser bei x_{CH4} = 67 % und O/C_{Ref} = 2,5,
- T_{Ref} = 630 °C,
- P_{chem} = 2460 W,
- FU = 70 %,
- 150 l_N/min Kathodenluft
- Keine Biogasdosierung auf den Brenner im stationären Betriebspunkt (also reiner AAG – Betrieb) und
- λ_{Br} = 2,0 – 2,25

Damit wird eine elektrische Leistung P_{el} = 950 W bei einem Systemwirkungsgrad von 46 % erwartet. Der Wirkungsgrad ist ca. 4 Prozentpunkte niedriger als bei der bisherigen Simulation, da in das Modell der SOFC eine automatische Berechnung der elektrischen Leistung und somit auch der Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung implementiert wurde. Durch diese Anpassung wurde eine realistischere Abbildung des zu erwartenden Wirkungsgrades erreicht.

Auf Basis dieser Simulation wurde dann eine simulative Bewertung unterschiedlicher Regelungskonzepte bezüglich des stationären Betriebes für das Gesamtsystem vorgenommen. Dazu wurde anhand des geplanten Gesamtsystemaufbaus zunächst die Ausgangslage bezüglich der aktiven Komponenten und der geplanten Sensorik bewertet. Die aktiven Komponenten sind:

- Die Pumpen/Gebläse für Stoffströme,
- Das Proportionalventil für Brennerluftdosierung und
- Die SOFC zur Bereitstellung der elektrischen Leistung.

Die zu dosierenden Stoffströme sind:

- die Kathodenluft,
- das Biogas auf den Reformer,
- das Biogas auf den Brenner (nur im Anfahrbetrieb) und
- das Wasser auf den Reformer.

Für das Gesamtsystem ist folgende Sensorik geplant:

- Thermoelemente,
- Druckmessdosen,
- Lambdasonde,
- Spannungsmessung,
- Gasanalytik und
- eine Volumenstrommessung bzw. die Kenntnis des Volumenstroms durch eine Dosierung über Mass-Flow-Controller oder durch ein Kennfeld bei Pumpen/Gebläsen.

Die aktiven Komponenten können in zwei Kategorien eingeteilt werden:

1. Komponenten, deren Betriebsweise in direkter Abhängigkeit des Systembetriebs stehen. Dies sind das Kathodenluftgebläse und das Proportionalventil zur Brennerluftdosierung.
2. Komponenten, deren Betriebsweise festgelegt werden muss. Dies sind die Biogaspumpe für den Reformer, die Wasserpumpe für den Reformer und die Strombelastung der SOFC.

Für das Kathodenluftgebläse, das anhand des Kathodenluftvolumenstroms die SOFC Kerntemperatur auf 850 °C regelt, ist die erforderliche Messtechnik in Form von Thermoelementen im ISM–Modul enthalten. Für das Proportionalventil gilt die Einschränkung, dass das λ_{Br} immer größer 1,5 sein muss und die maximale Brennertemperatur 950 °C nicht überschreiten darf. Dies kann über die vorgesehene Messtechnik in Form einer Lambdasonde und ebenfalls durch ein Thermoelement kontinuierlich überprüft werden. Das Proportionalventil wird also über die Lambdasonde und das Thermoelement geregelt. Diese beiden Regelungen sind Voraussetzung für den Systembetrieb und werden daher bei der Betrachtung der unterschiedlichen Regelungskonzepte nicht explizit bei jedem Konzept aufgeführt.

Für die Komponenten nach Punkt 2 ist keine Betriebsweise durch den Systembetrieb vorgegeben. Vielmehr müssen für einige Komponenten unterschiedliche Restriktionen beachtet werden, die sich aus den Simulationen und den Daten aus den Arbeitspaketen 1 bis 3 ergeben haben. Der Biogasnormvolumenstrom auf den Reformer, den die Biogaspumpe dosieren soll, ist theoretisch frei wählbar. Es muss lediglich beachtet werden, dass die Grenzen, die sich aus den Spezifikationen bzw. der Auslegung der einzelnen Systemkomponenten für den stationären Betriebspunkt ergeben, nicht über- bzw. unterschritten werden. Die Wasserpumpe ist abhängig von der Biogaspumpe für den Reformer. Es muss immer so viel Wasser dosiert werden, dass ein kritisches O/C_{Ref} nicht unterschritten wird und eine kohlenstoffablagerungsfreie Reformierung garantiert ist. Für die Betriebsweise der SOFC gilt, dass die Kerntemperatur – wie zuvor erwähnt – über die Kathodenluft auf ca. 850 °C gehalten werden muss und die Einzel-Zellspannung 0,7 V nicht unterschreiten sollte. Dies kann über die Strombelastung geregelt werden. Die dazu nötige Messtechnik ist durch die im ISM integrierte Spannungsüberwachung einzelner Zellblöcke (ein Block umfasst jeweils 5 Einzelzellen) vorhanden.

Da die Biogaspumpe für den Brenner nur im Anfahrbetrieb und nicht im stationären Betrieb eingesetzt wird, ist eine Betrachtung der Betriebsweise der Pumpe für eine simulative Bewertung der Regelungskonzepte hier nicht notwendig.

Aus diesen Betrachtungen können die folgenden vier Regelungskonzepte abgeleitet werden:

1. P_{chem} am Eingang der SOFC konstant. Die zu regelnden Komponenten sind die Biogaspumpe, die Wasserpumpe und die Strombelastung der SOFC. Die dazu benötigte Messtechnik sind eine Gasanalytik, eine Volumenstrom- und eine Spannungsmessung und ein Thermoelement zur Bestimmung der Reformer-austrittstemperatur. Das Problem bei diesem Konzept ist, dass P_{chem} nicht direkt messbar ist, sondern aus den Eduktvolumenströmen in Verbindung mit der Reformeraustrittstemperatur aufwändig berechnet werden muss. Des Weiteren können Schwankungen in der Biogaszusammensetzung nicht sofort durch die Regelung kompensiert werden, so dass sich aufgrund von Totzeiten im System auch Schwankungen bei P_{chem} ergeben.

2. Biogasnormvolumenstrom auf den Reformer konstant. Die zu regelnden Komponenten sind die Wasserpumpe und die Strombelastung der SOFC. Die dazu benötigte Messtechnik sind eine Volumenstrom- und eine Spannungsmessung.
3. Wassermassenstrom auf den Reformer konstant. Die zu regelnden Komponenten sind die Biogaspumpe und die Strombelastung der SOFC. Die dazu benötigte Messtechnik sind eine Volumenstrom- und eine Spannungsmessung.
4. Biogasvolumenstrom und Wassermassenstrom auf den Reformer konstant. Die zu regelnde Komponente ist nur die Strombelastung der SOFC. Die dazu benötigte Messtechnik ist nur eine Spannungsmessung.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit aller Konzepte ist ein stabiler Betrieb des Gesamtsystems auch bei schwankenden Biogaszusammensetzungen bzw. bei den folgenden Randbedingungen:

- Schwankende Biogaszusammensetzungen zwischen x_{CH4} = 58 – 73 % (Mittelwert 67,3 %).
- Reformeraustrittstemperaturen > 600 °C müssen gewährleistet werden (wurde bei der Charakterisierung des Reformermoduls gezeigt).
- O/C_{Ref} muss immer ausreichend hoch sein, um bei Reformierungstemperaturen von 600 °C Kohlenstoffabscheidung zu vermeiden (Werte aus Simulation + Messungen Reformermodul).
- P_{chem} am Eingang der SOFC so, dass eine Brenngasausnutzung FU > 68 % für alle Biogaszusammensetzungen möglich ist (Werte aus Simulation + Messungen SOFC bei P_{chem} = 2460 W; höheres P_{chem} bedeutet eine niedrigere maximale Brenngasausnutzung).
- Es muss eine Berechnung bzw. müssen Kennfelder für folgende Parameter hinterlegt sein:
  - $P_{chem} = f(T_{Ref}, x_{CH4}, \text{Vol.-Strom}_{Biogas}, \text{Vol.-Strom}_{H2O})$
  - $\text{Volumenstrom}_{Biogas} = f(T_{Ref}, x_{CH4})$
  - $\text{Massenstrom}_{H2O} = f(\text{Vol.-Strom}_{Biogas}, x_{CH4}, O/C_{Ref})$
  - Abrufbare elektrische Leistung an SOFC = $f(P_{chem}, FU, \text{Kennfeld}_{SOFC})$
- Alle Werte der folgenden Auswertung beziehen sich auf ein FU = 68 % und $eta_{el\text{-}ch}$ = 55,3 %.

Für die simulative Bewertung der unterschiedlichen Regelungskonzepte musste zunächst das Mindest-O/C_{Ref} ($O/C_{Ref,min}$) aus der Grenzfläche der Kohlenstoffabscheidung für unterschiedliche CH_4-Konzentrationen im Biogas und unterschiedliche Reformeraustrittstemperaturen abgeleitet werden. Als relevante Temperatur wurde dabei eine Reformeraustrittstemperatur von 600 °C zugrunde gelegt (Tabelle 3-14, rot hervorgehoben). Diese Temperatur konnte nach der Charakterisierung des Reformermoduls für alle untersuchten Betriebspunkte sichergestellt werden. Für die CH_4-Konzentrationen von x_{CH4} = 58 %, 67,3 % und 73 % ergab sich aus Abbildung 3-38 somit ein Mindest-O/C_{Ref} = 2,5 (@ 58 %), 2,2 (@ 67,3 %), 2,10 (@ 73,0 %) (siehe Tabelle 3-14). Mit diesen Voraussetzungen wurden die unterschiedlichen Konzepte bewertet.

Tabelle 3-14: Mindest-O/CRef für unterschiedliche Reformeraustrittstemperaturen

X_{CH4}	T_{Ref} [°C]	$O/C_{Ref,min}$ [-]
58,0	**600**	**2,50**
58,0	700	1,70
67,3	**600**	**2,20**
67,3	700	1,50
73,0	**600**	**2,10**
73,0	700	1,45

- **Konzept 1: Chemische Eingangsleistung der SOFC konstant, Biogas und Wasser nachführen**

Durch die Simulationen wurde gezeigt, dass bei einer konstanten chemischen Leistung P_{chem} am Eingang der SOFC der zuzuführende CH_4-Volumenstrom bei einer definierten Reformeraustrittstemperatur nahezu konstant ist. Abbildung 3-63 stellt diesen Sachverhalt im Temperaturbereich von 600 - 700 °C bei den CH_4-Konzentrationen 58 %, 67,3 % und 73 % für ein O/C_{Ref} = 2,5 und das jeweilige Mindest-O/C_{Ref} nach Tabelle 3-14 dar.

Aus den konstanten CH_4-Normvolumenströmen folgen Biogasnormvolumenströme zwischen 4662 ml_N/min (bei x_{CH4} = 73 %, O/C_{Ref} = 2,5 und T_{Ref} = 650 °C) und 5960 ml_N/min (bei x_{CH4} = 58 %, O/C_{Ref} = 2,5 und T_{Ref} = 625 °C). Der Wassermassenstrom beträgt nach Abbildung 3-64 zwischen 282 g/h und 358 g/h. Auffallend ist, dass der Wassermassenstrom entsprechend des jeweiligen Mindest-O/C_{Ref} für die unterschiedlichen CH_4-Konzentrationen im Biogas um weniger als 10 g/h voneinander abweicht. Dies deutet darauf hin, dass das System auch mit einem konstanten Wassermassenstrom betrieben werden kann und wird in Konzept 3 näher erläutert.

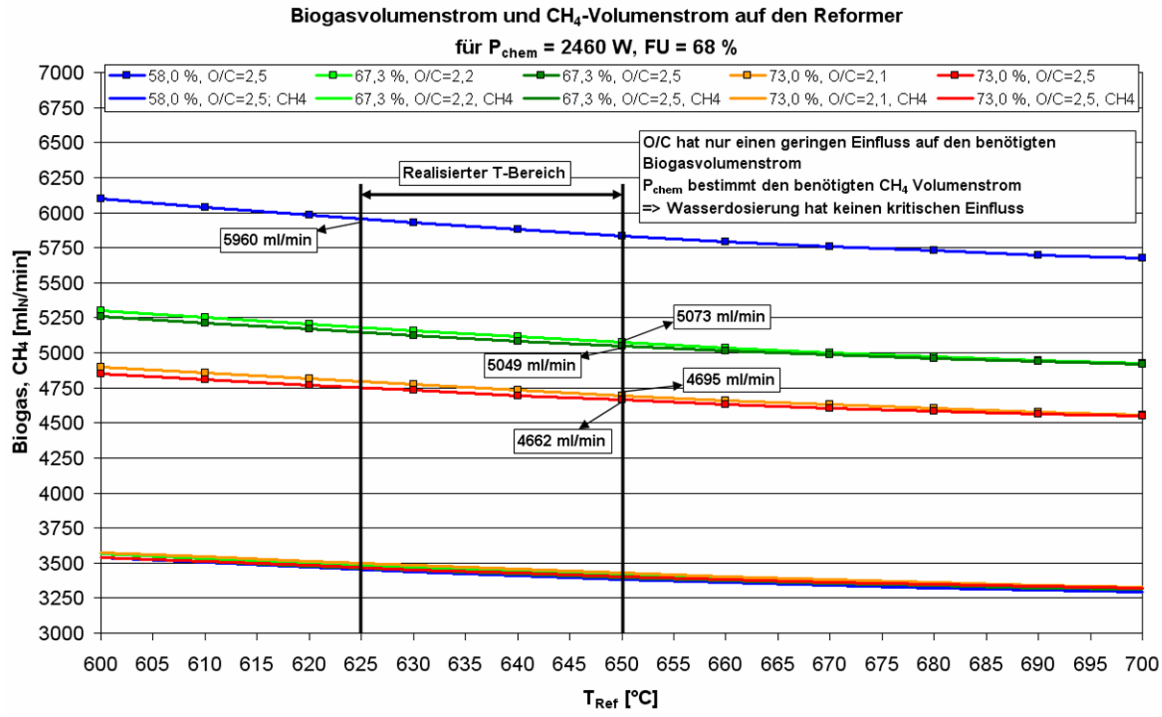


Abbildung 3-63: Biogas und CH_4-Normvolumenstrom auf den Reformer bei unterschiedlichen O/C_{Ref} für P_{Chem} = 2460 W und FU = 68 % in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur

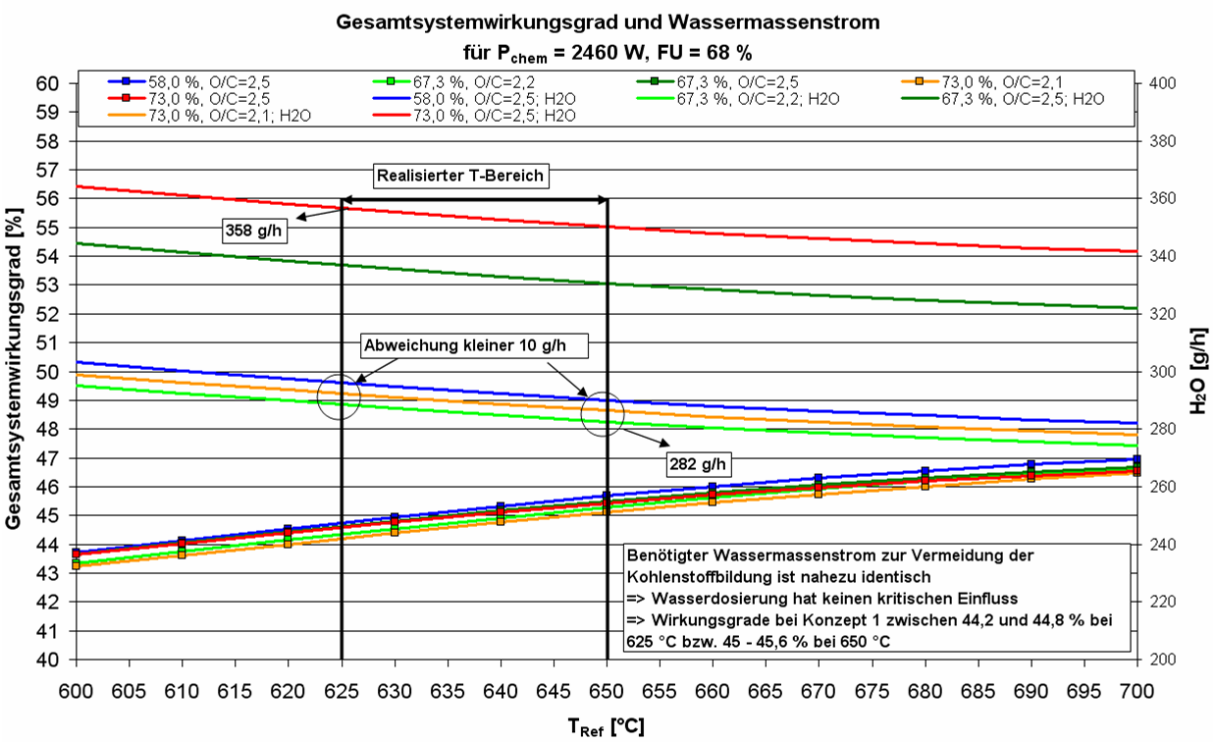


Abbildung 3-64: Gesamtsystemwirkungsgrad und Wassermassenstrom auf den Reformer bei unterschiedlichen O/C_{Ref} für P_{chem} = 2460 W und FU = 68 %

Eine Betrachtung der Gesamtsystemwirkungsgrade, die bei einer konstanten chemischen Leistung P_{chem} = 2460 W und einer Nachführung des Biogasnormvolumenstroms und Wassermassenstroms erreicht werden können, zeigt, dass für die Variationen nur Unterschiede von ca. 0,6 % im Wirkungsgrad festzustellen sind. Bei einer Reformeraustrittstemperatur von 625 °C beträgt der Gesamtsystemwirkungsgrad zwischen 44,2 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 2,1) und 44,8 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 2,5) bzw. zwischen 45,0 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 650 °C und O/C_{Ref} = 2,1) und 45,6 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 650 °C und O/C_{Ref} = 2,5). Für P_{chem} = 2460 W und FU = 68 % kann in allen Punkten von einer konstanten elektrischen Leistung P_{el} = 925 W ausgegangen werden.

- **Konzept 2: Biogas konstant und Wasser nachführen**

Ein konstanter Biogasnormvolumenstrom bei fluktuierender Biogaszusammensetzung entspricht einer variierenden chemischen Leistung am Eingang der SOFC. Der Biogasvolumenstrom ist so einzustellen, dass P_{chem} maximal 2460 W beträgt, um ein FU von 0,68 sicherzustellen Für die mittlere CH_4-Konzentration von 67,3 % müssen nach Abbildung 3-63 ca. 5073 ml_N/min Biogas bei einem O/C_{Ref} = 2,5 zugeführt werden. Bei einer Fixierung des Biogasnormvolumenstroms ergibt sich die in Abbildung 3-65 dargestellte chemische Leistung für abweichende CH_4-Konzentration. Für x_{CH4} = 73,0 % und 5073 ml_N/min Biogas würde die chemische Leistung am Eingang der SOFC also mit P_{chem} = 2670 W deutlich zu hoch sein. Eine Reduzierung auf 4662 ml_N/min Biogas ist notwendig, wie aus Abbildung 3-63 abzuleiten und in Abbildung 3-66 erkennbar ist.

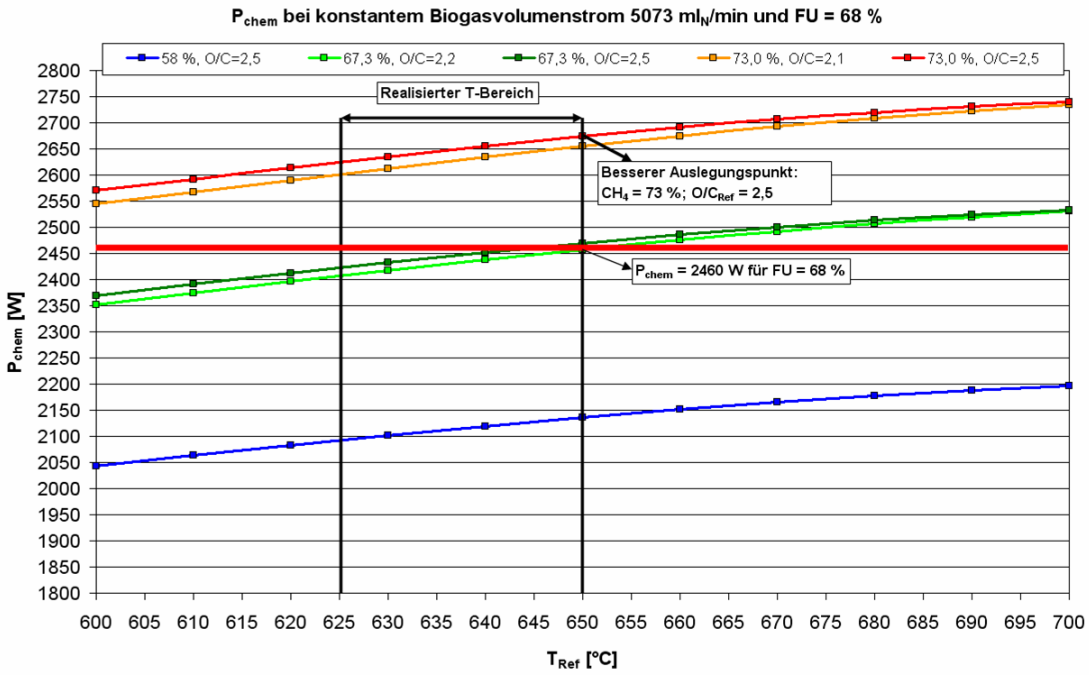


Abbildung 3-65: Chemische Leistung für einen Biogaseinsatz von 5073 ml_N/min bei unterschiedlichen x_{CH4} und O/C_{Ref} in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur

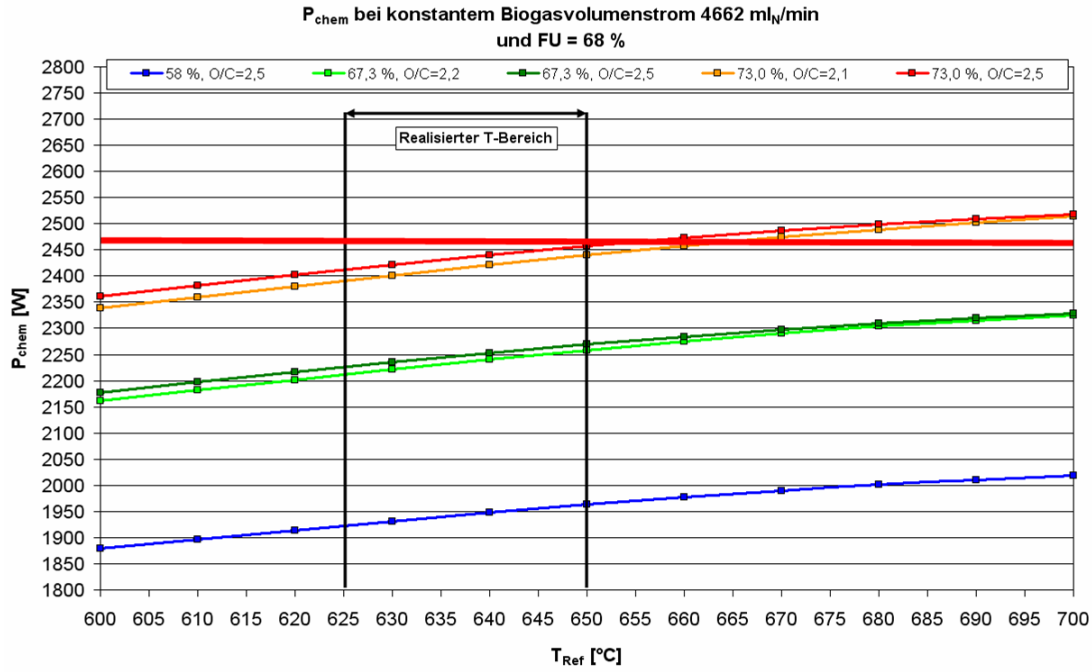


Abbildung 3-66: Chemische Leistung für einen Biogaseinsatz von 4662 ml_N/min bei unterschiedlichen x_{CH4} und O/C_{Ref} in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur

Da bei einem konstanten Biogasnormvolumenstrom die chemische Leistung in Abhängigkeit der CH_4-Konzentration im Biogas variiert, ist auch die elektrische Leistung der SOFC nicht mehr konstant. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht efunden werden.** zeigt die elektrische Leistung, die sich in den unterschiedlichen Betriebspunkten ergibt. Diese variiert im realisierten Temperaturbereich zwischen 725 W und 925 W. Die daraus resultierenden Gesamtsystemwirkungsgrade liegen zwischen 44,2 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 2,1) und 44,8 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 2,5) bzw. zwischen 45,0 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 650 °C und O/C_{Ref} = 2,1) und 45,6 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 650 °C und

O/C_{Ref} = 2,5) bei einem Tabelle 3-15 entsprechenden Wassermassenstrom für die unterschiedlichen Betriebspunkte.

Tabelle 3-15: Benötigter Wassermassenstrom für unterschiedliche x_{CH4} und O/C_{Ref} bei konstantem Biogasnormvolumenstrom von 4662 ml_N/min

x_{CH4}	O/C_{Ref} [-]	H_2O [g/h]
58,0	2,5	231,7
67,3	2,2	259,7
67,3	2,5	305,2
73,0	2,1	284,4
73,0	2,5	350,2

- **Konzept 3: Wasser konstant und Biogas nachführen**

Bei diesem Regelungskonzept soll der Wassermassenstrom konstant gehalten werden und der Biogasvolumenstrom derart nachgeführt werden, dass sich eine chemische Leistung von P_{chem} = 2460 W am Eingang der SOFC ergibt. In Abbildung 3-64 ist zu erkennen, dass bei konstanter chemischer Leistung und entsprechenden Biogasnormvolumenströmen ein Wassermassenstrom von 300 g/h ausreichend ist, um bei allen CH_4-Konzentrationen ein Mindest–O/C_{Ref} im realisierten Temperaturbereich zu garantieren. Die entsprechenden Biogasnormvolumenströme (4695 bis 5960 ml_N/min) ergeben sich aus Abbildung 3-63 und sind in Abbildung 3-67 neben dem Gesamtsystemwirkungsgrad in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur dargestellt. Es kann von einer konstanten elektrischen Leistung von P_{el} = 925 W bei einer Brenngasausnutzung von FU = 68 % ausgegangen werden. Der daraus resultierende Gesamtsystemwirkungsgrade liegt zwischen 44,2 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 2,1) und 44,8 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 2,5) bzw. zwischen 45,0 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 650 °C und O/C_{Ref} = 2,1) und 45,6 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 650 °C und O/C_{Ref} = 2,5) mit einer Tendenz zum höheren Gesamtsystemwirkungsgrad bei niedrigeren CH_4-Konzentrationen im Biogas.

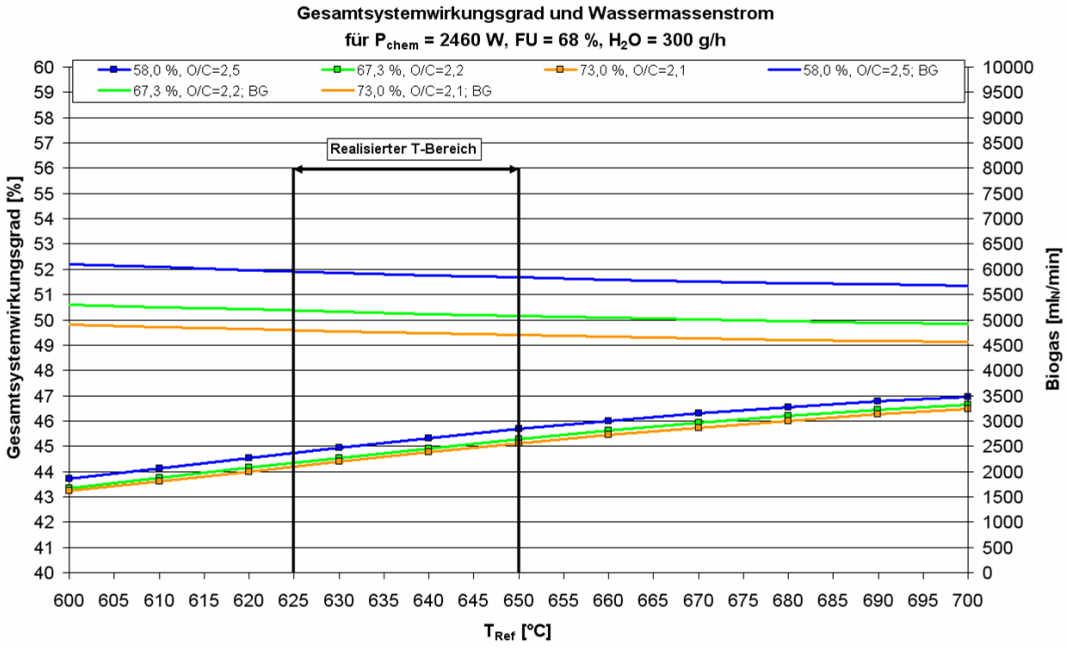


Abbildung 3-67: Gesamtsystemwirkungsgrad und Biogaseinsatz für 300 g/h Wasserzudosierung bei unterschiedlichen x_{CH4} in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur

- **Konzept 4: Wasser und Biogas konstant**

Nach den Herleitungen für die ersten drei Konzepte konnten für dieses Regelungskonzept die Eingangsbedingungen direkt abgeleitet werden. Mit einem konstanten Wassermassenstrom von 300 g/h und einem konstanten Biogasnormvolumenstrom von 4662 ml_N/min können alle Kriterien eingehalten werden und es ergeben sich die in Tabelle 3-16 dargestellten O/C_{Ref}-Verhältnisse, die über den Mindest-O/C_{Ref}-Verhältnissen für eine Reformeraustrittstemperatur von 600 °C liegen (Vergleich Tabelle 3-15). Nach Abbildung 3-68 können bei chemischen Leistungen zwischen P_{chem} = 1920 W und P_{chem} = 2460 W elektrische Leistungen zwischen P_{el} = 725 W und P_{el} = 925 W bei einer Brenngasausnutzung von FU = 68 % erwartet werden. Die daraus resultierenden Gesamtsystemwirkungsgrade liegen zwischen 44,2 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 2,19) und 45,0 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 625 °C und O/C_{Ref} = 3,02) bzw. zwischen 45,2 % (bei x_{CH4} = 73 %, T_{Ref} = 650 °C und O/C_{Ref} = 2,19) und 45,8 % (bei x_{CH4} = 58 %, T_{Ref} = 650 °C und O/C_{Ref} = 3,02).

Tabelle 3-16: O/C_{Ref}-Verhältnisse im Vergleich zu $O/C_{Ref,min}$ bei konstantem Wassermassenstrom von 300 g/h und konstantem Biogasnormvolumenstrom von 4662 ml_N/min

x_{CH4}	O/C_{Ref} [-]	$O/C_{Ref, min}$ [-]
58,0	3,02	2,5
67,3	2,46	2,2
73,0	2,19	2,1

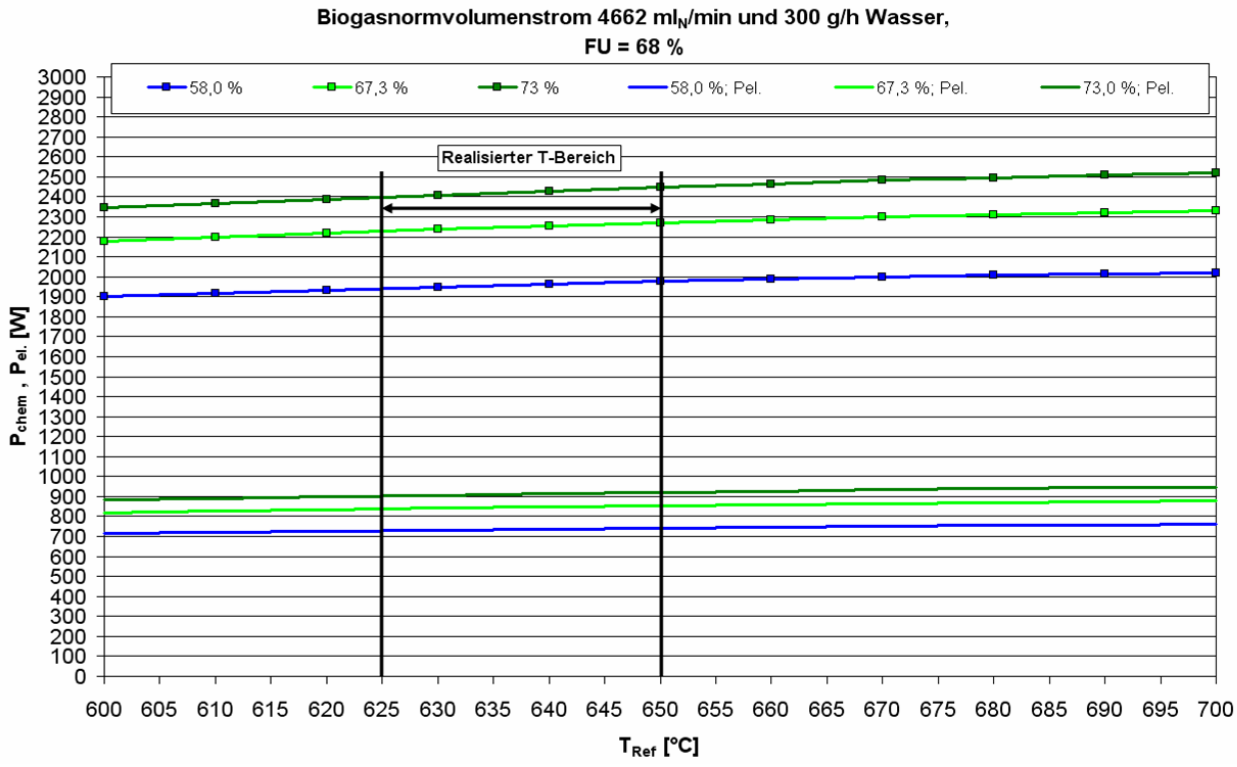


Abbildung 3-68: Chemische Leistung und elektrische Leistung bei konstanter Dosierung von 4662 ml_N/min Biogas und 300 g/h Wasser in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur

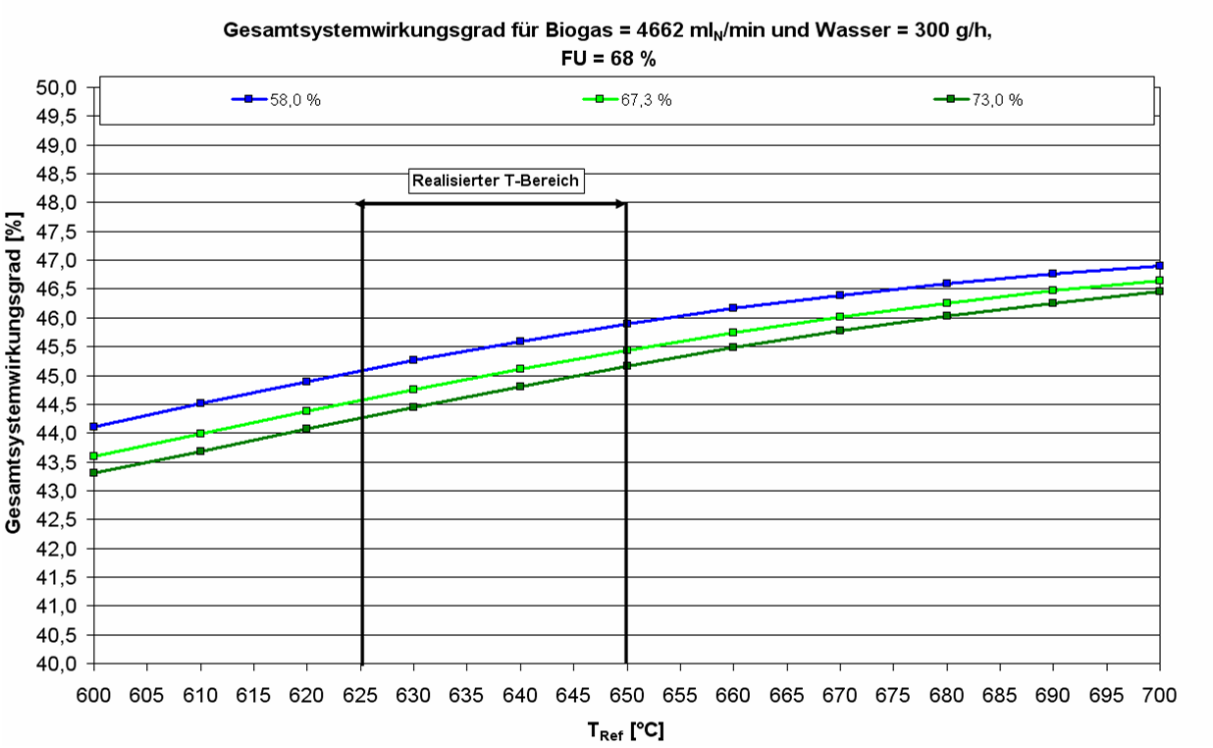


Abbildung 3-69: Gesamtsystemwirkungsgrad bei konstanter Dosierung von 4662 ml$_N$/min Biogas und 300 g/h Wasser in Abhängigkeit der Reformeraustrittstemperatur

Tabelle 3-17 stellt die ermittelten Parameter der einzelnen Regelungskonzepte mit Bewertung gegenüber. Bezüglich des Gesamtsystemwirkungsgrades hebt sich kein Konzept besonders hervor, so dass alle Konzepte die gleiche Bewertung bekommen (++). Allerdings differiert die elektrische Leistung bei den unterschiedlichen Konzepten, so dass Konzept 1 und 3 (konstant 925 W) eine höhere Bewertung (++) erhalten als Konzept 2 und 4 (+), bei denen die elektrische Leistung zwischen 725 W und 925 W schwankt. Die Wasserdosierung kann konstant gehalten werden, da der Einfluss auf die Wirkungsgrade und die elektrische Leistung vernachlässigbar ist. Bezüglich der benötigten Messtechnik, der Regelung der Komponenten und der Systemstabilität ist Konzept 4 (++) den anderen Konzepten überlegen, da nur die SOFC geregelt werden muss. Für die anderen Komponenten ist eine Steuerung ausreichend. Konzept 4 ist somit die bevorzugte Variante. Konzept 3 ermöglicht eine relativ konstante elektrische Leistung bei höherem messtechnischen und regelungstechnischen Aufwand, da der Biogasnormvolumenstrom in Abhängigkeit der CH_4-Konzentration und der Reformeraustrittstemperatur nachgeführt werden muss. Letztendlich müssen die Vorteile bzw. Nachteile der unterschiedlichen Konzepte am Gesamtsystem überprüft werden. Stabiler Betrieb mit Gesamtsystemwirkungsgraden zwischen 44 % und 46 % sollte bei entsprechender Regelung der SOFC aber mit allen Konzepten möglich sein. Eine erste Inbetriebnahme des Gesamtsystems mit Konzept 4 ist zu empfehlen, bis ein stabiler Gesamtsystembetrieb nur durch die Regelung der SOFC gewährleistet werden kann. Danach können gegebenenfalls die anderen Konzepte am Gesamtsystem getestet werden.

Tabelle 3-17: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Regelungskonzepte mit Bewertung

	Biogas [ml_N/min]	**H_2O [g/h]**	**O/C_{Ref} [-]**	**P_{chem} [W]**	**P_{el} [W]**	**eta [%]**
Konzept 1	4660 - 6000	280 - 360	2,1 - 2,5	2460	925	44,2 – 45,6
Konzept 2	4660	230 - 350	2,1 - 2,5	1925 - 2460	725 - 925	44,2 – 45,6
Konzept 3	4660 - 6000	300	2,2 - 2,5	2460	925	44,2 – 45,6
Konzept 4	4660	300	2,2 - 3,0	1940 - 2460	725 - 925	44,2 – 45,8
	Wirkungs-grad	P_{el}	Mess-technik	Regelung	System-stabilität	Auswertung
Konzept 1	++	++	0	0	0	**4**
Konzept 2	++	+	+	+	+	**6**
Konzept 3	++	++	+	+	+	**7**
Konzept 4	++	+	++	++	++	**9**

3.4.3 Gesamtsystemsimulation mit realen Betriebsdaten

Die Gesamtsystemsimulation mit realen Betriebsdaten wurde zunächst nach der Inbetriebnahme des Gesamtsystems im Labor der CUTEC durchgeführt. Folgende Betriebsdaten wurden eingestellt:

- Biogasnormvolumenstrom 4,9 l_N/min
- Mittlere CH_4-Konzentration im synthetischen Biogas = 67,3 %
- O/C_{Ref} = 2,5
- T_{SOFC} = 860 °C
- U_{ISM} = 40 V

Die Bewertung der Gesamtsystemperformance wurde anhand der Produktgas-konzentration nach dem Reformer im Vergleich mit der thermodynamischen Gleich-gewichtskonzentration, der AAG-Konzentration im Vergleich zu den simulierten Konzentrationen bei Variation der Brenngasausnutzung und der resultierenden elektrischen Leistung und dem daraus folgenden Gesamtsystemwirkungsgrad zur simulierten Leistung bzw. zum simulierten Wirkungsgrad vorgenommen. Die Gaskonzentrationen wurden mit einer Online-Gasanalytik ermittelt.

Abbildung 3-70 zeigt die gemessenen Produktgaskonzentrationen im Reformat im Vergleich zu den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen. Für den Betriebspunkt korrelieren die Produktgaskonzentrationen gut mit dem thermodynami-schen Gleichgewicht und die erreichten Reformeraustrittstemperaturen liegen in dem Temperaturbereich, den man nach der Charakterisierung des Reformermoduls erwarten konnte.

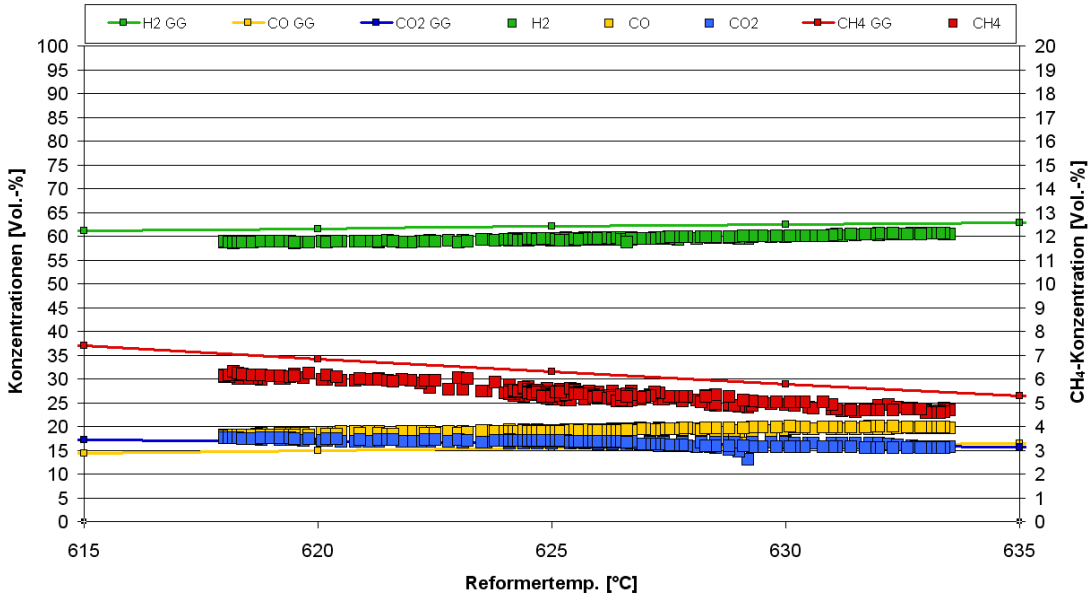


Abbildung 3-70: Vergleich der gemessenen Produktgaskonzentration mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration bei x_{CH4} = 67,3 % und O/C_{Ref} = 2,5

Die Brenngasausnutzung der SOFC konnte nicht direkt gemessen sondern musste abgeschätzt bzw. berechnet werden. Dazu standen theoretisch die folgenden unterschiedlichen Methoden zur Verfügung:

1. Abschätzen der Brenngasausnutzung über die AAG-Konzentration nach der SOFC
2. Berechnung der Brenngasausnutzung über den Strom I der SOFC und P_{chem}
3. Berechnung der Brenngasausnutzung über P_{chem} und $\eta_{el\text{-}ch}$

Für die Methoden 2 und 3 ergab sich die in Abbildung 3-71 jeweils dargestellte Brenngasausnutzung. Die gemessenen Konzentrationen korrelieren gut mit den simulierten Konzentrationen, auch wenn Abweichungen vorhanden sind. Dies liegt allerdings darin begründet, dass der CO_2-Messbereich der eingesetzten Gasanalyse nur 0 - 50 % betrug und bei der gewählten Brenngasausnutzung die CO_2-Konzentration im AAG höher als 50 % war. Somit ist der maximal angezeigte Wert der Gasanalyse 50 %, wie in Abbildung 3-71 für die Brenngasausnutzung zwischen 70 und 76 % erkennbar ist. Da über eine interne Querempfindlichkeitskorrektur ein fehlerbehafteter CO_2-Messwert auch einen Einfluss auf die Konzentrationsbestimmungen der anderen Sensoren hat, können die Abweichungen darüber erklärt werden. Aus diesem Grund konnte bei diesen Messungen ein Vergleich über Methode 1 nicht durchgeführt werden. Tendenziell führen aber die angewandten Methoden zu einem FU zwischen 70 und 76 %.

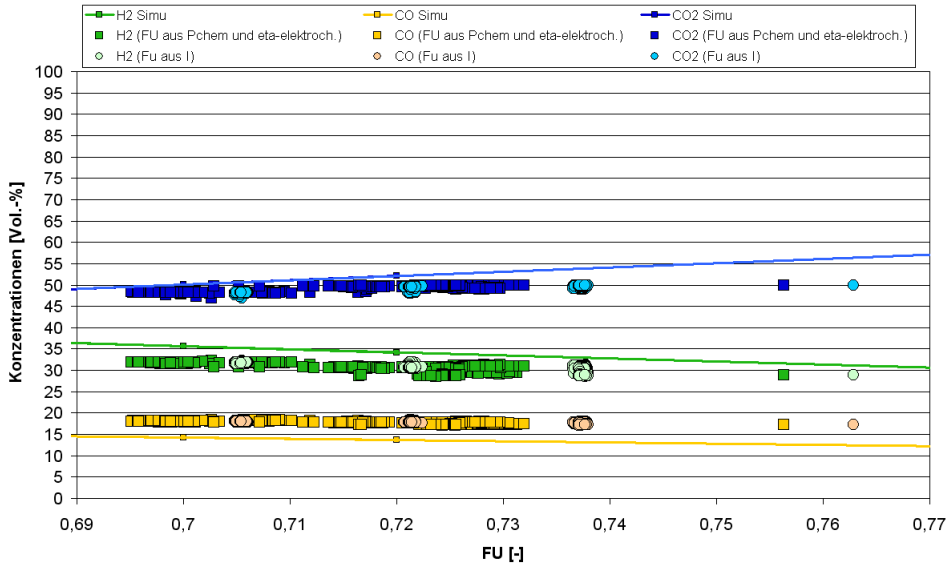


Abbildung 3-71: Vergleich von gemessener AAG-Zusammensetzung und Simulation für die Variation der Brenngasausnutzung bei x_{CH4} = 67,3 % und O/C_{Ref} = 2,5

Die ermittelte elektrische Leistung und der daraus resultierende Systemwirkungsgrad stimmt mit den simulierten Werten gut überein (siehe Abbildung 3-72). Bei einer elektrischen Leistung von 900 – 950 W in Abhängigkeit der Brenngasausnutzung wird ein Wirkungsgrad von 45 – 50 % erzielt. Im Umkehrschluss kann man davon ausgehen, dass somit auch die AAG-Zusammensetzungen von der Simulation präzise vorausgesagt werden und die detektierten Abweichungen der Messungenauigkeit der Gasanalyse zuzuordnen sind. CH_4 wurde im AAG nicht detektiert, somit wurde die Annahme, dass nach der SOFC kein CH_4 mehr im AAG enthalten ist, durch die Messung bestätigt.

Im Laborbetrieb konnte also nachgewiesen werden, dass die Performance des Reformermoduls im Gesamtsystembetrieb der Performance entspricht, die nach der Charakterisierung erwartet werden konnte. Ebenso konnte das Verhalten der SOFC anhand der Charakterisierung so gut vorausgesagt werden, dass die Simulation durch die Einarbeitung der Daten aus der Charakterisierung beider Komponenten das Systemverhalten sehr gut abbildet.

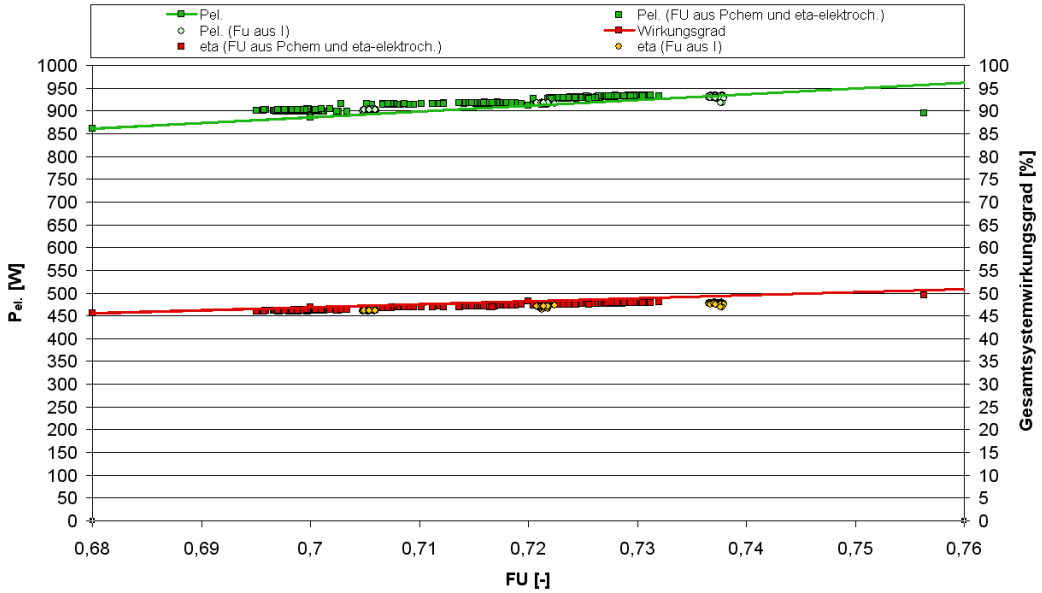


Abbildung 3-72: Vergleich von gemessener elektrischer Leistung sowie Gesamtsystemwirkungsgrad und Simulation für unterschiedliche Brenngasausnutzung bei x_{CH4} = 67,3 % und O/C_{Ref} = 2,5

Anschließend wurde das Gesamtsystem an der Biogasanlage der Nordzucker AG in Uelzen betrieben. Dabei wurde das Reformermodul auch beim Betrieb mit realem Biogas überprüft und die Simulation validiert. Dazu wurden während des Betriebs für jeden Messpunkt die Gaskonzentrationen hinter dem Reformer, hinter der SOFC und im Rauchgas gemessen, um einen Vergleich mit der Simulation vornehmen zu können. Die durchschnittliche CH_4-Konzentration im Biogas an den Messtagen war sehr stabil bei x_{CH4} = 67 – 69 %, so dass die Simulation für eine mittlere CH_4-Konzentration von 68 % durchgeführt wurde und somit eine hinreichende Genauigkeit gegeben war.

Die Betriebspunkte, die bewertet wurden, waren:

- x_{CH4} = 68 %
- Biogasnormvolumenstrom zwischen 3,7 und 4,3 l_N/min
- O/C_{Ref} = 2,2 – 2,8
- U_{SOFC} = 39 – 42 V
- T_{SOFC} = 860 °C

Die Bewertung des Gesamtsystembetriebs mit realem Biogas wurde ebenso wie im Laborbetrieb vorgenommen. Einziger Unterschied war, dass die jeweiligen Konzentrationen nun mit einer mobilen Gasanalyse des ZBT aufgenommen wurden.

Auch hier zeigt sich, dass in allen Punkten das Reformermodul die Edukte bis zum thermodynamischen Gleichgewicht umsetzte. Exemplarisch sind in Abbildung 3-73 für unterschiedliche Betriebspunkte die gemessenen Produktgaskonzentrationen bei x_{CH4} = 68 % und O/C_{Ref} = 2,5 bei Biogasnormvolumenströmen von 1,9 bis 4,3 l_N/min von zwei unterschiedlichen Messtagen im Vergleich zur thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration über der Reformeraustrittstemperatur aufgetragen. Des Weiteren zeigt die gute Übereinstimmung, dass neben CH_4 und CO_2 keine nennenswerten anderen Komponenten im Biogas enthalten sind. Somit wurde auch dieser Ansatz, der in der Simulation aufgrund der einzelnen Messkampagnen gemacht wurde, durch den Vergleich bestätigt. Dies gilt auch für andere O/C_{Ref}-Verhältnisse (siehe Abbildung 3-74).).

In Abbildung 3-73 und Abbildung 3-74 fällt allerdings auf, dass die Reformeraustrittstemperaturen mit T_{Ref} > 650 °C im Vergleich zur Charakterisierung des Reformermoduls und der Inbetriebnahme im CUTEC Labor deutlich über den dort realisierten 630 °C liegen. Grund dafür war eine teilweise Degradation der SOFC, die in den dargestellten Betriebspunkten nicht die anvisierten Brenngasausnutzung von FU = 68 % erreichte. Dadurch wurde dem Brenner eine höhere Leistung über das AAG zugeführt. Als direkte Folge wurden bei diesen Betriebspunkten auch höhere Reformeraustrittstemperaturen erreicht.

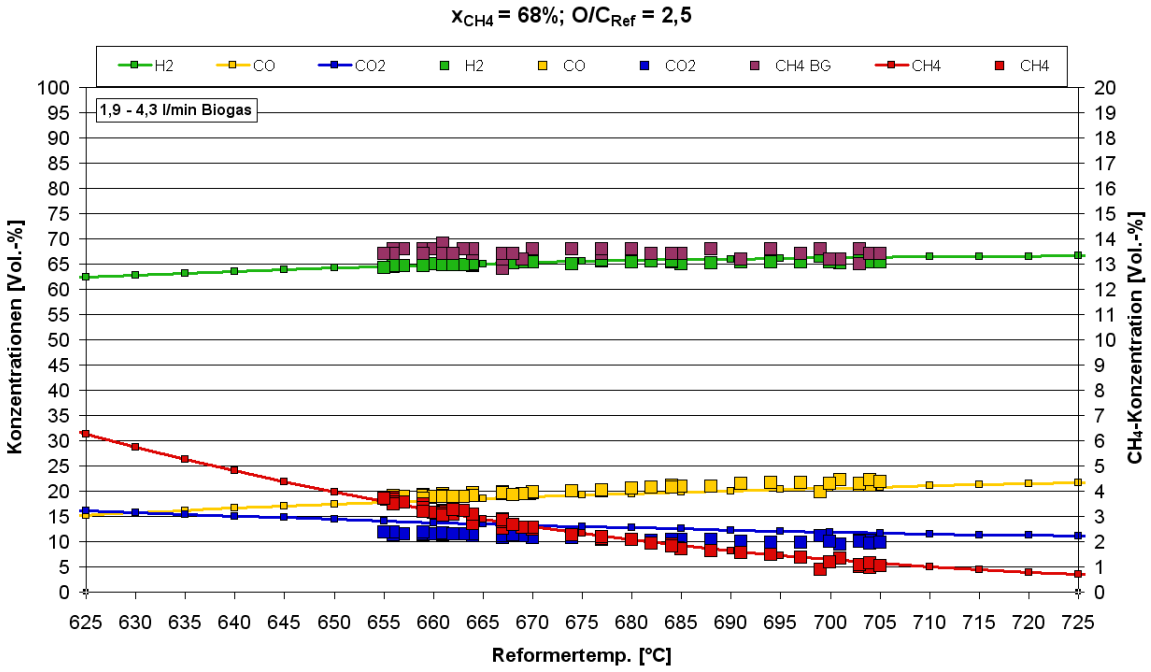


Abbildung 3-73: Vergleich der gemessenen Produktgaskonzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht bei x_{CH4} = 68 % und O/C_{Ref} = 2,5

Die Auswirkung der Degradation der SOFC konnte über die Brenngasausnutzung und die elektrische Leistung bewertet werden, die die SOFC bei einem bestimmten Spannungsniveau noch liefern konnte. Anvisiert war laut Nennbetriebspunkt eine Brenngasausnutzung von 68 % bei einer chemischen Eingangsleistung von P_{chem} = 2460 W. Die Abschätzung bzw. Berechnung der Brenngasausnutzung anhand der unterschiedlichen Methoden für den Betriebspunkt mit x_{CH4} = 68 % und O/C_{Ref} = 2,5 vom 17.01.2012 ist in Abbildung 3-75 dargestellt.

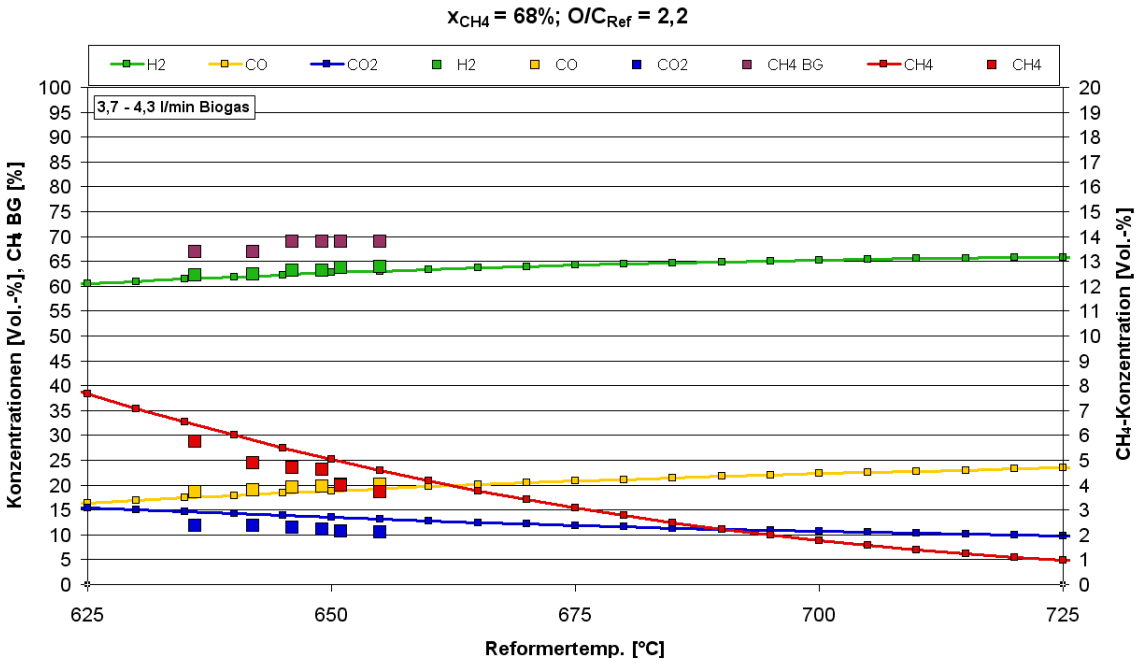


Abbildung 3-74: Vergleich der gemessenen Produktgaskonzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht bei x_{CH4} = 68 % und O/C_{Ref} = 2,2

Die Bestimmung der Brenngasausnutzung über die gemessene AAG-Zusammensetzung liefert für einen Biogasnormvolumenstrom von 3,7 bzw. 4,0 l_N/min (entsprechend einer chemischen Leistung von 1806 bzw. 1960 W) und einem Spannungsniveau von 41 V am ISM eine Brenngasausnutzung von 55 %. Erhöht man den Biogasnormvolumenstrom auf 4,3 l_N/min und somit die chemische Leistung auf P_{chem} = 2090 W sinkt die maximal mögliche Brenngasausnutzung bei gleichem Spannungsniveau von FU = 55 % auf FU = 53 %.

Für die Bestimmung über den Strom oder P_{chem} ergeben sich allerdings deutlich höhere Werte. Diese liegen für einen Biogasnormvolumenstrom von 3,7 bzw. 4,0 l_N/min zwischen 60 ≤ FU ≤ 64 % und bei Biogasnormvolumenstrom von 4,3 l_N/min bei ca. 58 %.

Diese Diskrepanz wurde auch am nächsten Messtag festgestellt. Die über den Strom oder P_{chem} bestimmte Brenngasausnutzung lag bis zu 8 % höher als die über die AAG-Zusammensetzung bestimmte (siehe Abbildung 3-76). Bei einer Erhöhung des Biogasnormvolumenstroms von 3,7 l_N/min auf 4,0 l_N/min und letztendlich auf 4,3 l_N/min sinkt die maximal mögliche Brenngasausnutzung von 60 % (@ 3,7 l_N/min), über 58 % (@ 4,0 l_N/min) auf 56 % (@ 4,3 l_N/min) bei der Bestimmung nach der AAG-Zusammensetzung. Für die Bestimmung über den Strom erhält man eine Brenngasausnutzung von 68 %, 63 % bzw. 60 %. Woher diese Diskrepanz kommt, die bei den Laborversuchen nicht festzustellen war, konnte nicht abschließend geklärt werden. Ein Fehler der Gasanalyse konnte aber nach einer Überprüfung ausgeschlossen werden. Festzustellen bleibt, dass die gemessenen AAG-Zusammensetzungen in Verbindung mit der Brenngasausnutzung aus dem Strom deutlich höhere Abweichungen zur Simulation aufweisen.

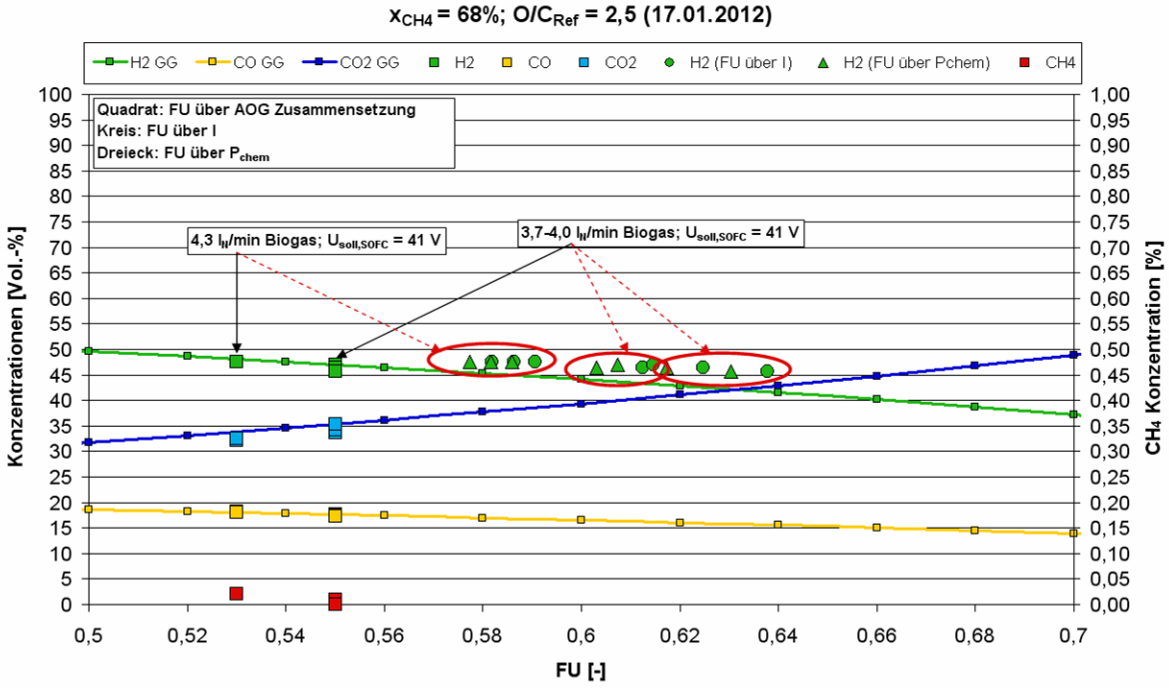


Abbildung 3-75: Brenngasausnutzung über AAG-Zusammensetzung, Strom und P_{chem} im Vergleich zur Simulation für den Betriebspunkt bei x_{CH4} = 68 % und O/C_{Ref} = 2,5 vom 17.01.2012

Es konnte auch gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung der Kerntemperatur in der SOFC von 860 °C auf 865 °C bei konstanter ISM-Spannung von 39 V eine Erhöhung der Brenngasausnutzung von einem Prozentpunkt zu erreichen ist (Vergleich 4,3 l_N/min @ 39 V bei 860 °C und 865 °C). Eine Absenkung der ISM-Spannung von 41 V auf 39 V bei konstanter Temperatur von 860 °C hat eine

Erhöhung der Brenngasausnutzung von 56 % auf 60 % im Betriebspunkt mit 3,7 l_N/min Biogas zur Folge.

Trotz aller Variationen der Betriebsparameter konnte der Nennbetriebspunkt allerdings nicht mehr angefahren werden, da die SOFC nicht unterhalb eines Spannungsniveaus von 39 V betrieben werden soll (immer in Verbindung mit der minimalen Einzel-Zellspannung) und die daraus resultierende niedrige Brenngasausnutzung bei den gewählten Eduktnormvolumenströmen Probleme beim Betrieb des Reformermoduls bereiten.

Ein Vergleich der elektrischen Leistung und der daraus resultierenden Wirkungsgrade zeigte dennoch eine gute Übereinstimmung der Simulation mit den realen Messdaten auch bei niedriger Brenngasausnutzung. Für die Bestimmung der Brenngasausnutzung über die AAG-Zusammensetzung liefert die Simulation präzise Werte. Auch hier zeigen die durch den Strom berechneten Werte bei höherer Brenngasausnutzung deutlich größere Abweichungen (siehe Abbildung 3-77).

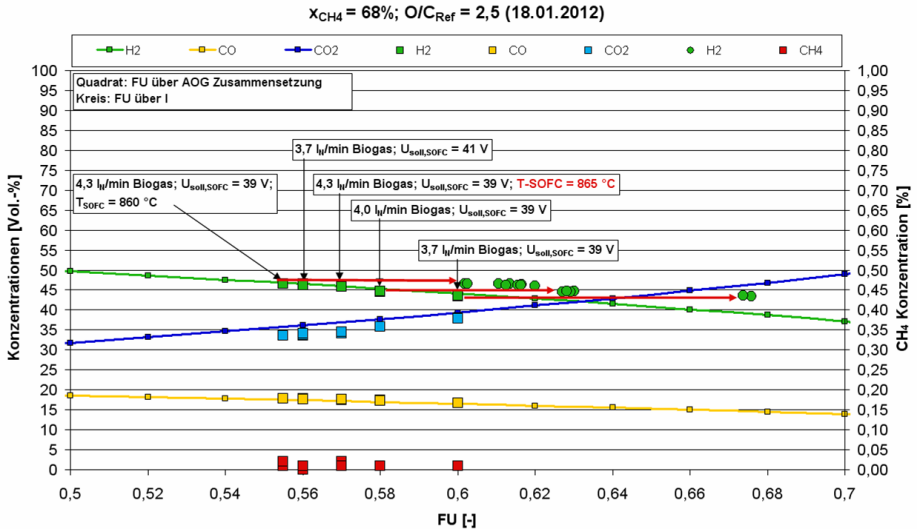


Abbildung 3-76: Brenngasausnutzung über AAG-Zusammensetzung, Strom und P_{chem} im Vergleich zur Simulation für den Betriebspunkt bei x_{CH4} = 68 % und O/C_{Ref} = 2,5 vom 18.01.2012

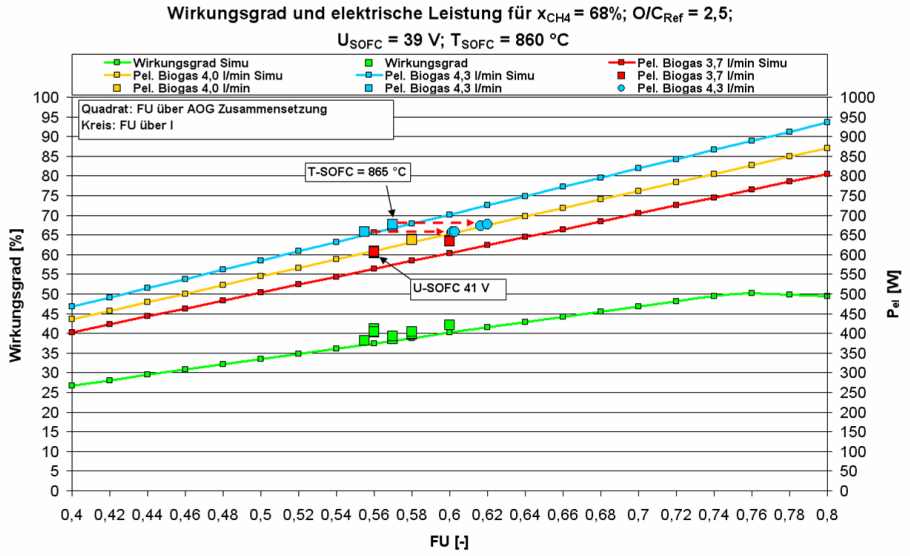


Abbildung 3-77: Wirkungsgrad und elektrische Leistung im Vergleich zur Simulation für den Betriebspunkt bei x_{CH4} = 68 %, O/C_{Ref} = 2,5, T_{SOFC} = 860 °C und U_{SOFC} = 39 V

Alle Betriebspunkte wurden nach Regelungskonzept 4 mit konstantem Biogas- und Wasserdurchsatz betrieben. Wie prognostiziert, war ein stabiler Systembetrieb durch die Regelung der SOFC gewährleistet.

Der Vergleich der Messdaten zeigte, dass die Simulation die Realität hinreichend genau abspiegelt und elektrische Leistung und Wirkungsgrade präzise abbilden konnte.

3.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung Reformer-Modul

Zu Beginn der Entwicklung des Reformer-Moduls, bestehend aus Wärmeübertragern und einem kombinierten Reformer/Brenner-Reaktor, wurde die Gesamtsystemsimulation des Arbeitspakets 4 adaptiert und Stoff- und Wärmeströme für die Bilanzierung der Wärmeübertrager und des Reformer/Brenner-Reaktors ermittelt. Auf Basis dieser und der in Arbeitspaket 2 ermittelten Katalysatordaten sowie CFD-Simulationen erfolgte die Auslegung und die anschließende Konstruktion des Reaktors und der Wärmeübertrager mit Pro/Engineer®. Parallel wurde in Abstimmung mit Arbeitspaket 4 das Isolationskonzept für das Reformer-Modul erarbeitet. Nachfolgend wurde das Reformer-Modul aufgebaut, in Betrieb genommen und charakterisiert. Innerhalb der Messreihen wurden Tests bei unterschiedlichen Biogaszusammensetzungen und variierenden Betriebsparametern durchgeführt. Dabei ist auch eine geeignete Anfahrstrategie des Moduls erarbeitet worden, die durch eine elektrische Vortemperierung des Brennerreaktors realisiert wurde.

3.5.1 Auslegung und Konstruktion des Reformermoduls

Anhand der Ergebnisse der Screeningtests aus Arbeitspaket 2 in Verbindung mit den Stoff- und Wärmeströmen, die aus der Gesamtsystemsimulation (siehe Kap. 3.4.1) folgten, wurde das Reformermodul, welches aus den Komponenten Brenner-Reformer-Einheit, Überhitzer und Verdampfer besteht, ausgelegt.

Da zum Zeitpunkt dieser Auslegung noch keine Messdaten zur SOFC-Charakterisierung vorlagen, wurde die Auslegung derart durchgeführt, dass ein Spektrum von möglichen Betriebspunkten abgedeckt wird, um eine möglichst hohe Flexibilität im Gesamtsystembetrieb zu gewährleisten. Dies beinhaltete z.B. auch die Berücksichtigung von Betriebspunkten, die eine Biogasdosierung auf den Brenner zulassen, da diese Fälle - auch wenn sie nicht favorisiert wurden - nicht im Vorfeld ausgeschlossen werden konnten.

Tabelle 3-18 gibt eine Übersicht des abgedeckten Parameterspektrums. Insgesamt wurden bei der Auslegung 112 Fälle der 661 simulierten Fälle berücksichtigt. Davon 35 Fälle mit einer möglichen Biogasdosierung auf den Brenner und 77 Fälle ohne Biogasdosierung auf den Brenner.

Tabelle 3-18: Spektrum der berücksichtigten Betriebspunkte

Betriebsparameter	Einheit	mit Biogaszufuhr (35 Fälle)	ohne Biogaszufuhr (77 Fälle)
x_{CH4} Biogas	[%]	55 – 75	55 – 80
O/C_{Ref}	[-]	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5
$Lambda_{Br}$	[-]	1,5 – 2,0	1,5 – 2,5
T_{Ref}	[°C]	700 – 750	600 – 750
Brenngasausnutzung	[%]	75 – 85	55 – 85

- **Auslegung des Reformer/Brenner-Reaktors**

In Arbeitspaket 2 (siehe Kap. 3.2) wurde ein Katalysator identifiziert, der für die kombinierte Reformierung

- bei unterschiedlichen Biogaszusammensetzungen (x_{CH4} = 40 – 80 %),
- bei unterschiedlichen O/C_{Ref}-Verhältnissen zwischen 2,0 und 2,5,
- bei einem Temperaturprofil zwischen 550 °C und 650 °C und
- bei einer Raumgeschwindigkeit GHSV = 10.000 h^{-1}

das thermodynamische Gleichgewicht in den Screeningtests erreicht hat.

Des Weiteren waren folgende Spezifikationen des Katalysatorherstellers bezüglich des ausgewählten Reformer- bzw. Brennerkatalysators gegeben:

- Die anwendbare Raumgeschwindigkeit für den Brennerkatalysator bei λ_{Br} = 2,0, 2 % CH_4 im Edukt und einer mittleren Brennertemperatur T_{Br} = 850 °C ist mit GHSV = 80.000 h^{-1} anzusetzen; bei einer konservativen Auslegung bezüglich der anwendbaren Raumgeschwindigkeit sollte bei kohlenwasserstoffhaltigen Brennereduken eine GHSV = 50.000 h^{-1} nicht überschritten werden.
- Die Raumgeschwindigkeit für den Brennerkatalysator bei Betrieb mit Anodenabgas ist mit bis zu GHSV = 200.000 h^{-1} anzusetzen.
- Das λ_{Br} sollte 1,5 nicht unterschreiten, um eine vollständige Oxidation des Brenngases zu gewährleisten.
- Die anwendbare Raumgeschwindigkeit des Reformerkatalysators liegt bei ca. GHSV = 15.000 h^{-1}; bei einer konservativen Auslegung sollte eine GHSV = 10.000 h^{-1} nicht überschritten werden.

Da der Reformer/Brenner-Reaktor aufgrund der positiven Erfahrungen im IGF-Vorhaben 251 ZN [5] als konzentrischer Doppelringspalt mit metallischer Matrix ausgelegt werden sollte, mussten folgende Randbedingungen für die Auslegung berücksichtigt werden:

- Zum Anfahren des Systems muss eine elektrische Vorheizung des Brennerkatalysators vorgesehen werden. Dies wird durch eine Heizpatrone realisiert.
- Um Wärmeverluste zu minimieren, werden der Brennerkatalysator im inneren Ringspalt und der Reformerkatalysator im äußeren Ringspalt angeordnet.
- Aufgrund fertigungstechnischer Restriktionen bezüglich der Beschichtung der Struktur mit dem Katalysatormaterial durfte ein Spaltmaß der konzentrischen Ringspalte von 3 mm nicht unterschritten werden.
- Die maximale Länge der Struktur darf nach Angaben des Herstellers Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie mbH aus fertigungstechnischen Gesichtspunkten 174 mm nicht überschreiten.

Zusätzlich wurden aus der Simulation für die Auslegung Obergrenzen der Stoffströme definiert, die sich aus dem Spektrum der möglichen Betriebspunkte ergaben. Unter Berücksichtigung aller Restriktionen und bei einer konservativen Auslegung bezüglich der zulässigen Raumgeschwindigkeiten wurden folgende Reaktor- bzw. Katalysatorvolumina bestimmt:

- Reformerkatalysator = 94 ml

- Brennerkatalysator = 62 ml

Bei dem für diese Auslegung relevanten Nennbetriebspunkt mit einer mittleren CH_4-Konzentration von x_{CH4} = 65 %, einem O/C_{Ref} = 2,5 zur Vermeidung von Kohlenstoffabscheidung, einer Reformeraustrittstemperatur T_{Ref} = 700 °C, einer chemischen Eingangsleistung von P_{chem} = 2750 W in das ISM und einer Brenngasausnutzung FU = 70 % ergaben sich folgende Nennbetriebsdaten für Reformer und Brenner:

- Ein Normvolumenstrom von 12,96 l_N/min bei 5,7 l_N/min Biogas und 7,26 l_N/min gasförmigem Wasser muss dem Reformer zugeführt werden.
- Eine resultierende Raumgeschwindigkeit von GHSV = 8.400 h^{-1} im Reformer.
- Bei einer Brenngasausnutzung FU = 70 % in der SOFC wird die chemische Eingangsleistung von P_{chem} = 2750 W auf 830 W im Anodenabgas bei einem Normvolumenstrom von 20,4 l_N/min reduziert.
- Das λ_{Br} = 1,5 führt zu einem Normvolumenstrom von 18,1 l_N/min Verbrennungsluft für den Brenner.
- Eine resultierende Raumgeschwindigkeit von GHSV = 38.000 h^{-1} im Brenner.

Des Weiteren wurden zwei „Worst Case“ Szenarien aus dem Parameterspektrum abgeleitet, die jeweils die maximalen Normvolumenströme beim Betrieb des Brenners mit und ohne Biogas darstellen. Die Auslegung des Reformer/Brenner-Reaktors stellt sicher, dass bei allen Szenarien die maximal zulässigen Raumgeschwindigkeiten eingehalten werden (siehe Tabelle 3-19).

Der Reformer/Brenner-Reaktor wurde nach den Auslegungsdaten als 3D-Modell erstellt und An- und Abströmbereiche konstruiert, die eine homogene Anströmung der Katalysatoren gewährleisten sollten. Dies konnte durch eine strömungstechnische Simulation mit ANSYS Fluent nachgewiesen werden. Mit An- und Abströmbereichen ergab sich dadurch eine Gesamtlänge des Reformer/Brenner-Reaktors von 240 mm (siehe Abbildung 3-78).

Gefertigt wurde der Reaktor in der Werkstatt des ZBT (siehe Abbildung 3-79).

Tabelle 3-19: Auslegungsparameter für den Reformer/Brenner-Reaktor und resultierende Raumgeschwindigkeiten

Parameter	Nennbetriebspunkt	Worst Case (mit Biogaszufuhr)	Worst Case (ohne Biogaszufuhr)
x_{CH4} Biogas [%]	65	75	75
O/C_{Ref} [-]	2,5	2,5	2,5
λ_{Br} [-]	1,5	1,5	2,5
T_{Ref} [°C]	700	750	750
Brenngasausnutzung FU [%]	70	80	55
Normvolumenstrom Reformer [l_N/min]	13	15	15
Normvolumenstrom Brenner [l_N/min]	38,5	50	76
Maximal zulässige GHSV Reformer [h^{-1}]	10.000	10.000	10.000
GHSV Reformer [h^{-1}]	8.400	9500	9500
Maximal zulässige GHSV Brenner [h^{-1}]	200.000	50.000	200.000
GHSV Brenner [h^{-1}]	38.000	49.000	74.000

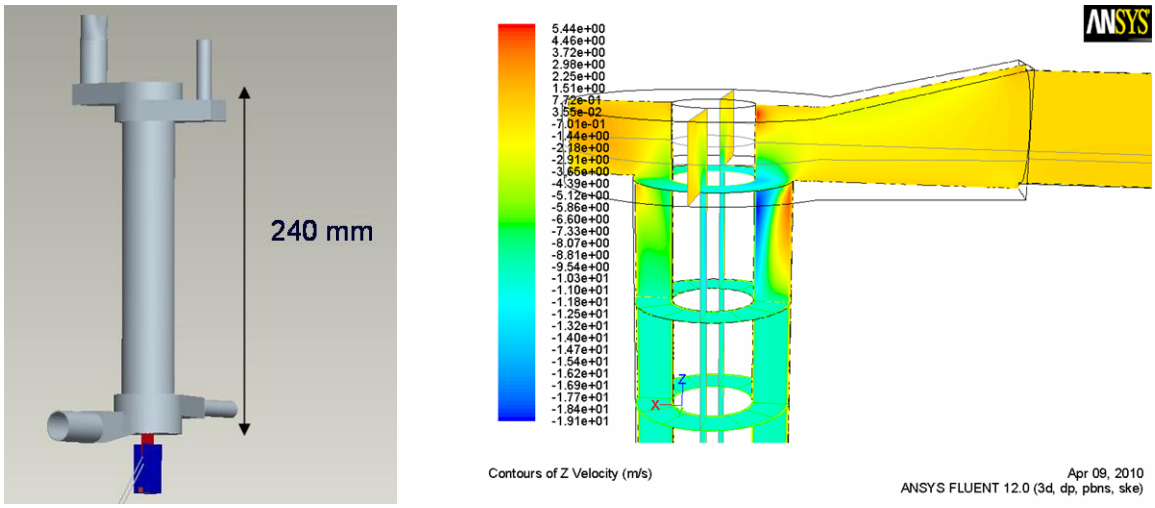


Abbildung 3-78: Reformer/Brenner-Reaktor als 3D-Modell und Simulation der Anströmung des Brennerkatalysators

Abbildung 3-79: Im ZBT gefertigter Reformer/Brenner-Reaktor

- **Auslegung von Verdampfer und Überhitzer**

Basis für die Auslegung von Verdampfer und Überhitzer war ebenfalls das Spektrum der 112 Betriebspunkte, welches für die Auslegung des Reformer/Brenner-Reaktors definiert wurde. Daraus ergaben sich die relevanten Stoffströme, Temperaturen und zu übertragende Wärmen. Die Auslegung erfolgte anhand von VDI Wärmeatlas und Heat Transfer [6], [7].

Folgende Randbedingungen wurden für die Auslegung definiert:

- Im Verdampfer findet durch das Brennerabgas eine Temperaturerhöhung der Reformeredukte von 25 °C (Umgebungstemperatur) auf mindestens 150 °C statt, um eine vollständige Verdampfung des Wassers zu gewährleisten.
- Im Überhitzer werden die Reformeredukte durch das Brennerabgas von 150 °C auf die Reformereintrittstemperatur erwärmt.
- Auslegung von Verdampfer und Überhitzer für den Gegenstrom.
- Zur Minimierung von Druckverlusten wurden die Strömungsquerschnitte so gewählt, dass die maximale Strömungsgeschwindigkeit 15 m/s nicht überschreitet.
- Aus fertigungstechnischen Gesichtspunkten wurden identische Geometrien für Verdampfer und Überhitzer gewählt. Dies war möglich, da die zu übertragende Wärme in beiden Einheiten in der gleichen Größenordnung lag. Für den Nennbetriebspunkt sind die zu übertragenden Wärmen nahezu identisch (siehe Abbildung 3-80).

Sowohl Verdampfer als auch Überhitzer wurden als Rohrwendel in einem zylindrischen Mantel ausgelegt, bei der das heiße Brennerabgas den zylindrischen Mantel durchströmt und die Reformeredukte die Rohrwendel durchströmen. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3-81 dargestellt. Für das Brennerabgas wurden die Strömungsquerschnitte derart gewählt, dass das Verhältnis der Reynoldszahl zur kritischen Reynoldszahl für den Überhitzer $Re/Re_{krit} < 0{,}75$ und für den Verdampfer $Re/Re_{krit} < 0{,}4$ betragen, so dass Verdampfer und Überhitzer bei allen Betriebspunkten für den laminaren Strömungsbereich ausgelegt und geringe Druckverluste garantiert sind.

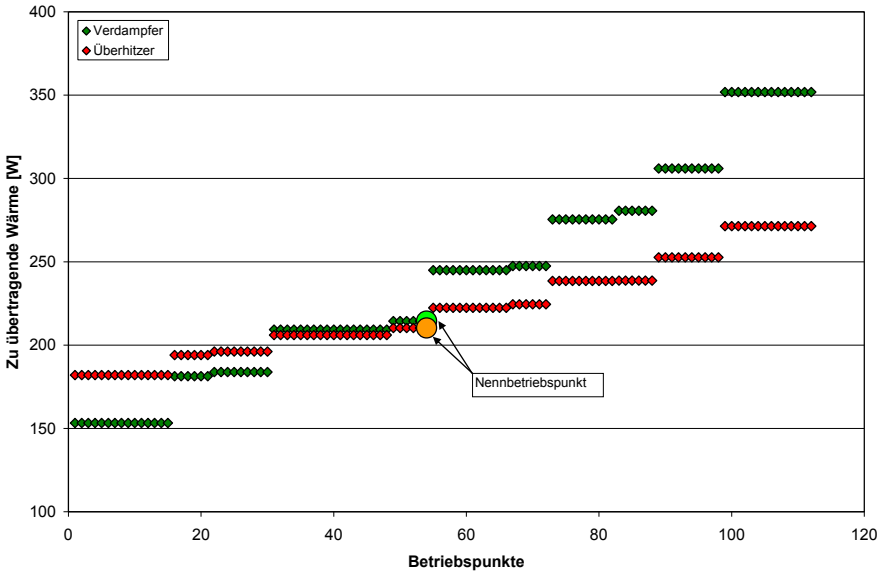


Abbildung 3-80: Wärmeübertragung in Verdampfer und Überhitzer laut Auslegungsrechnung

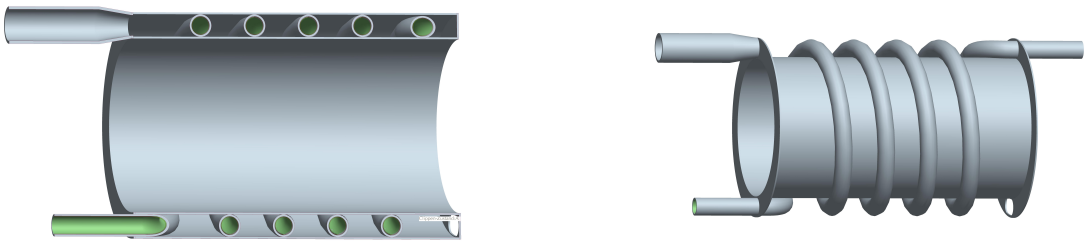


Abbildung 3-81: Prinzipieller Aufbau von Verdampfer und Überhitzer

Die nach VDI-Wärmeatlas und Heat and Mass Transfer kalkulierte Gesamtlänge der Rohrwendeln ist in Abbildung 3-82 über dem Produkt der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz (LMTD) aufgetragen. Für 110 der 112 betrachteten Betriebspunkte ist eine Gesamtlänge von 3,0 m ausreichend, so dass für die Auslegung von Verdampfer und Überhitzer jeweils eine Länge der Rohrwendel von 1,5 m festgelegt wurde. Für den Nennbetriebspunkt (grüner Punkt in Abbildung 3-82) wäre eine Gesamtlänge von ca. 1,5 m ausreichend gewesen. Nach erfolgter Auslegung wurde ein 3D-Modell beider Einheiten erstellt und Verdampfer und Überhitzer wurden im ZBT gefertigt (siehe Abbildung 3-83).

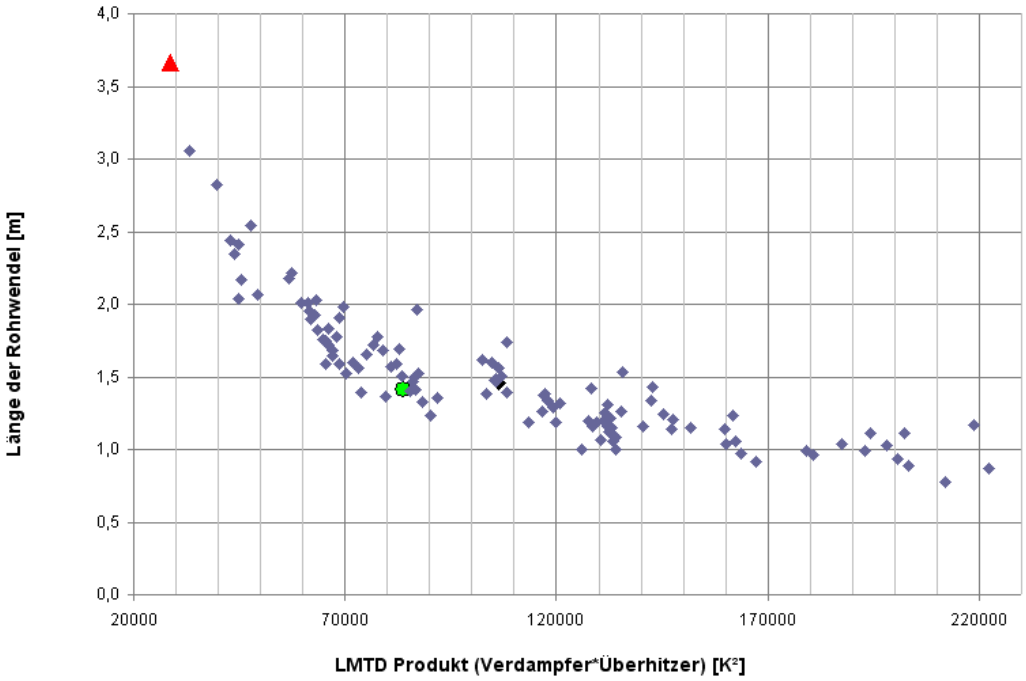


Abbildung 3-82: Nach VDI Wärmeatlas und Heat and Mass Transfer kalkulierte Länge der Rohrwendel

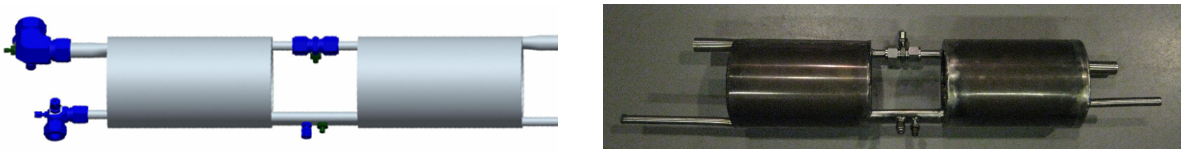


Abbildung 3-83: 3D-Modell und gefertigte Verdampfer und Überhitzer

3.5.2 Aufbau und Charakterisierung

Nach erfolgter Auslegung und Fertigung der einzelnen Stufen wurden diese zum Reformermodul zusammengebaut und in einem Teststand im Labor des ZBT charakterisiert (siehe Abbildung 3-84). Die Charakterisierung erfolgte derart, dass die Performance des Reformermoduls bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen bestimmt wurde, um daraus den optimalen Betriebspunkt abzuleiten. Zum Zeitpunkt der Charakterisierung hatte sich der Nennbetriebspunkt im Vergleich zur Auslegung derart geändert, dass z.B. die chemische Eingangsleistung der SOFC nur noch mit P_{chem} = 2460 W angesetzt wurde. Dieser Wert ergab sich aus der Vermessung der SOFC in der Ofenumgebung (siehe Kap. 3.3). Weitere Herleitungen/Änderungen des Nennbetriebspunkt sind in Kap. 3.4.2 beschrieben. Für die Charakterisierung des Moduls galten somit folgende Randbedingungen (inklusive Teststand):

- Alle Medien wurden mit Mass-Flow-Controllern dosiert.
- Es wurde synthetisches Biogas mit variierenden CH_4-Anteilen zwischen 55 und 80 % dosiert.
- Das O/C_{Ref} wurde zwischen 2,0 und 2,5 variiert.
- Die Eduktdosierung auf den Reformer entsprach umgerechnet immer einer chemischen Leistung des Reformerproduktgases von P_{chem} = 2460 W bei einer Reformeraustrittstemperatur von 700 °C.
- Der Brenner wurde mit Druckluft und synthetischem AAG betrieben.
- Die Vorwärmung der Brenneredukte auf die Mischtemperatur laut Simulation wurde mit elektrischen Heizschalen durchgeführt.
- Über die Dosierung von synthetischem AAG konnte der Brennerbetrieb bei theoretischer Brenngasausnutzung der SOFC zwischen 64 und 72 % dargestellt werden.
- Das λ_{Br} wurde nach der maximalen Brennertemperatur eingestellt, so dass eine zulässige Höchsttemperatur von 950 °C nicht überschritten wurde.
- Zum Anfahren wurde der Brenner mit einer elektrischen Heizpatrone auf Zündtemperatur gebracht und mit synthetischem Biogas gezündet.
- Zur Ermittlung von Temperaturprofilen war sowohl ein Stufenthermoelement am Reformer als auch ein Stufenthermoelement am Brenner angebracht.

Somit war gewährleistet, dass der spätere Systembetrieb des Reformermoduls durch den Teststandsaufbau möglichst realitätsnah dargestellt werden konnte.

Abbildung 3-84: 3D-Modell, gefertigtes Reformermodul und Testandsaufbau am ZBT

- **Ergebnisse der Charakterisierung**

Das Reformermodul wurde für Biogaszusammensetzungen mit 55, 65 und 80 % CH_4-Anteil und für ein O/C_{Ref} von 2,0 und 2,5 charakterisiert. Die Performance des Reformers bzw. des Reformerkatalysators wurde dabei anhand der gemessenen Produktgaskonzentrationen als Funktion der Reformeraustrittstemperatur im Vergleich mit den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen aus der Simulation bei gleicher Temperatur bewertet. Die Austrittstemperatur im Reformer stellte sich aufgrund der Wärmeintegration immer als direkte Folge des Brennerbetriebspunktes ein. Abbildung 3-85 zeigt den Vergleich der gemessenen Produktgaskonzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht im Betriebspunkt x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5. Im Temperaturbereich von 630 – 640 °C werden die Edukte bis zum thermodynamischen Gleichgewicht umgesetzt. Die realisierten Reformeraustrittstemperaturen liegen deutlich höher (> 75 K) als die Grenztemperatur, ab der laut Simulation in diesem Betriebspunkt Kohlenstoffabscheidung auftreten sollte (schwarze Linie bei 550 °C). Die rote Linie bei 625 °C stellt die Temperatur dar, ab der die CH_4-Konzentration im feuchten Produktgas unterhalb von 5 % liegt. Dieser Wert wurde von Staxera als Grenzwert für die interne Reformierung in der SOFC angegeben und sollte zur Vermeidung von thermomechanischen Spannungen in der SOFC nicht überschritten werden.

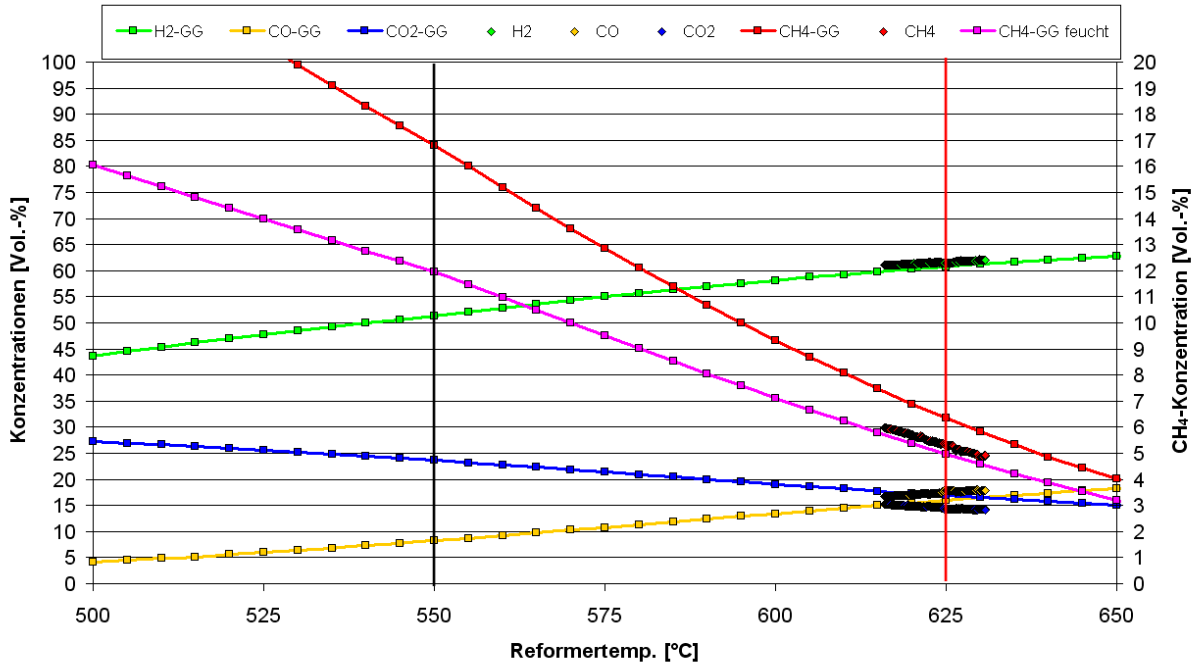


Abbildung 3-85: Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht (GG) im Betriebspunkt x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5

Abbildung 3-86 stellt für den Reformerbetrieb mit x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5 resultierende Reformer- und Brennertemperaturen und den Modulwirkungsgrad in unterschiedlichen stationären Betriebspunkte dar, die sich bei (theoretischer) Brenngasausnutzung von FU = 64 – 70 % der SOFC im Reformermodul einstellen. In Abhängigkeit der theoretischen Brenngasausnutzung ist es notwendig, das λ_{Br} anzupassen, so dass die maximal zulässige Temperatur von 950 °C im Brenner nicht überschritten wird. In Abbildung 3-86 ist zu erkennen, dass dazu z.B. bei einer Brenngasausnutzung FU = 70 % ein λ_{Br} zwischen 2,0 und 2,25 nötig ist. Mit absinkender Brenngasausnutzung muss dem Brenner mehr Verbrennungsluft zugeführt werden, so dass bei FU = 64 % ein λ_{Br} = 2,5 gefahren werden muss. Das λ_{Br} ist also eine Funktion der Brenngasausnutzung beim Betrieb des Reformermoduls. Die Brenner- und auch die Reformeraustrittstemperaturen stellen sich dann in Abhängigkeit der maximalen Brennertemperatur ein: höhere Brennertemperaturen ziehen also auch höhere Reformeraustrittstemperaturen nach sich. Bei der dargestellten Parametervariation werden Reformeraustrittstemperaturen zwischen 630 und 650 °C in den unterschiedlichen stationären Betriebspunkten erreicht. Der Wirkungsgrad[5] (rote Dreiecke) des Reformermoduls korreliert ebenfalls mit der Brenngasausnutzung: Eine höhere Brenngasausnutzung ist anzustreben, da diese auch zu einem höheren Wirkungsgrad des Reformermoduls führt. Dies bedeutet, dass bei sinkender Brenngasausnutzung die zusätzlich im Anodenabgas zur Verfügung stehende chemische Leistung im Brenner zwar vollständig in Wärme umgesetzt wird, aber nicht vollständig auf den Reformer übertragen wird. Der maximale Wirkungsgradbereich (86 – 87 %) des Reformermoduls wird im stationären Betriebspunkt mit FU = 70 % und einem λ_{Br} von 2,0 bis 2,25 erreicht.

[5] Wirkungsgrad des Reformermoduls berechnet nach:

$$\eta_{\mathrm{Ref}} = \frac{\left(\dot{n}_{H_2} * Hu_{H_2} + \dot{n}_{CO} * Hu_{CO} + \dot{n}_{CH_4} * Hu_{CH_4}\right)_{\mathrm{Produktgas}}}{\left(\dot{n}_{CH_4} * Hu_{CH_4}\right)_{Biogas} + \left(\dot{n}_{H_2} * Hu_{H_2} + \dot{n}_{CO} * Hu_{CO}\right)_{AOG}}$$

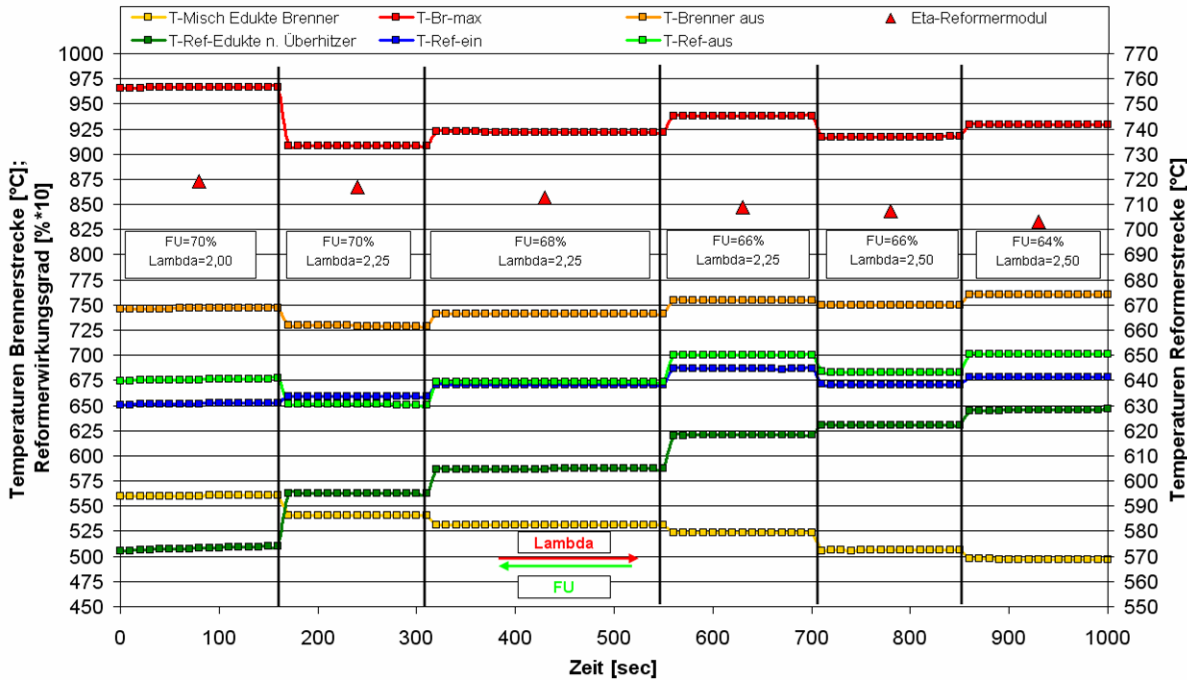


Abbildung 3-86: λ_{Br}, Reformer- und Brennertemperaturen sowie Wirkungsgrad des Reformermoduls für die Variation der Brenngasausnutzung im Betriebspunkt x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5

Abbildung 3-87 und Abbildung 3-88 zeigen die entsprechenden Ergebnisse bei gleicher durchschnittlicher CH_4-Konzentration x_{CH4} = 65 % aber einem O/C_{Ref} = 2,0. Auch hier korrelieren die gemessenen Konzentrationen sehr gut mit dem thermodynamischen Gleichgewicht (Abbildung 3-87) bei Reformeraustrittstemperaturen zwischen 635 und 660 °C. Es werden also geringfügig höhere Austrittstemperaturen als bei einem O/C_{Ref} = 2,5 erreicht. Allerdings liegt die Grenztemperatur der Kohlenstoffabscheidung für diesen Betriebspunkt bei 640 °C (schwarzer senkrechter Strich) und somit im Bereich der Reformeraustrittstemperatur und die CH_4-Konzentration im feuchten Produktgas ist zwischen 5 und 6 %. Dies ist die Grenze, die von Staxera bezüglich der internen Reformierung vorgegeben wurde. Die Reformerwirkungsgrade betragen maximal 86 % (bei FU = 70 % und λ_{Br} = 2,25) und sind bei allen eingestellten Betriebspunkten geringfügig niedriger als bei den vergleichbaren Betriebspunkten mit x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5 (Vergleich Abbildung 3-86 und Abbildung 3-88).

Auch für die untersuchten Betriebspunkte mit 55 bzw. 80 % CH_4-Anteil korrelierte die gemessene Produktgaszusammensetzung mit dem thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Abbildung 3-90 und Abbildung 3-90). Kohlenstoffabscheidung konnte bei keinem Versuch festgestellt werden. Über die Menge der Verbrennungsluft konnte die Maximaltemperatur im Brenner in allen Punkten kontrolliert und unter 950 °C gehalten werden, so dass Reformeraustrittstemperaturen von 630 bis 660 °C realisiert werden konnten.

Die Druckverluste der einzelnen Stufen im Nennbetriebspunkt bei mittlerer Temperatur und den daraus resultierenden Volumenströmen sind in Tabelle 3-20 detailliert aufgeführt. Der kombinierte Druckverlust aus Verdampfer, Überhitzer und Reformer beläuft sich auf ca. 12 mbar für die Reformerstrecke. Wobei der Druckverlust im Reformerkatalysator selbst bei 2,9 – 3,3 mbar liegt. Durch die Konstruktion der Brenner-Reformer-Einheit als konzentrischer Ringspalt mit geringem Spaltmaß aber dadurch guter Wärmeübertragung sind die Druckverluste im Brennerkatalysator deutlich höher und liegen bei 30 – 32 mbar. Hinzu kommen

noch Druckverluste von ca. 4 mbar durch die Rauchgasseite im Verdampfer und Überhitzer.

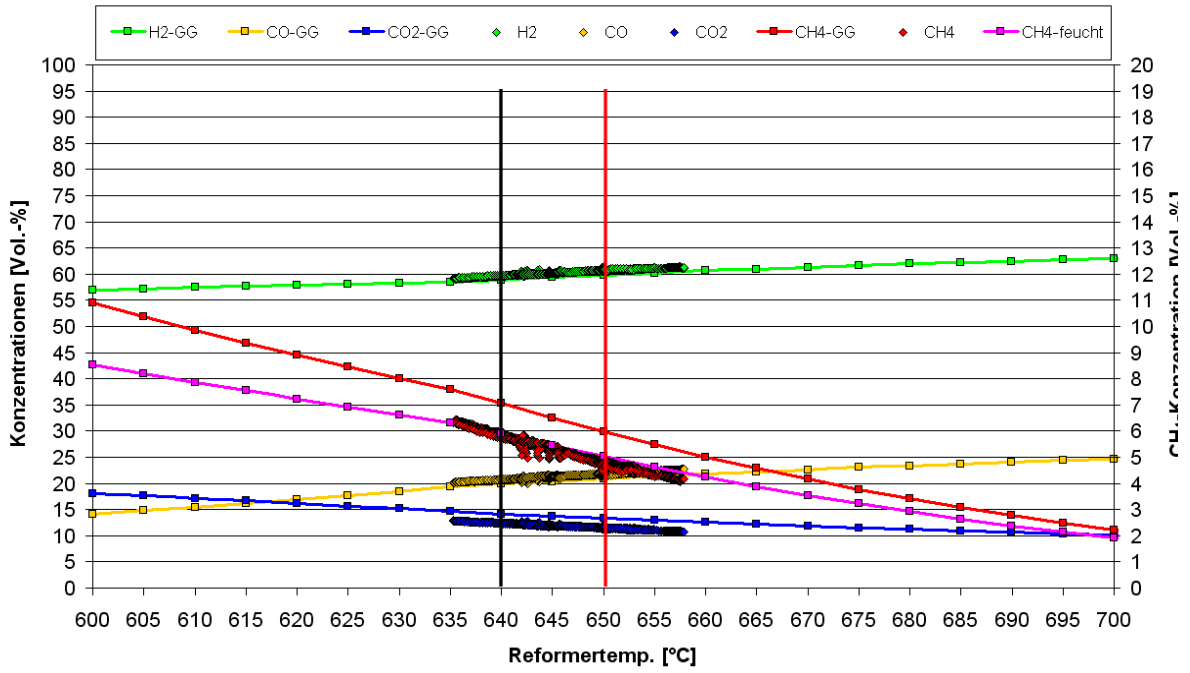


Abbildung 3-87: Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht (GG) im Betriebspunkt x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,0

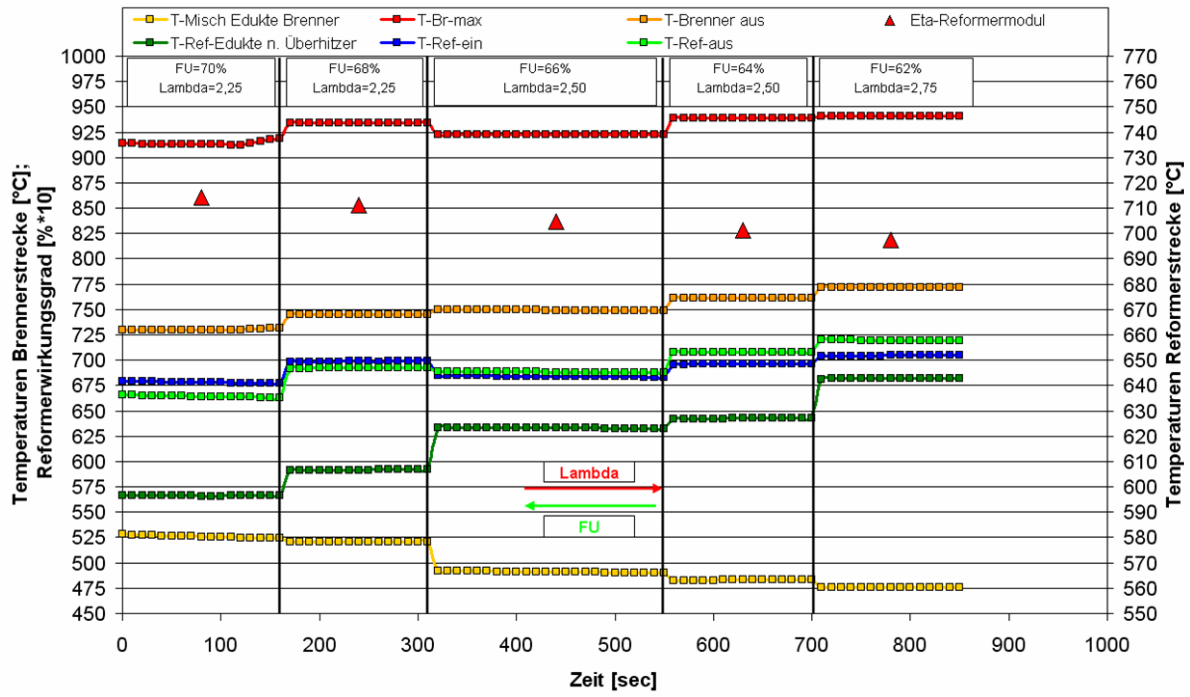


Abbildung 3-88: λ_{Br}, Reformer- und Brennertemperaturen sowie Wirkungsgrad des Reformermoduls für die Variation der Brenngasausnutzung im Betriebspunkt x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,0

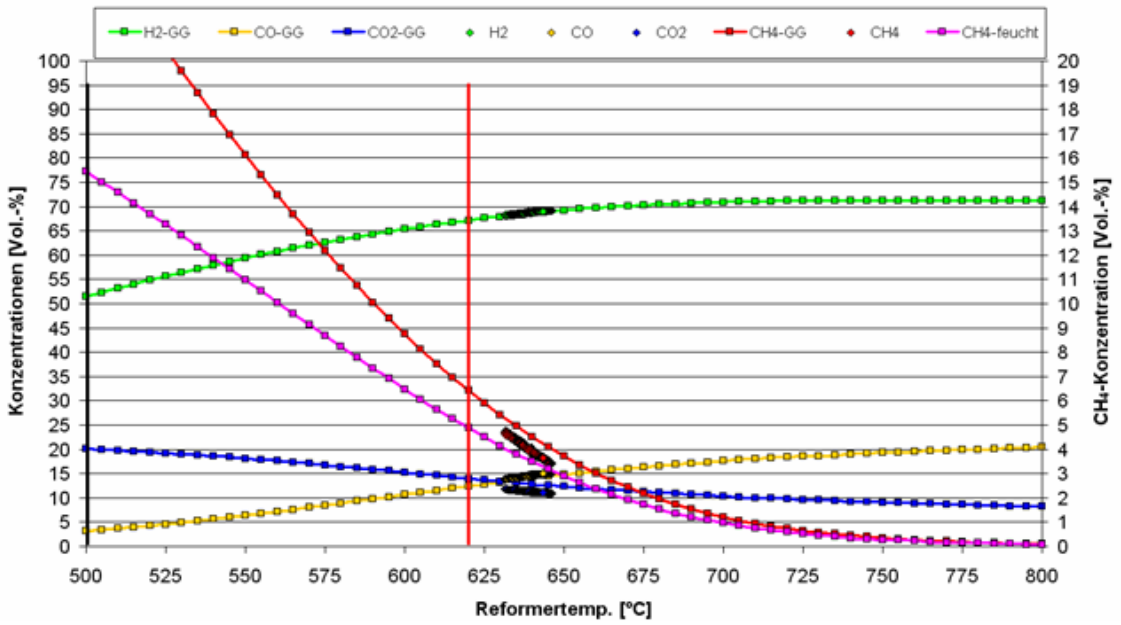


Abbildung 3-89: Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht (GG) für den Betriebspunkt x_{CH4} = 80 % bei O/C_{Ref} = 2,5

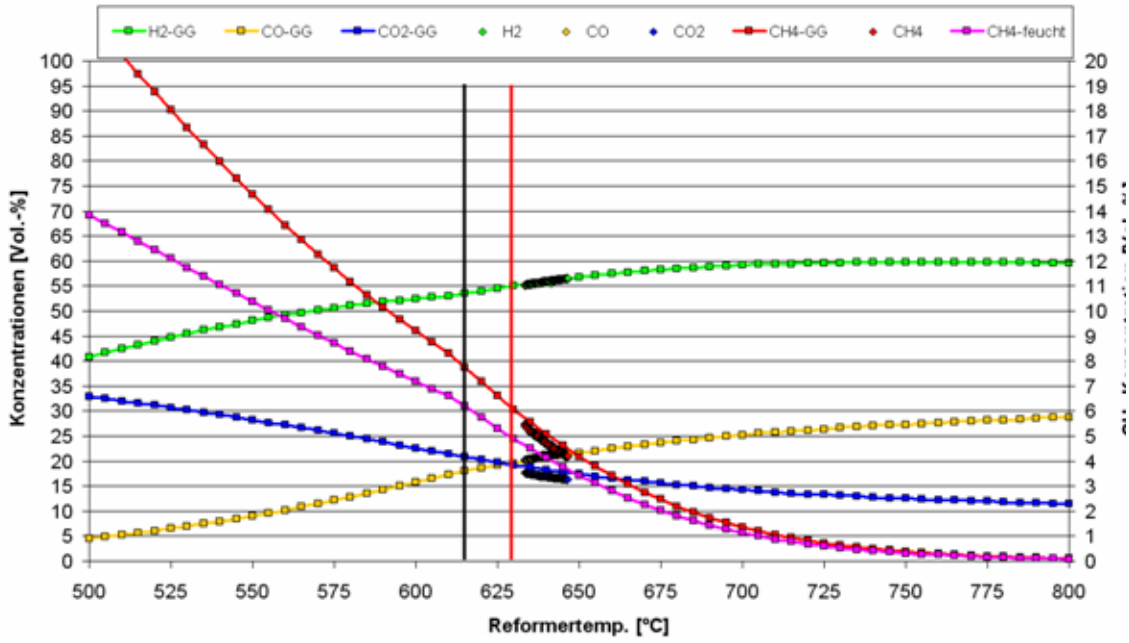


Abbildung 3-90: Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht (GG) für den Betriebspunkt x_{CH4} = 55 % bei O/C_{Ref} = 2,5

Tabelle 3-20: Druckverluste im Reformermodul

	mittlere Temperatur [°C]	Volumenstrom bei mittlerer Temperatur [l/min]	Druckverlust [mbar]
Verdampfer/Überhitzer Reformer	292 - 293	24,1 – 24,2	8,2 – 8,6
Verdampfer/Überhitzer Brenner	348 - 384	108 - 115	2,6 – 4,2
Reformer	627 - 634	38,4 – 38,7	2,9 - 3,3
Brenner	757 – 768	180 - 182	30,3 – 31,8

Anhand der durchgeführten Versuche wurde auch ein Abgleich der berechneten und tatsächlich gemessenen Wärmedurchgangskoeffizienten k für den Verdampfer und für den Überhitzer vorgenommen. In Abbildung 3-91 und Abbildung 3-92 sind die k-Werte, die sich aus den Betriebspunkten der Auslegungsgrundlage laut Berechnung nach dem VDI-Wärmeatlas [6] ergeben, blau dargestellt. Dem gegenüber stehen die k-Werte, die sich aus den Betriebspunkten der Charakterisierung laut Berechnung nach VDI-Wärmeatlas ergeben (grün) und die in diesen Betriebspunkten tatsächlich gemessenen k-Werte (rot). Für den Verdampfer liegen die gemessenen k-Werte deutlich über den Werten, die Basis für die Auslegung waren bzw. die sich rechnerisch nach VDI-Wärmeatlas für diese Betriebspunkte ergeben würden. Somit zeigt der Verdampfer eine bessere Performance als kalkuliert wurde. Für den Überhitzer stimmen die realen k-Werte mit den berechneten sehr gut überein, so dass Verdampfer und Überhitzer ihre Spezifikationen entsprechend der Auslegung erfüllen.

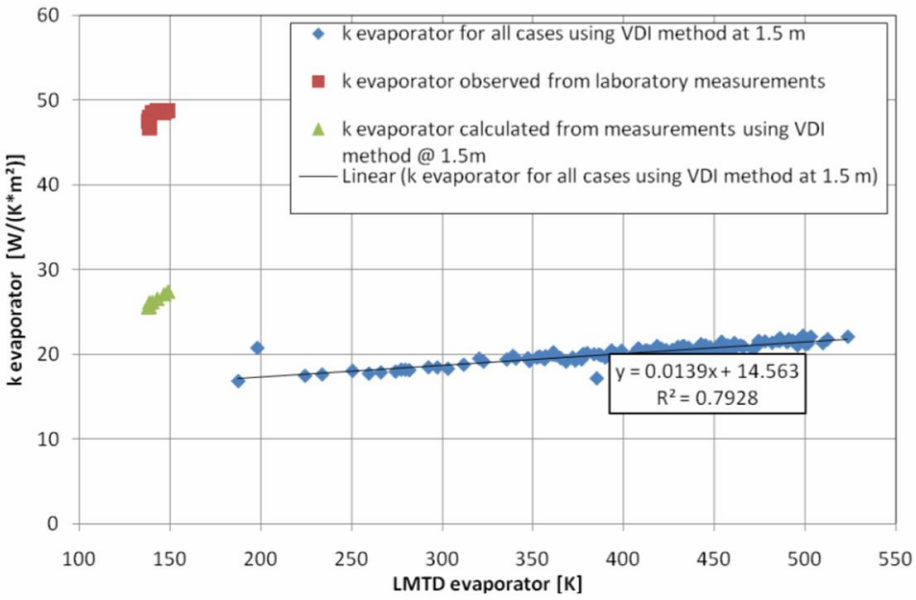


Abbildung 3-91: Berechnete und gemessene Wärmedurchgangskoeffizienten k für Verdampfer

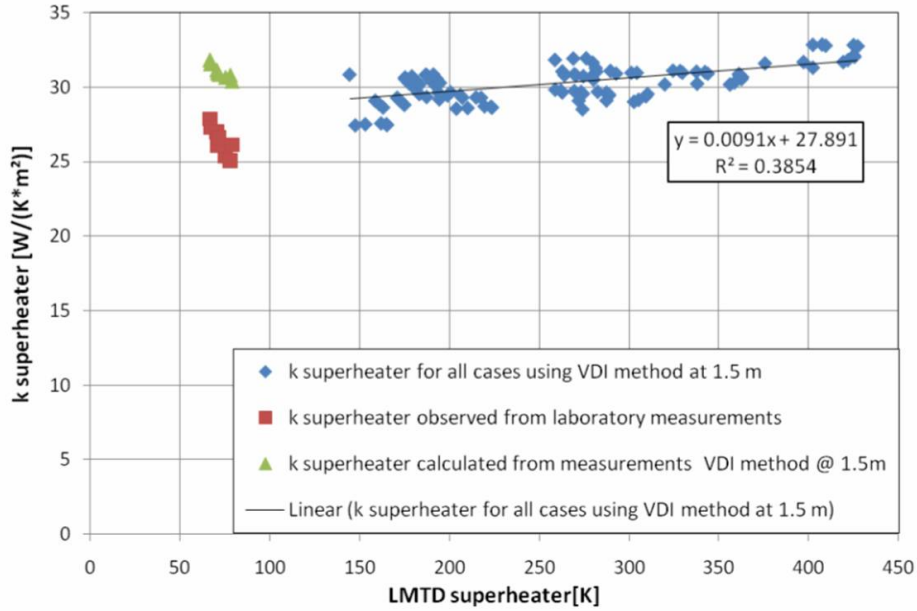


Abbildung 3-92: Berechnete und gemessene Wärmedurchgangskoeffizienten k für Überhitzer

Die Charakterisierung zeigte, dass das Reformermodul die Spezifikationen erfüllt und für die anvisierten stationären Betriebspunkte sowohl Produktgaskonzentrationen liefert, die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, als auch eine ausreichende Verdampfung, Vorwärmung und Überhitzung der Reformeredukte gewährleistet. Das Anfahren des Brenners mit Biogas wurde ebenfalls nachgewiesen. Dazu wurde der Brennerkatalysator mit einer elektrischen Heizpatrone zunächst innerhalb von 20 Minuten auf die Zündtemperatur von 600 °C vorgewärmt (siehe Abbildung 3-93). Dann wurde zur Homogenisierung des Temperaturprofils der Brenner für 5 Minuten mit einem Verbrennungsluftvolumenstrom von 5 l_N/min beaufschlagt. Anschließend wurden zusätzlich 500 ml_N/min synthetisches Biogas (65 Vol.-% CH_4-Anteil, Rest Stickstoff) zugeführt, so dass der Brenner zündete und sowohl die maximale- als auch die mittlere Brennertemperatur anstiegen. Anhand der gemessenen CH_4 - Konzentration im Abgas konnte der Umsatz des Brenners bestimmt werden. Vollständiger CH_4-Umsatz konnte ab einer mittleren Brennertemperatur von ca. 600 °C und einem $\lambda_{Br} > 1{,}5$ nachgewiesen werden. Im Anschluss an das Anfahren mit Biogas konnte beim Umschalten auf AAG - Betrieb ebenfalls vollständiger Umsatz nachgewiesen werden. Die Ausarbeitung einer detaillierten Anfahrprozedur für den Gesamtsystembetrieb erfolgte in Arbeitspaket 6.

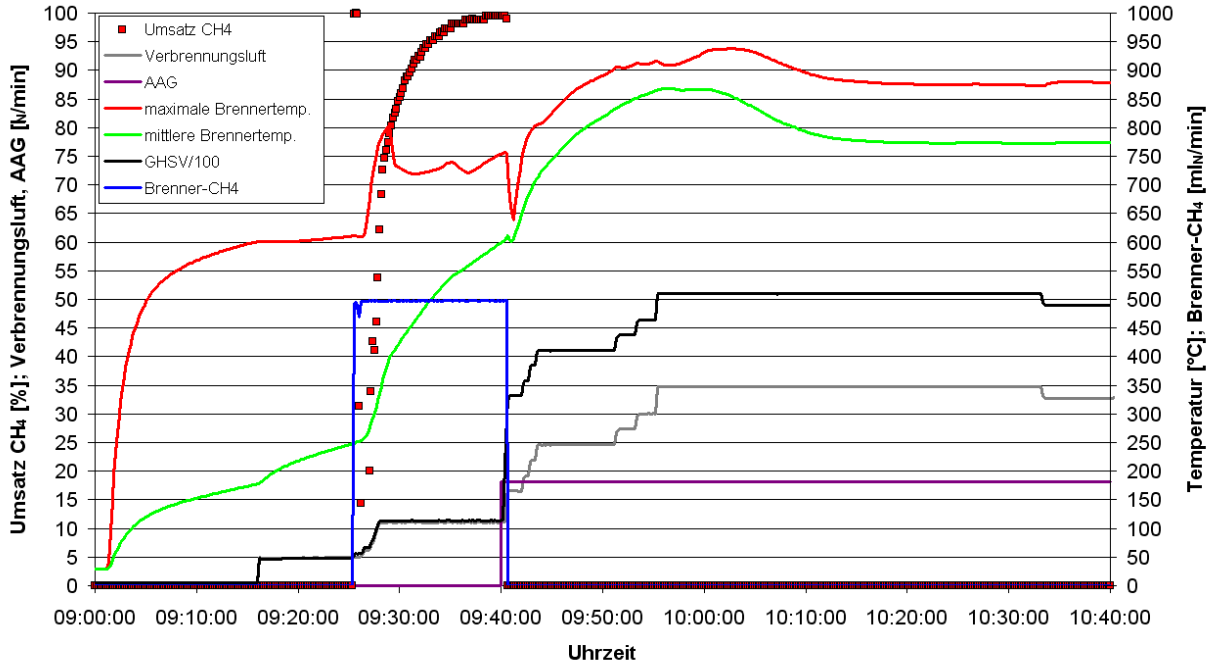


Abbildung 3-93: Anfahrprozedur des Brenners

Nach Auswertung der Ergebnisse der Charakterisierung stellte sich der neue Nennbetriebspunkt in Verbindung mit T_{Ref} = 635 °C Reformeraustrittstemperatur wie folgt dar:

- 5,296 l_N/min Biogas und 326 g/h Wasser bei x_{CH4} = 65 % und O/C_{Ref} = 2,5,
- T_{Ref} = 635 °C,
- P_{chem} = 2460 W,
- FU = 70 %,
- 150 l_N/min Kathodenluft

- Keine Biogasdosierung auf den Brenner im stationären Betriebspunkt (also reiner AAG-Betrieb),
- λ_{Br} = 2,00 - 2,25 zur Begrenzung der maximalen Brennertemperatur auf $T_{Br,max}$ < 950 °C

Nachdem die Charakterisierung des Reformermoduls abgeschlossen war, wurde das Modul in ein Gehäuse integriert. Die Anschlussgeometrien entsprachen dabei den definierten Schnittstellen für die Kopplung mit dem Gesamtsystemaufbau bzw. dem ISM. Das Gehäuse wurde mit einer Schüttungsisolierung befüllt, bevor das Reformermodul zur Gesamtsystemvermessung an die CUTEC ausgeliefert wurde (Abbildung 3-94).

Abbildung 3-94: Eingehaustes Reformermodul

3.6 Arbeitspaket 6: Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

3.6.1 Steuerung, Betriebsführung und Sicherheitstechnik

Es wurde ein RI–Fließbild entwickelt (Abbildung 3-95) sowie die benötigte MSR-Technik spezifiziert. Die MSR-Liste wurde mit den Messstellen des ZBT zum Reformermodul abgestimmt und fortlaufend angepasst. Zulieferkomponenten wurden recherchiert, ausgewählt und beschafft.

Die Dosierung der Feedströme für Luft (FIRC 5 Kathodenluft, FIRC 6 Nachbrennerluft), Wasser (FIRC 2) und Biogas (FIRC 3 Biogas-Reformer, FIRC 4 Biogas-Brenner) wurde mit Mass-Flow-Controllern (MFC) realisiert, um eine möglichst präzise Regelung zu erreichen. Da der Vordruck des Biogases bei der

Biogasanlage der Norzucker AG in Uelzen Schwankungen unterliegt und für den störungsfreien Betrieb der MFC zeitweise zu gering ist, wurde eine zusätzliche Biogaspumpe eingesetzt, die einen Gaspuffer befüllt und den erforderlichen konstanten Vordruck sicherstellt.

In Abbildung 3-95 sind die Gaslaufwege rot/rotbraun (energiereiches Brenngas, braun AAG und Brennerabgas) und blau (kaltes Abgas) gekennzeichnet. Das entschwefelte Biogas wird mit der Pumpe in den Pufferbehälter gefördert und vom MFC (FIRC 3) dosiert. Im Reformermodul wird das Biogas mit Wasser versetzt, welches im Verdampfer verdampft, und anschließend im Überhitzer auf die Reformereintrittstemperatur aufgeheizt. Das Reformat tritt anschließend in die Anode ein und wird elektrochemisch umgesetzt Das Anodenabgas wird dem Brenner zugeführt und mit vorgewärmter Luft (FIRC 6) nachverbrannt, wodurch die Wärme für die Reformierung sowie die Verdampfung und Überhitzung bereitgestellt wird. Am Anodeneingang (V2) und Anodenausgang (V3) ist je ein Abzweig für die Gasanalyse vorgesehen. Die Kathode wird durch FIRC 6 mit Luft versorgt, die elektrisch auf die erforderliche Eintrittstemperatur von ca. 650 °C erwärmt und nach Austritt aus der Kathode in die Absaugung abgeführt wird. Messstellen für Druck und Temperatur zur Überwachung der einzelnen Komponenten vervollständigen die Instrumentierung des Gesamtsystems.

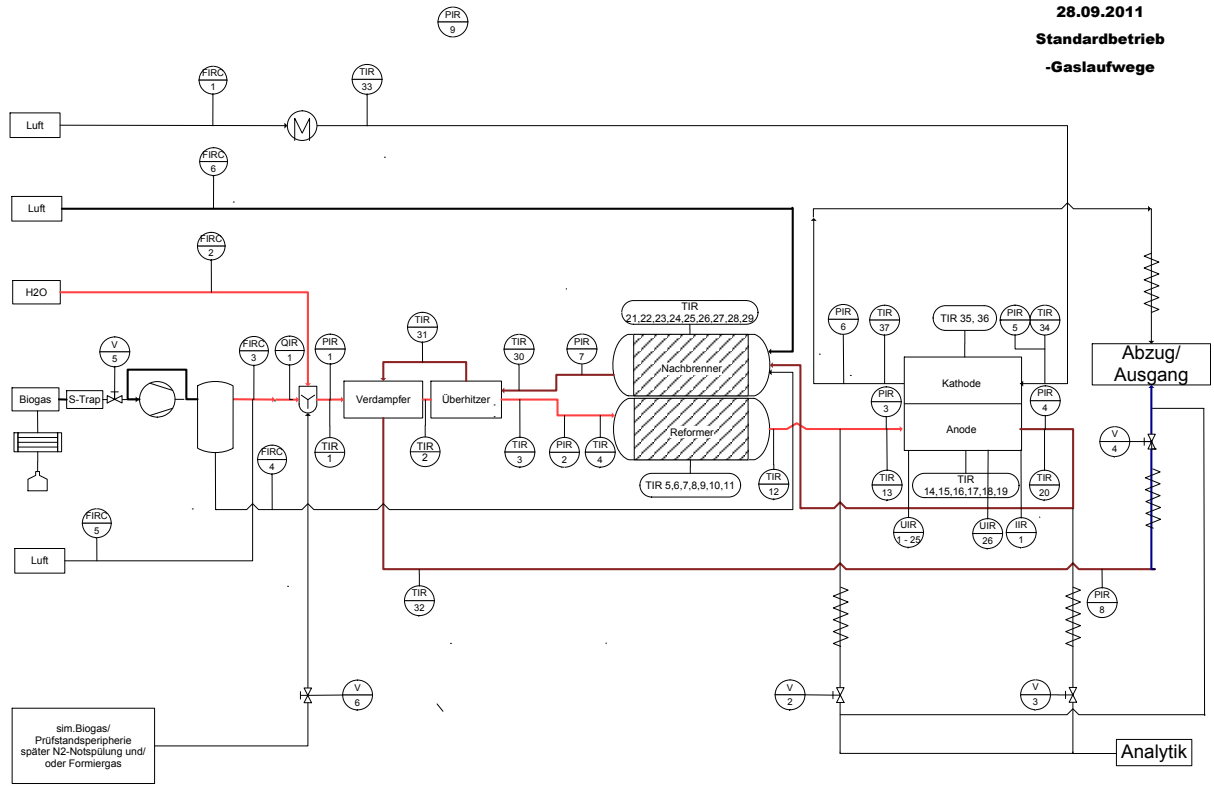


Abbildung 3-95: RI-Fließbild mit Gaslaufwegen für den Standardbetrieb

Nach der Fertigstellung des RI-Fließbilds wurden die notwendigen Module für das Steuerungssystem ausgewählt und beschafft. Als Hardware-Palttform wurde ein modulares CompactRIO-System von National Instruments gewählt, da dieses die geforderte Flexibilität bietet. Für die Programmierung und Bedienung der Steuersoftware (LabView 10.0) wurde eine Workstation mit redundant ausgelegter Raid-Festplattenarchitektur zum Schutz vor Datenverlusten verwendet.

Das Prüfstandgestell sowie die Verrohrung des Systems (Inconel-Rohre, Thermax-Kompensatoren) wurden mit dem CAD-Tool AutoDesk Inventor geplant und entspre-

chend aufgebaut. Die Messtechnik wurde implementiert und sukzessive in Betrieb genommen. Zeitgleich fand die Programmierung der Systemsteuerung und Bedienoberfläche statt. Die Bedienoberfläche wurde in Anlehnung an das Fließbild gestaltet und ist in Abbildung 3-96 dargestellt. Über die Bedienoberfläche sind alle Volumenströme und der Laststrom einstellbar. Zusätzlich wurden eine Regelung für die ISM-Spannung und die Wasserzufuhr implementiert, die vom Bediener im Systembetrieb aktiviert bzw. deaktiviert werden können. Sind beide Regelungen aktiv, lässt sich nur der Biogasvolumenstrom einstellen, die Wasserdosierung erfolgt dann anhand des eingestellten Sollwertes für das O/C_{Ref}-Verhältnis und dem aktuellen CH_4-Anteil im Biogas, der von der Biogas-Online-Analytik an das Steuerungssystem übertragen wird. Die aktivierte ISM-Spannungsregelung verhindert eine manuelle Änderung des Laststrom-Sollwertes. Der Sollwert für die ISM-Spannung ist im laufenden Betrieb frei einstellbar.

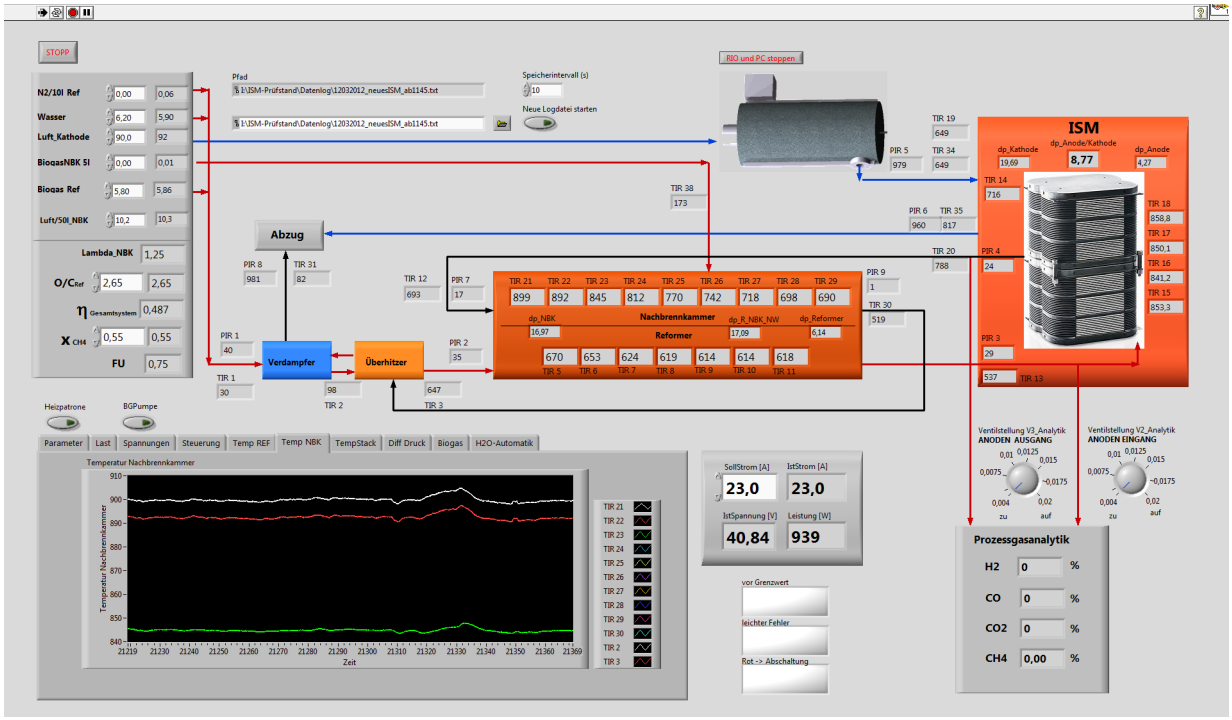


Abbildung 3-96: LabVIEW Bedieneroberfläche ISM-Biogas-System im Langzeitversuch

Begleitend zur Programmierung der Steuerung wurde ein Sicherheitskonzept entwickelt, das drei Fehlerzustände beinhaltet, die anhand der Betriebsgrenzen der eingesetzten Komponenten definiert wurden. Beim Erreichen der parametrierten Grenzen erhält der Bediener lediglich eine Warnung (Fehlerstatus *grün*). Werden die Grenzen der als betriebssicher eingestuften Temperatur- und Druckwerte überschritten, greift Status *gelb*. Die Einflussmöglichkeit des Bedieners erlischt und das System wird durch automatische Drosselung der Biogaszufuhr in einen sicheren Betriebszustand versetzt. Die Spannungs- und Wasserregelung werden, falls bisher deaktiviert, in diesem Fehlerstatus aktiviert. Sind trotz der ergriffenen Maßnahmen die Grenzwerte dahingehend überschritten, dass eine Komponente Schaden nehmen würde, greift Status *rot*. Dabei wird das System automatisch heruntergefahren. Alle Volumenströme, mit Ausnahme der Kathodenluft, werden abgeschaltet und automatisch 1 l_N/min Stickstoff über den Biogaspfad dosiert, um das System vor Oxidation durch eintretenden Luftsauerstoff zu schützen. Die elektronische Last wird erst abgeschaltet, wenn das Restgas in der Reformer-Anoden-Strecke in der SOFC umgesetzt und die ISM-Spannung absinkt. Ein plötzlicher Lastabwurf würde Übertemperaturen im Brenner verursachen, da die

zugeführte chemische Leistung sprunghaft ansteigen würde (kein Strom → kein Umsatz in der SOFC).

3.6.2 Gesamtsystem-Betrieb (Labor CUTEC)

Der Aufbau und die Inbetriebname des Gesamtsystems erfolgten im Labor der CUTEC. Das System ist in Abbildung 3-97 dargestellt. In der Mitte befinden sich die zwei Hauptkomponenten ISM und Reformermodul (Verdampfer + Überhitzer + Reformer-Brenner). Sämtliche Gaszuführungen erfolgen von einer Seite. Die MFC und die Biogaspumpe sind hinter der Steuereinheit auf der Rückseite des Gestells zu finden. Der elektrische Luftvorwärmer wurde direkt über dem ISM platziert, um einen möglichst kurzen Weg bis zum Kathodeneingang zu haben und die Wärmeverluste gering zu halten. Die thermische Isolierung zwischen Luftvorwärmer und ISM sowie zwischen Reformermodul und ISM ist aus Darstellungsgründen in Abbildung 3-97 entfernt.

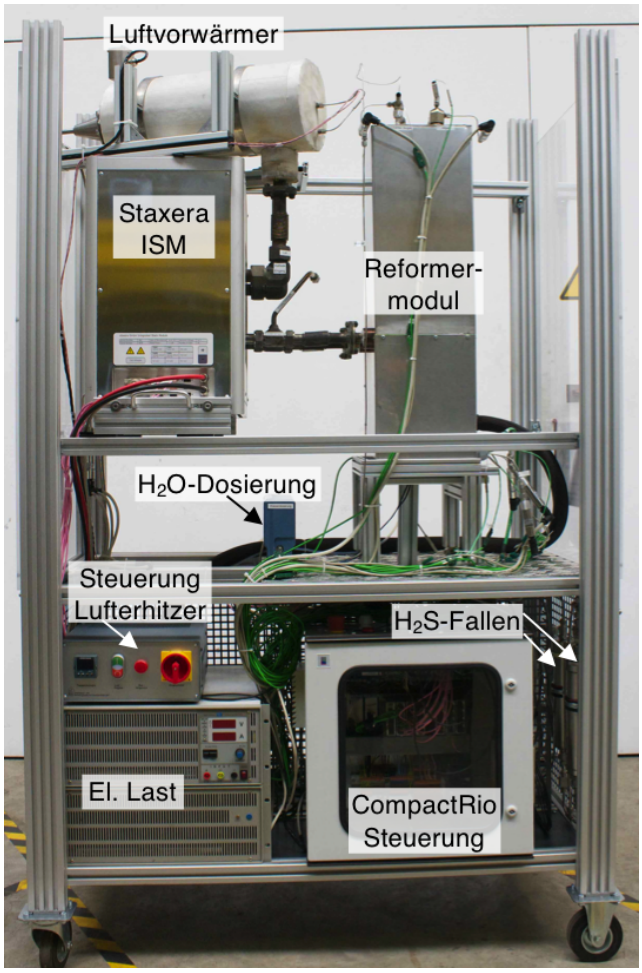


Abbildung 3-97 Gesamtsystem zur Biogasverstromung (therm. Isolierung zum Teil entfernt).

Nach Abschluss der Programmierarbeiten und Test der Steuerung erfolgte die Erstinbetriebnahme mit einem H_2/N_2-Gemisch. Der Wasserstoffbetrieb diente dazu, das System zunächst möglichst schonend in Betrieb zu nehmen und die SOFC-Anode zu reduzieren. Der katalytische Brenner setzt H_2 bereits bei Raumtemperatur um und ermöglicht so die Aufheizung des Gasprozesses. Nachdem das System auf Betriebstemperatur war, wurde auf Dampfreformierung mit reinem CH_4 umgeschaltet.

Der Verlauf wesentlicher Messwerte für die Erstinbetriebnahme ist in Abbildung 3-98 dargestellt. Alle Temperatur- und Druckwerte lagen innerhalb der Komponentenspezifikationen, die elektrische Leistung betrug maximal 950 W bei einem Systemwirkungsgrad von 50 %. Für eine geringfügig reduzierte Leistung von 925 W konnte ein Wirkungsgrad von 52 % nachgewiesen werden. Die Brenngasausnutzung im ISM wurde zu FU = 0,75 abgeschätzt. Die dem System über das Methan zugeführte chemische Leistung betrug 1974 W (CH_4-Durchsatz von 3,3 l_N/min) und entspricht damit näherungsweise dem Nennbetriebspunkt (2057 W bzw. 3,44 l_N/min).

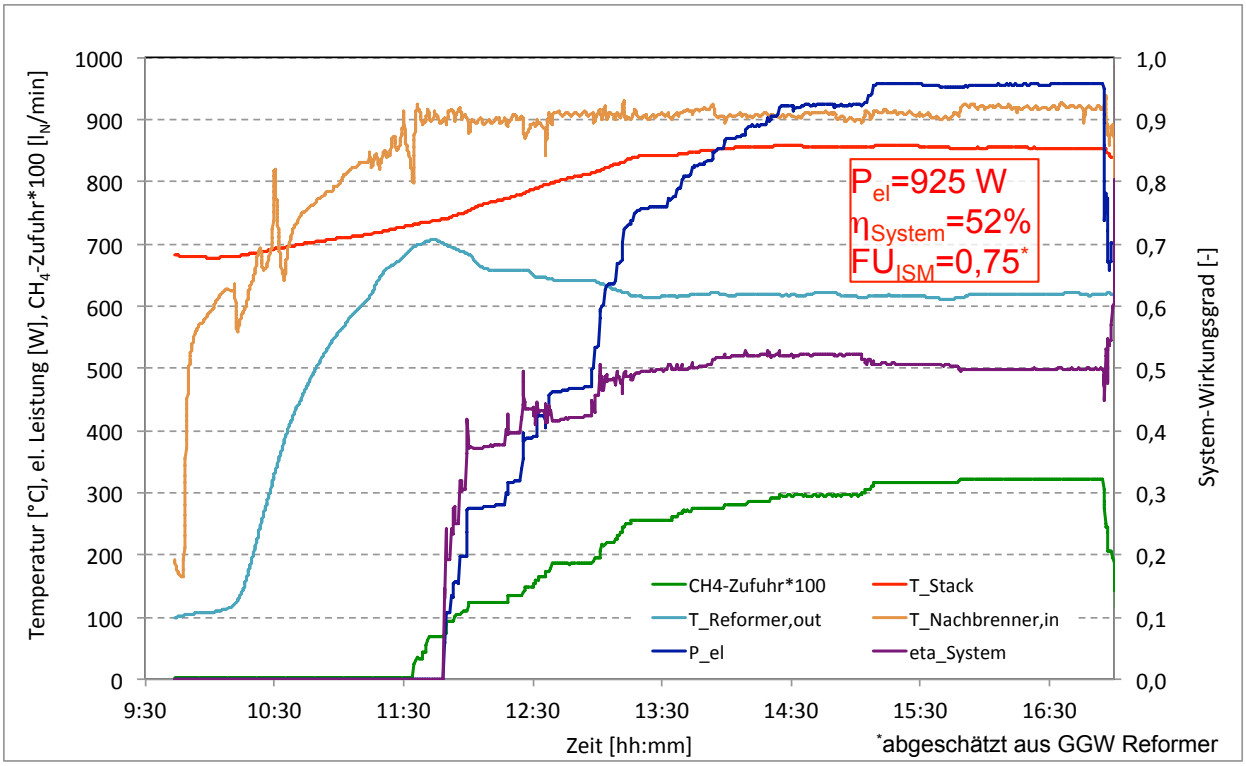


Abbildung 3-98: Systemkennwerte während der Erst-Inbetriebnahme mit 100 % CH_4 und Wasserzudosierung (reine Dampfreformierung)

Aufgrund der großen thermischen Massen und herstellerseitig begrenzter Temperaturgradienten bzgl. der Aufheizrate des ISM was es erforderlich, eine Anfahrstrategie zu entwickeln, um Tagesversuche mit dem Gesamtsystem durchführen zu können. Dazu wurde das ISM über Nacht mit Hilfe der vorgeheizten Kathodenluft auf 700 bis 750 °C aufgeheizt. Zum Schutz der Anode wurde über den Biogas-Pfad 1 l_N/min Stickstoff aus einer Druckgasflasche dosiert. Aufgrund des geringen Durchsatzes führt der Stickstoff nur zu einem sehr geringen Wärmeaustrag aus dem System.

Nach Abschluss der Systemversuche mit reiner Dampfreformierung von CH_4 wurde das System mit synthetischen Biogasmischungen getestet. Das Eduktgas wurde aus CH_4 und CO_2 mit Hilfe vorhandener Prüfstandsperipherie dosiert und in den Pufferbehälter gefördert. Vom Pufferbehälter wurde ein Abzweig für die Biogasanalytik installiert, um den CH_4-Gehalt online überwachen zu können.

Um die während der drei Messkampagnen erfassten CH_4-Gehalte im Biogas abzubilden und einzuschätzen, wie das System bei unterschiedlichen CH_4-Konzentrationen reagiert, wurden unterschiedliche CH_4/CO_2-Mischungen im Rahmen von Tagesversuchen untersucht. Zusätzlich zur Variation des CH_4-Anteils wurden der Eduktgasdurchsatz, das O/C_{Ref}-Verhältnis und die ISM-Spannung variiert. Die

Ergebnisse der Versuche für eine ISM-Spannung zwischen 39,1 und 39,9 V (mittlere Einzelzellspannung zwischen 0,652 und 0,665 V), O/C_{Ref} = 2,44 bis 2,51 und eine dem System zugeführte chemische Leistung zwischen 1866 und 2204 W sind in Tabelle 3-21 dargestellt.

Tabelle 3-21: Ergebnisse der Variation des CH_4-Gehaltes für 39 V ISM-Spannung

Eduktgas [l_N/min]	x_{CH4}* **[%]**	U_{Stack} [V]	T_{Stack} [°C]	O/C_{Ref} [-]	$P_{chem,Eduktgas}$ [W]	η_{el} **[-]**	P_{el} **[W]**	I [A]	FU [-]
6,7	**55**	39,1	856	2,51	2204	**0,410**	**903**	23,09	0,65
4,8	**67**	39,9	857	2,51	1924	**0,477**	**917**	23,01	0,75
3,9	**80**	39,1	857	2,5	1866	**0,508**	**949**	24,30	0,81
3,16	**100**	39,8	858	2,44	1890	**0,507**	**958**	24,09	0,80

*Rest: CO_2

Die erwarteten 920 W Leistung und 47 % el. Wirkungsgrad konnten für 67 Vol.-% und 80 Vol.-% im Biogas dargestellt werden. Der Betriebspunkt mit einem CH_4-Gehalt von 55 Vol.-% lieferte eine etwas geringere Leistung und einen niedrigeren Wirkungsgrad. Mit zunehmendem CH_4-Gehalt steigen Leistung und Wirkungsgrad bei vergleichbarer chemischer Leistung des zugeführten Eduktgases an. Die in Tabelle 3-21 gezeigten Versuchsergebnisse sind in Abbildung 3-99 grafisch dargestellt.

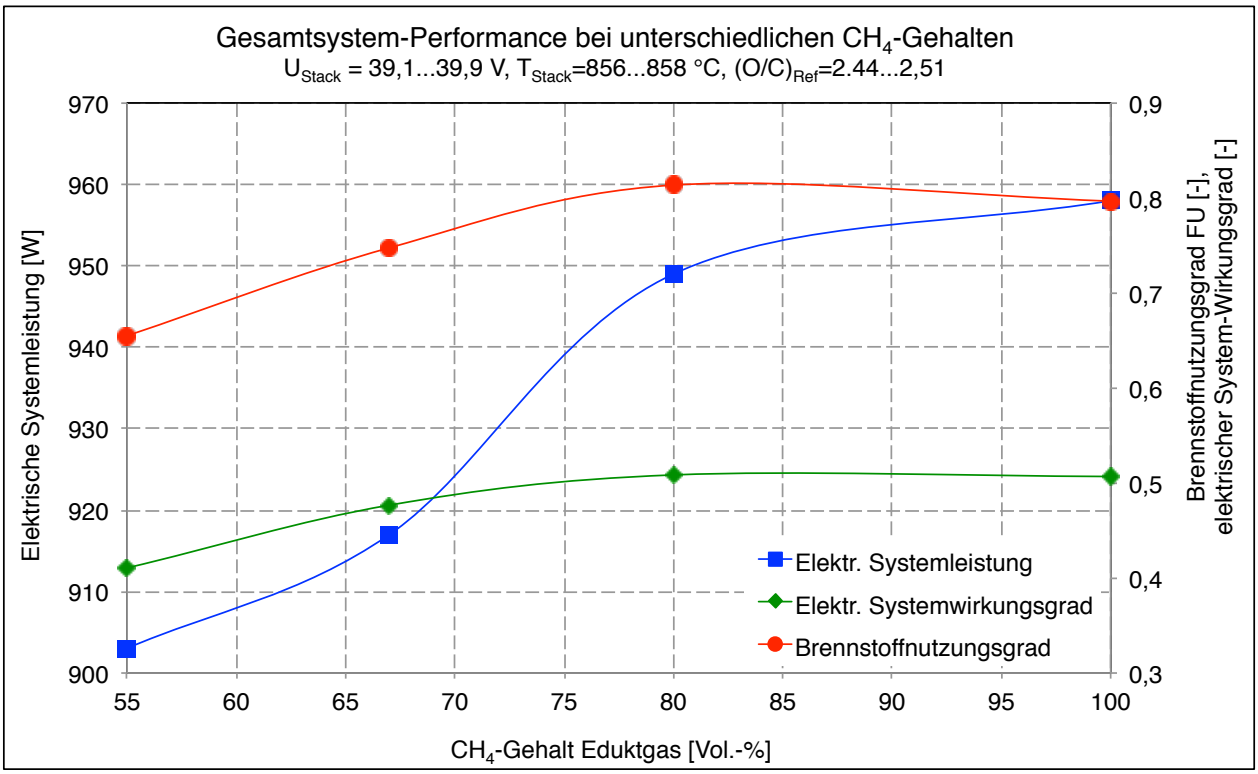


Abbildung 3-99: Abhängigkeit der elektr. Systemleistung und des elektr. System-Wirkungsgrades von der CH_4-Konzentration im Eduktgas

Der Zusammenhang zwischen CH_4-Konzentration im Eduktgas und dem System-Wirkungsgrad wird deutlich. Bei 55 Vol.-% CH_4 erreicht das System einen Wirkungsgrad von 41 %, dieser steigt an, bis bei ca. 80 Vol.-% CH_4 über 50 % erreicht werden. Für noch höhere CH_4-Gehalte kann keine weitere Wirkungsgraderhöhung mehr beobachtet werden. Dass ab 80 Vol.-% keine

Leistungs- und Wirkungsgradsteigerung mehr erreicht wird, liegt einerseits in der durch die ISM-Spannungsgrenzen limitierten Brenngasausnutzung der verwendeten Stacks ($FU_{max} \approx 80$ %), des Weiteren würde eine weitere Erhöhung der Brenngasnutzung in der SOFC dazu führen, dass dem Brenner zusätzliches Eduktgas zugeführt werden muss, um einen thermisch stabilen Betrieb des Gesamtsystems sicherzustellen.

In Abbildung 3-100, Abbildung 3-101 und Abbildung 3-102 ist die Abhängigkeit der Systemperformance bei Variation des Eduktgasvolumenstromes, also der chemischen System-Eingangsleistung, bei je einer CH_4-Konzentration dargestellt. Die Variation des O/C_{Ref}-Verhältnisses von 2 bis 2,7 für einen CH_4-Anteil von 55 und 67 Vol.-% und einen konstanten Eduktgasdurchsatz ist in Abbildung 3-100 und Abbildung 3-101 dargestellt.

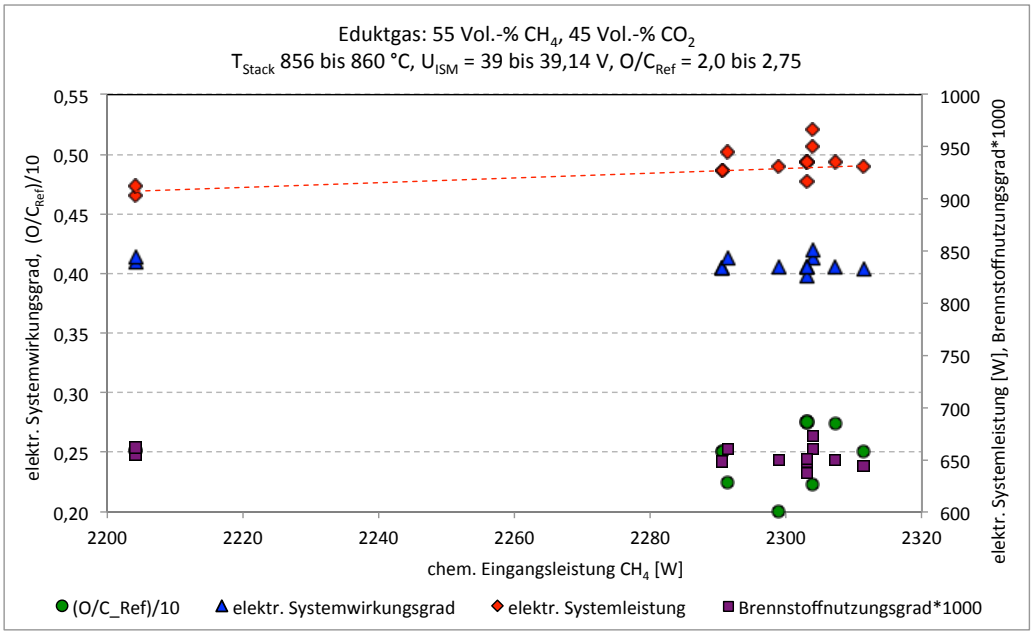


Abbildung 3-100: Abhängigkeit der elektr. Systemleistung, des Brennstoffnutzungsgrades und des elektr. System-Wirkungsgrades von der zugeführten chemischen Systemleistung (x_{CH4} = 55 Vol.-%)

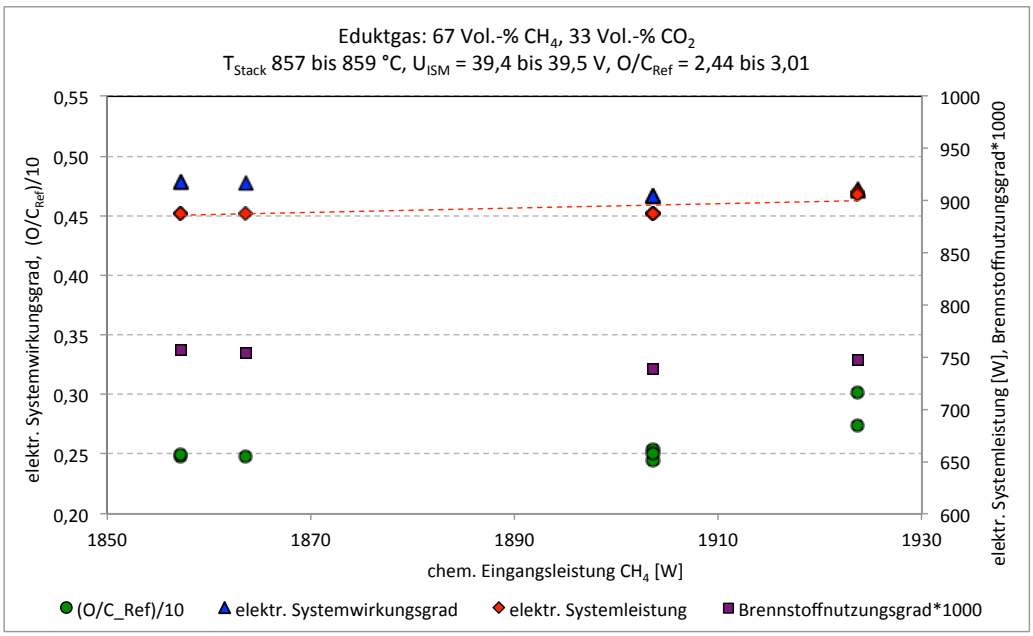


Abbildung 3-101: Abhängigkeit der elektr. Systemleistung, des Brennstoffnutzungsgrades und des elektr. System-Wirkungsgrades von der zugeführten chemischen Systemleistung (x_{CH4} = 67 Vol.-%)

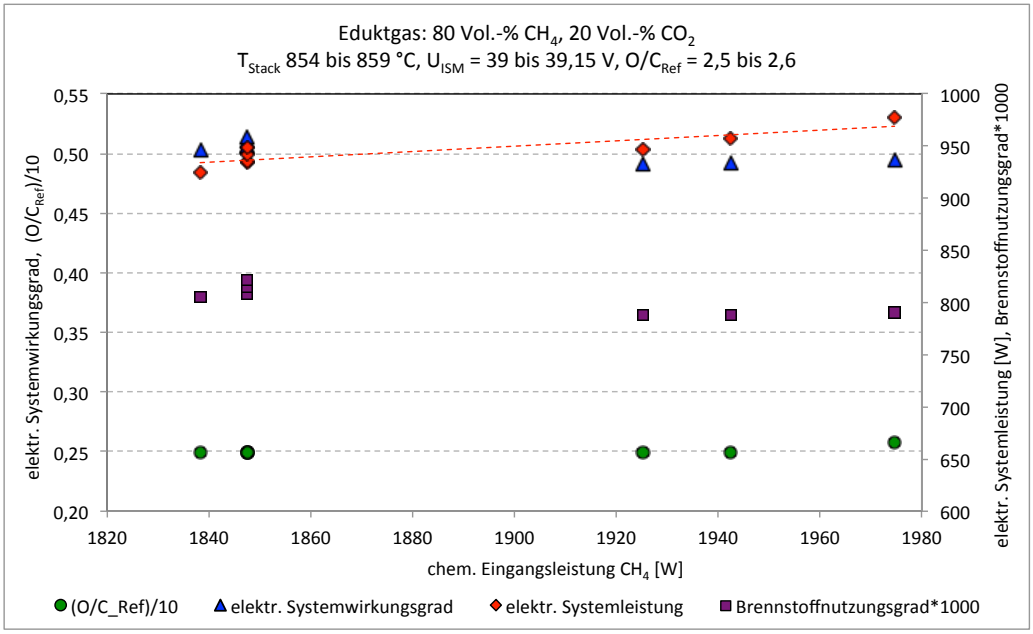


Abbildung 3-102: Abhängigkeit der elektr. Systemleistung, des Brennstoffnutzungsgrades und des elektr. System-Wirkungsgrades von der zugeführten chemischen Systemleistung (x_{CH4} = 80 Vol.-%)

Bei 55 Vol.-% CH_4-Gehalt im Biogas beträgt die Leistung zwischen 903 und 951 W und erhöht sich bei Erhöhung des CH_4-Volumenstromes bzw. der chemischen Eingangsleistung. Der Wirkungsgrad ist konstant bei ca. 41 %, ebenso die Brennstoffnutzung im Bereich von 65 %. Eine Variation des O/C_{Ref}-Verhältnisses ändert die Leistungsabgabe des Systems nur geringfügig. Für 67 Vol.-% CH_4 im Eduktgas (Abbildung 3-101) zeigt sich ein vergleichbares Bild, die erreichten Leistungen liegen hier zwischen 890 und 910 W bei Wirkungsgraden von ca. 48 % und Brennstoffnutzungsgraden von 75 %. Auch bei 80 Vol.-% CH_4-Gehalt (Abbildung 3-102) zeigt sich diese Verhalten, die Leistung liegt zwischen 924 und 977 W, der Wirkungsgrad bei ca. 50 % und der Brennstoffnutzungsgrad bei 80 %.

Die elektrische Systemleistung steigt mit zunehmender chemischer Eingangsleistung an, der Systemwirkungsgrad sowie die Brennstoffnutzung FU bleiben weitgehend konstant. Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt die genauere Betrachtung des Systemwirkungsgrades: $\eta_{el,System}$ beschreibt das Verhältnis von elektrischer Leistung P_{el} zu der dem System über das CH_4 zugeführten chemischen Leistung P_{CH4}. Die elektrische Leistung ergibt sich wiederum als Produkt aus der chemischen Eingangsleistung in die SOFC P_{chem}, dem Brennstoffnutzungsgrad FU und dem elektrochemischen Wirkungrad der SOFC $\eta_{el\text{-}ch}$. Letzterer kann als Verhältnis von ISM-Betriebspannung $U_{B,ISM}$ zu der Heizwertspannung $U_{\Delta H,ISM}$[6] ausgedrückt werden, P_{chem} kann durch das Produkt aus P_{CH4} und dem Reformerwirkungsgrad η_{Ref} ausgedrückt werden (s. Gleichung 8).

$$\eta_{e,System} = \frac{P_e}{P_{CH_4}} = \frac{P_{chem} \cdot FU \cdot \eta_{el-ch}}{P_{CH_4}} = \frac{P_{CH_4} \cdot \eta_{\mathrm{Ref}} \cdot FU \cdot \dfrac{U_{B,ISM}}{U_{\Delta H,ISM}}}{P_{CH_4}} \qquad \textbf{Gleichung 8}$$

[6] Die Heizwertspannung (auch: enthalpische Zellspannung) ist die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung und kann aus der Reaktionsenthalpie ΔH oder (bei konstantem Druck) aus dem Heizwert H_U bestimmt werden. Sie ist für ein gegebenes Brenngas eine konstante Größe.

$$U_{\Delta H} = -\frac{\Delta H}{z \cdot F} = -\frac{H_U}{z \cdot F}$$

Eine Betrachtung von Gl. 8 zeigt, dass ein konstanter Wert für $\eta_{e,System}$, wie er in den vorliegenden Versuchen ermittelt wurde, einem konstanten Wert für das Produkt aus Brennstoffnutzungsgrad und Reformerwirkungsgrad impliziert, wenn die SOFC bei gleicher Betriebsspannung und gleicher Heizwertspannung (= konstante Temperatur, konstante Brenngaszusammensetzung) betrieben wird (s. Gleichung 9).

$$\eta_{e,System} = \frac{P_{CH_4} \cdot \eta_{\mathrm{Ref}} \cdot FU \cdot \frac{U_{B,ISM}}{U_{\Delta H,ISM}}}{P_{CH_4}} = const.$$

Gleichung 9

$$\Rightarrow \eta_{\mathrm{Ref}} \cdot FU = const$$

Aus dieser Betrachtung und unter Verwendung des Ergebnisses, dass die Brenngas-ausnutzung (FU) in den untersuchten Fällen für einen festen CH_4-Anteil ebenfalls (im Rahmen der Messgenauigkeit) konstant ist, ergibt sich, dass auch der Reformer in den untersuchten Betriebspunkten mit einem weitgehend konstanten Wirkungsgrad arbeitet.

Die Systemcharakterisierung im CUTEC-Labor war mit diesen Untersuchungen abgeschlossen. Das aus den Voruntersuchungen vorausgesagte Verhalten konnte im Systembetrieb abgebildet werden, die prognostizierte eletrische Leistung von 925 W und der Wirkungsgrad von 47 % wurden erreicht und konnte in bestimmten Betriebspunkten sogar überschritten werden. Dies ist maßgeblich auf die im Vergleich zu den Simulationen höhere Brennstoffnutzung im Stack zurückzuführen, die mit bis zu 80 % um 10 Prozentpunkte höher lagen als in der Simulation angesetzt.

3.6.3 Gesamtsystem-Betrieb (Biogasanlage Norzucker AG)

Nach Abschluss der Charakterisierung im CUTEC-Labor wurde das Gesamtsystem an die Biogasanlage der Nordzucker AG in Uelzen angeschlossen und parallel die Biogasanalytik modifiziert und in Betrieb genommen. Das RI-Fließbild der umgebauten Biogasanalytik und die Schnittstellen zum Gesamtsystem und der Medienversorgung (Biogas, Wasser, Luft) ist in Abbildung 3-103 gezeigt. Die H_2S-Fallen wurden hinter den Messgaskühlern installiert, da dort die im Biogas enthaltene Feuchte bereits auskondensiert ist. Danach trennt sich der Reingasstrom; ein Teilstrom wird über den CO_2-Sensor und die H_2S-Sensoren geführt, während der zweite kontinuierlich über den CH_4-Sensor strömt. Der das System versorgende Biogasstrom wird mit Hilfe der Biogas-Pumpe über eine Verzögerungsstrecke in den Pufferbehälter gefördert, aus dem die MFC das Gesamtsystem versorgen.

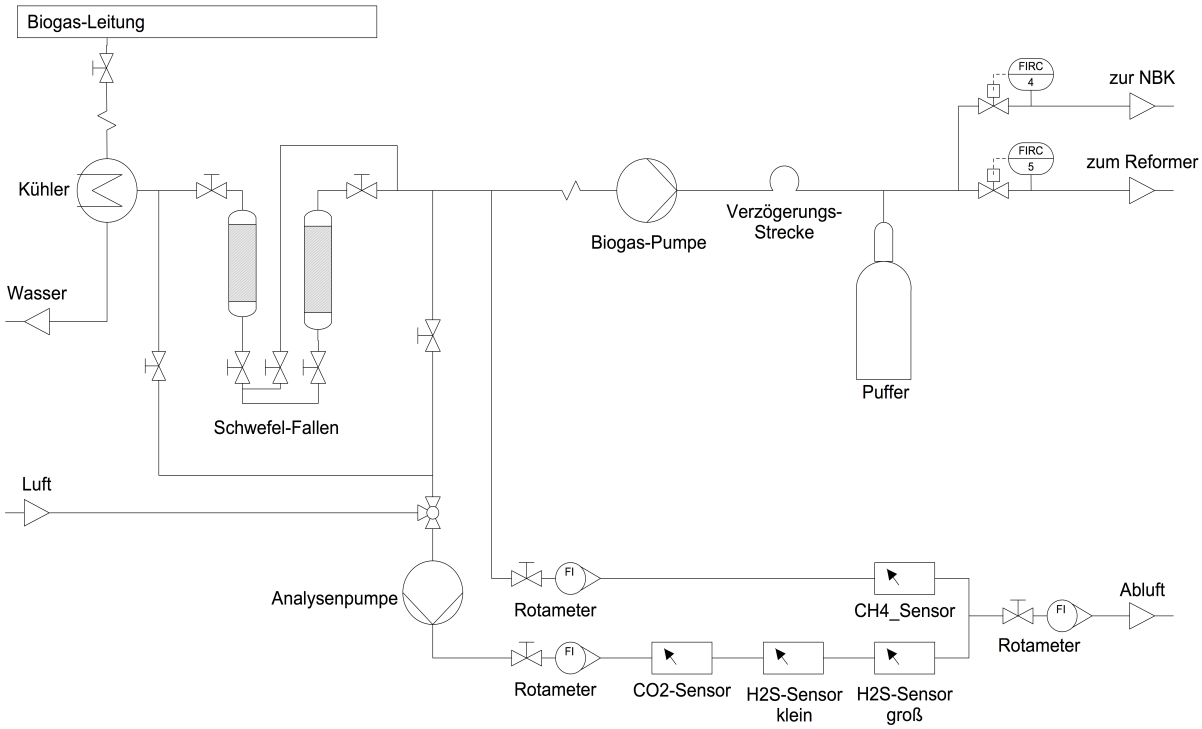


Abbildung 3-103: RI-Fließbild Biogasanalytik und Zuleitung zum Gesamtsystem für den Betrieb an der Biogasanlage der Nordzucker AG

Die Medienversorgung wurde von der Nordzucker AG in Abstimmung mit der CUTEC vorbereitet. Es wurden zusätzliche Filter und Ölabscheider für die Druckluft installiert, um die MFC und die Systemkomponenten nicht zu verunreinigen. Während des Aufbaus des Systems wurde bereits die Biogasanalytik in Betrieb genommen, um eine erste Einschätzung des vorliegenden Biogases vornehmen zu können. Die CH_4-Konzentration lag zwischen 66 und 69 Vol.-% und entsprach somit den Erwartungswerten.

Das System wurde über Nacht aufgeheizt und am 14.12.2011 erstmalig an der Biogasanlage betrieben. Weitere Versuchstage folgten am 20. und 21.12.2011, sowie am 17. und 18.01.2012. Die Parametervariation der Laboruntersuchungen wurde an der Biogasanlage wiederholt

Die Gesamtsystemleistung und der elektrische System-Wirkungsgrad bei Variation des Biogasvolumenstromes und einer konstanten ISM-Spannung von 39 V und einer Stacktemperatur von 855 °C ist in Abbildung 3-104 dargestellt. Mit sinkendem Biogasvolumenstrom steigt der elektrische Wirkungsgrad an, die elektrische Leistung sinkt im Gegenzug. Aufgrund des kleineren Bereiches, in dem der Volumenstrom reduziert wurde, war dieses Verhalten in den Voruntersuchungen nicht in dieser Deutlichkeit festgestellt worden. Um einen optimalen Betriebspunkt festzulegen, müssen folglich weitere, anwendungsspezifische und ökonomische Kriterien angelegt werden. Soll eine möglichst hohe Leistung erreicht werden, sind Betriebspunkte mit hohen Biogasvolumenströmen zu bevorzugen, liegt der Fokus auf einer Wirkungsgradmaximierung, sollten dagegen kleinere Biogasvolumenströme gewählt werden, um eine hohe Brenngasausnutzung zu ermöglichen.

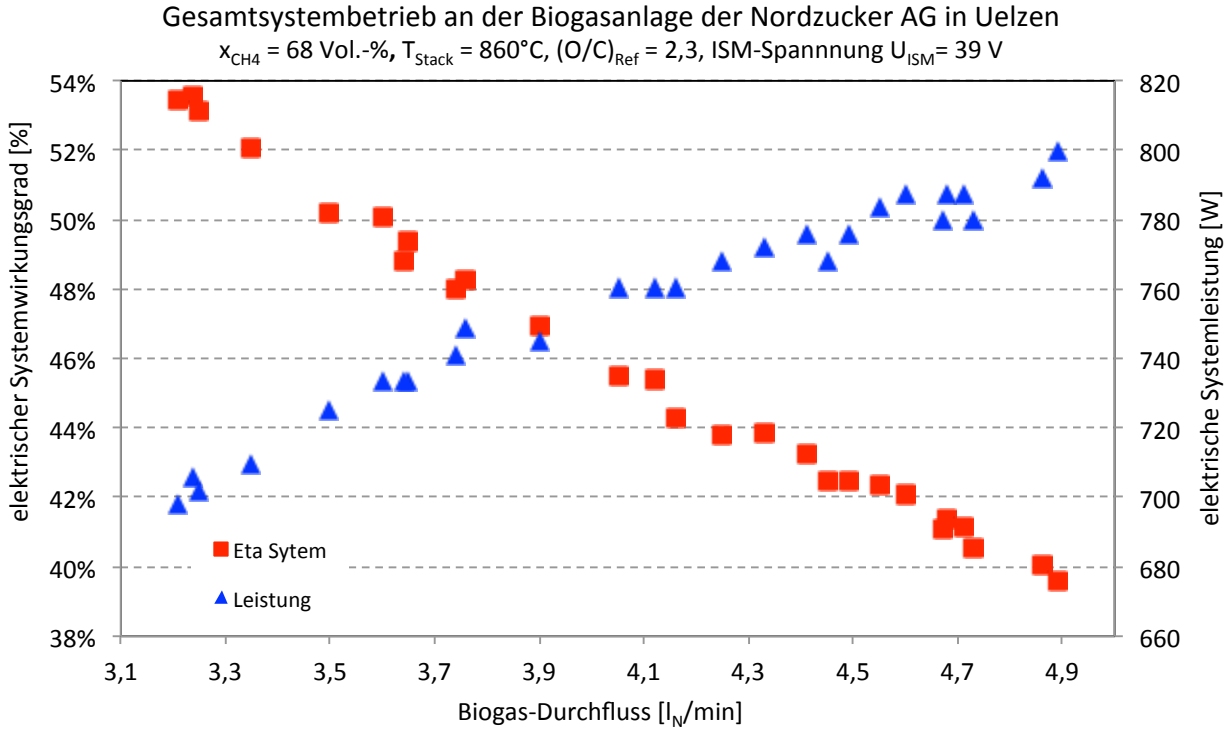


Abbildung 3-104: Elektr. Systemleistung und elektr. Systemwirkungsgrad bei Variation des Biogas-Durchflusses im Gesamtsystembetrieb, Messung an der Biogasanlage der Nordzucker AG, Uelzen

Beim Betrieb des Systems an der Biogasanlage lieferte das System deutlich geringere Leistungen als beim Labor-Betrieb. Während in den Voruntersuchungen bei 4,8 l_N/min Brenngas bei 67 Vol.-% CH_4-Anteil 917 W und 47,7 % Wirkungsgrad erreicht wurden, lieferte das System in einem vergleichbaren Betriebspunkt an der Biogasanlage lediglich 790 W und 41,1 % Wirkungsgrad. Trotz dieser Degradationseffekte wurden die Untersuchungen fortgesetzt, da das Systemverhalten auch bei geringerer Leistungsabgabe beurteilbar ist.

Neben der Variation des Biogasdurchsatzes bei 39 V ISM-Spannung wurden Messungen bei 40 und 41 V durchgeführt. Höhere Spannungen bedeuten eine geringere Stromabgabe und damit eine verringerte Brenngasausnutzung. Ergänzend wurde das O/C_{Ref} im Bereich zwischen 2 und 3 variiert. Alle Betriebspunkte wurden für unterschiedliche Biogasdurchsätze untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 3-105 grafisch dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Leistung und der Wirkungsgrad bei gleichem O/C_{Ref} durch Absenken der Spannung von 41 V auf 39 V steigen.

Betrachtet man in Abbildung 3-105 nur eine ISM-Spannung, findet sich das bereits mehrfach beschriebene Verhalten bei Variation des Biogasdurchsatzes und des O/C_{Ref} wieder. Erhöht man den Biogasdurchsatz steigt die Leistung und der Wirkungsgrad sinkt, das O/C_{Ref} hat auch hier bei dem jeweiligen Spannungsniveau nur einen geringen Einfluss. Insgesamt sind die erreichten Leistungen im Vergleich zu den Werten in Abbildung 3-104 erneut deutlich geringer.

Fasst man die Ergebnisse der Parametervariationen zusammen, ergeben sich Kennfelder für die Leistung (Abbildung 3-106) und den Systemwirkungsgrad (Abbildung 3-107) für die jeweiligen ISM-Spannungsniveaus. Innerhalb dieser Kennfelder wurde das System stabil betrieben.

Von weiteren Versuchen an der Biogasanlage wurde aufgrund der zunehmend geringer werdenden Systemleistung abgesehen. Bezüglich der Ursache für die Leistungsdegradation wurde zunächst vermutet, dass eine inhomogene Temperaturverteilung zwischen den beiden im ISM verbauten MK200 Stacks ursächlich sein könnte. Zur Optimierung der Temperaturverteilung wurde deshalb ein zusätzliches Heizband an der Verbindung von Reformerausgang zur Anode installiert, um die Wärmeverluste dieser Strecke zu kompensieren und so eine Abkühlung des unteren Stacks durch eintretendes „kaltes“ Brenngas zu verhindern. An den nachfolgenden Versuchstagen war die Temperaturverteilung zwischen den Stacks weitestgehend homogen, die Leistung und der Wirkungsgrad waren dennoch deutlich unter denen, die im Laborbetrieb bzw. den ersten Messungen an der Biogasanlage erreicht wurden.

Als weitere mögliche Ursache wurde überprüft, inwieweit der Gasprozess durch die vorherigen Versuche Schaden genommen hat bzw. ob der Reformerkatalysator degradiert ist. Dazu wurde eine mobile Gasanalyse des ZBT im Systembetrieb eingesetzt, die die Überwachung und Bewertung der Reformatgaszusammensetzung, der AAG-Zusammensetzung und des Brennerabgases ermöglichte. Es konnte gezeigt werden, dass der Reformerkatalysator die Edukte in allen untersuchten Betriebspunkten bis zum thermodynamischen Gleichgewicht umsetzt und auch der Brenner das Anodenabgas vollständig verbrennt. Im Rauchgas konnte kein CO und kein H_2 nachgewiesen werden. Somit konnte eine Degradation des Gasprozesses ausgeschlossen werden. Durch die Messung der AAG-Zusammensetzung und die daraus abgeleitete Brenngasausnutzung konnte allerdings für die unterschiedlichen Betriebspunkte gezeigt werden, dass mit dem ISM FU = 68 % nicht mehr darstellbar war. Somit konnte die geringer werdende Leistung eindeutig auf eine Degradation des ISM zurückgeführt werden. Eine ausführliche Darstellung dieser Sachverhalte ist in Kap. 3.4.3 zu finden.

Aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse wurde das ursprünglich verbaute ISM zunächst im CUTEC-Labor Referenzmessungen unterzogen, um konkrete Hinweise auf mögliche Degradationsursachen zu erhalten. Im Anschluss wurde das ISM durch ein noch unbenutztes ersetzt und das Gesamtsystem erneut betrieben. Da die Zuckerkampagne im Werk Uelzen nach dem Austausch des ISM bereits beendet war und somit kein reproduzierbares Biogas aus dem Prozess mehr zur Verfügung stand, wurden die abschließenden Messungen mit dem überarbeiteten Gesamtsystem wiederum im CUTEC-Labor durchgeführt. Das verwendete ISM wurde zur Post-Mortem-Analyse (PMA) an den Hersteller zurückgeschickt, um die Ursache für die festgestellte Degradation zu ermitteln. In Kapitel 3.6.5 wird auf die Ergebnisse dieser PMA eingegangen.

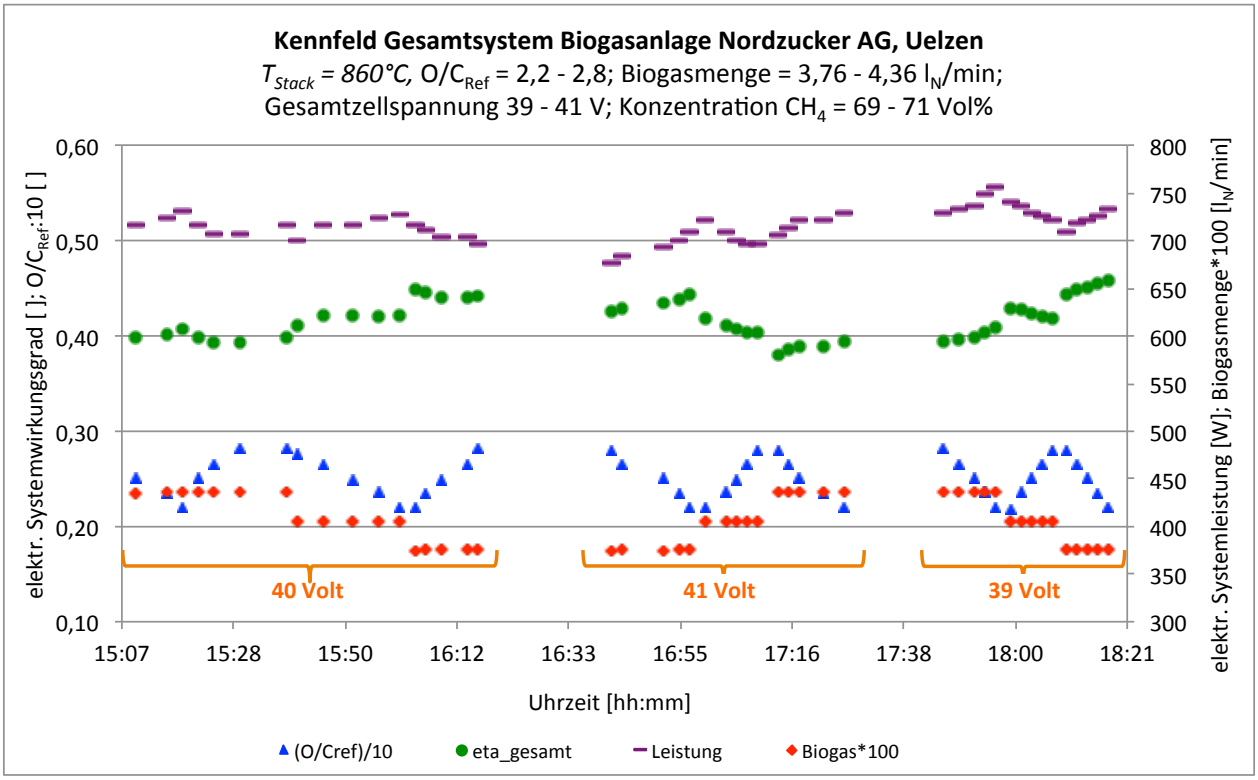


Abbildung 3-105: Elektr. Leistung und elektr. Wirkungsgrad bei Variation des Biogasdurchsatzes und der Stackspannung im Gesamtsystembetrieb an der Biogasanlage der Nordzucker AG, Uelzen

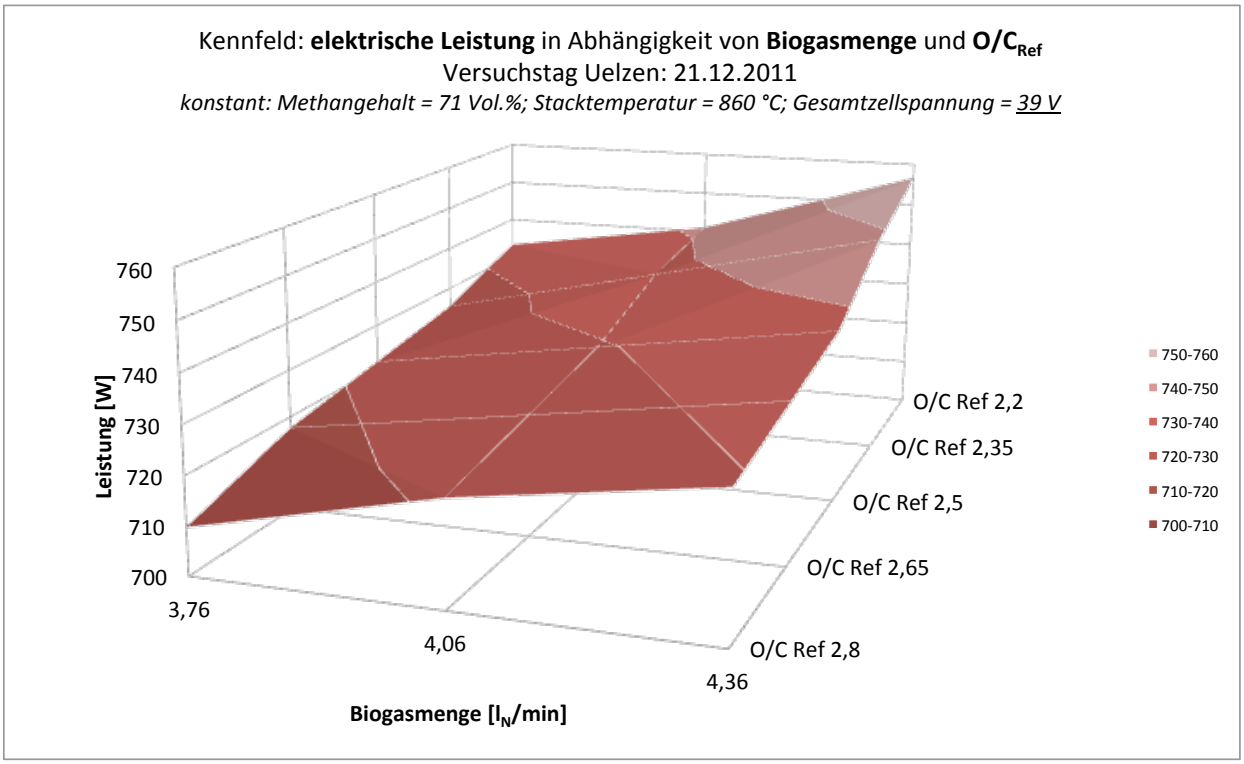


Abbildung 3-106: Kennfeld der elektr. Leistung im Gesamtsystembetrieb an der Biogasanlage der Nordzucker AG, Uelzen, Parameter: Biogasmenge, O/C$_{Ref}$

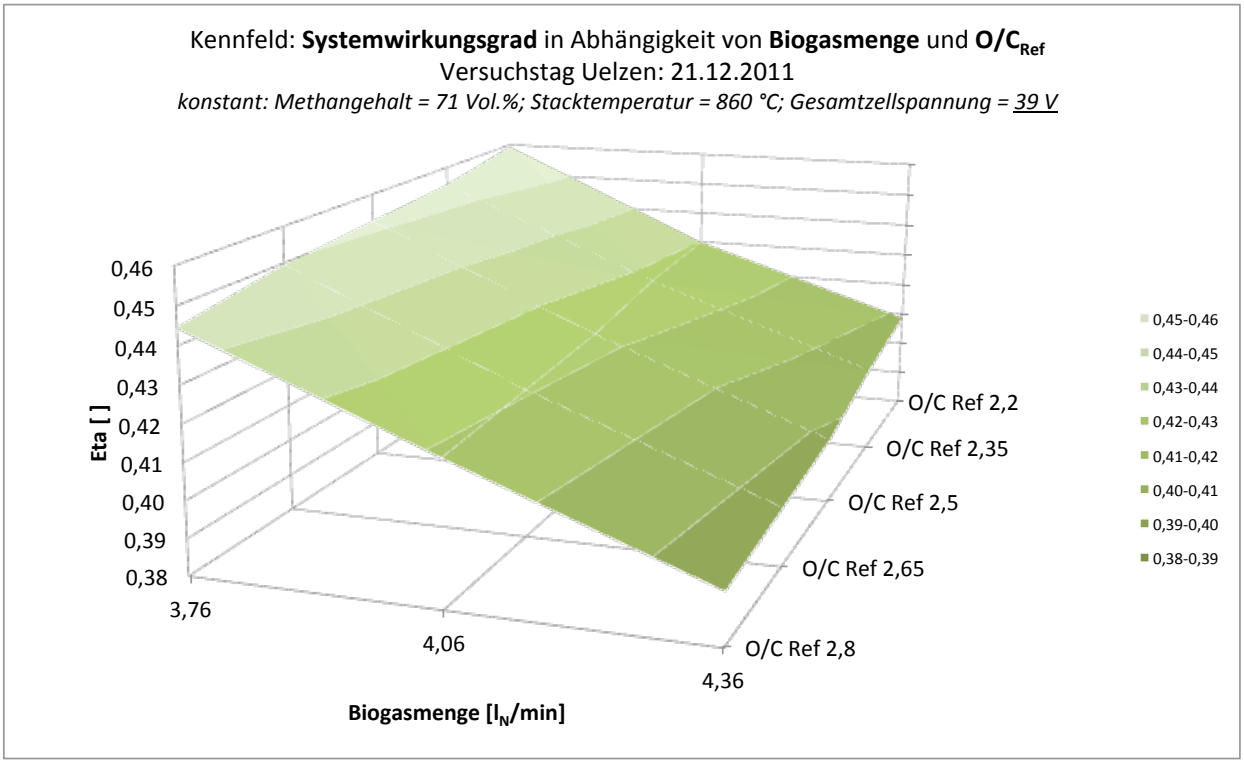


Abbildung 3-107: Kennfeld des elektr. Wirkungsgrades im Gesamtsystembetrieb an der Biogasanlage der Nordzucker AG, Uelzen, Parameter: Biogasmenge, O/C$_{Ref}$

3.6.4 Langzeitbetrieb des Gesamtsystems mit ISM2

Nach Austausch des ersten ISM durch ein neues, baugleiches ISM wurde das System zunächst mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch angefahren, der Stack so vollständig reduziert und anschließend ein Langzeitversuch mit synthetischem Biogas (55 Vol.-% CH_4-Anteil, Rest: CO_2) gestartet. Die Verringerung des CH_4-Anteils im Vergleich zu den bisherigen Messungen wurde vorgenommen, um Biogas einer typischen Biogasanlage nachzubilden. Während das Nordzucker-Biogas mit über 65 Vol.-% CH_4 ausgesprochen heizwertreich ist, liefern übliche Biogasanlagen, die z.B. Maissilage oder andere nachwachsende Rohstoffe als Substrat einsetzten, ein Biogas mit einem CH_4-Anteil zwischen 50 und 60 Vol.-% [1].

Die Ergebnisse der Langzeitmessung sind in Abbildung 3-108 dargestellt. Das System wurde mit den Regelautomatismen für ISM-Spannung und Wasserdosierung angefahren und der Biogasvolumenstrom schrittweise erhöht, bis der Nenn-Betriebspunkt erreicht war. Eine weitere Erhöhung der Biogasmenge hätte eine Überhitzung des Brenners zur Folge gehabt, da die Dosierung der Brennerluft durch die herstellerseitig als Betriebsgrenze vorgegebenen 30 mbar(ü) auf der Anode begrenzt war. In dem resultierenden Betriebspunkt lieferte das System eine Leistung von ca. 880 W und einen Wirkungsgrad von 47,7 %. Die Leistung der SOFC steigt in den ersten 60 Betriebsstunden an, dies ist ein Verahlten was bei Staxera bekannt ist und auf eine schleichende Aktivierung der Kathode im heißen Betrieb zurückzuführen ist. In der Folge konnte die Brennerluft aufgrund der besseren Brenngasausnutzung in der SOFC reduziert werden. Nach ca. 70 h wurde die Betriebsführung von spannungsgeregelt auf einen konstanten Strombetrieb (I = 23 A) bei geringfügig erhöhter Biogasmenge (3,22 l_N/min CH_4; 5,85 l_N/min Biogas) umgestellt. In diesem Betriebspunkt wurde das System dann für weitere 430 h stabil betrieben. Die Systemleistung gegen Ende der 500 h Versuchszeit lag bei 1006 W elektrische Leistung bei einem Wirkungsgrad von 52 %. Schwankungen in Leistung

und Wirkungsgrad resultierten aus der nicht immer konstanten Biogasmischung. Die Ergebnisse des Langzeitversuches übertrafen die Erwartungswerte für Leistung und Wirkungsgrad.

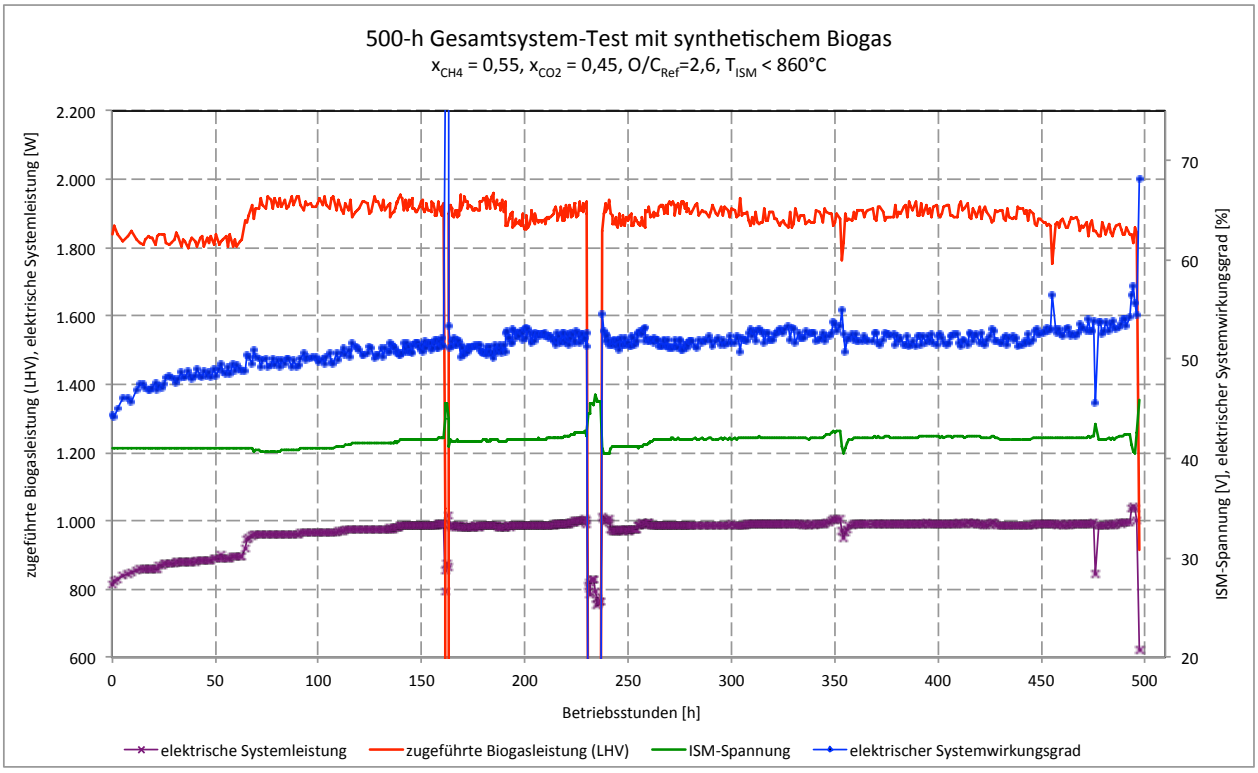


Abbildung 3-108: Elektr. Systemleistung, elektr. Systemwirkungsgrad und zugeführte Leistung des Eduktgases des Gesamtsystems im Langzeitversuch mit synthetischem Biogas (55 Vol. % CH_4, Rest CO_2

Fazit:

- Das System konnte mit CH_4-Gehalten zwischen 55 und 100 Vol.-% stabil betrieben werden. Die prognostizierte Leistung (920 W) und der zugehörige Wirkungsgrad (47 %) wurden übertroffen. Bei 1 kW_{el} konnte ein Systemwirkungsgard von 52,2 % erreicht werden.
- Nach den Laborversuchen zeigte das ISM deutliche Degradationserscheinungen, die zu verringerten Leistungen und Wirkunsgraden führten.
- Es konnte gezeigt werden, dass der Reformer nicht für die Leistungsabnahme verantwortlich ist. Zur Ursachenfindung wurde das ISM zur PMA an den Hersteller zurückgegeben.
- Ein 500 h Langzeitversuch mit neuem ISM zeigte keine Degradationserscheinungen.
- Schwankungen in der Biogaszusammensetzung können durch die Wasser-regelung kompensiert werden.
- Konzentrationsschwankungen des CH_4 im Biogas werden durch eine Regelung der ISM-Spannung abgefangen.

3.6.5 Degradationsanalyse ISM1

- Untersuchungen bei CUTEC

In Abbildung 3-109 ist die Degradation von Leistung und Systemwirkungsgrad der anhand der einzelnen Versuchstage dargestellt, aufgetretenen Thermozyklen sind grau markiert. Inklusive der Inbetriebnahmeversuche und der Versuchstage im Januar wurden mit dem ISM-Modul 13 Thermozyklen durchgeführt bei einer Herstellergarantie für das ISM von 30 Thermozyklen,. Während der Untersuchungen in der CUTEC trat keine Degradation trotz Thermozyklen auf, erst während des Betriebes an der Biogasanlage sank die Leistung kontinuierlich von Versuchstag zu Versuchstag ab. Da die Anzahl an Thermozyklen deutlich unter der Angabe des Herstellers liegt, wurden weitere Ursachen für die Degradation gesucht. In Frage kommen:

- mechanische Beanspruchung während des Transportes und eine daraus resultierende Undichtigkeit im Stack,
- Betrieb außerhalb der spezifizierten Drücke und dadurch Ablösung von Kontaktschichten,
- Brenngasverarmung im Anfahrbetrieb und dadurch RedOx-Zyklus der Anode.

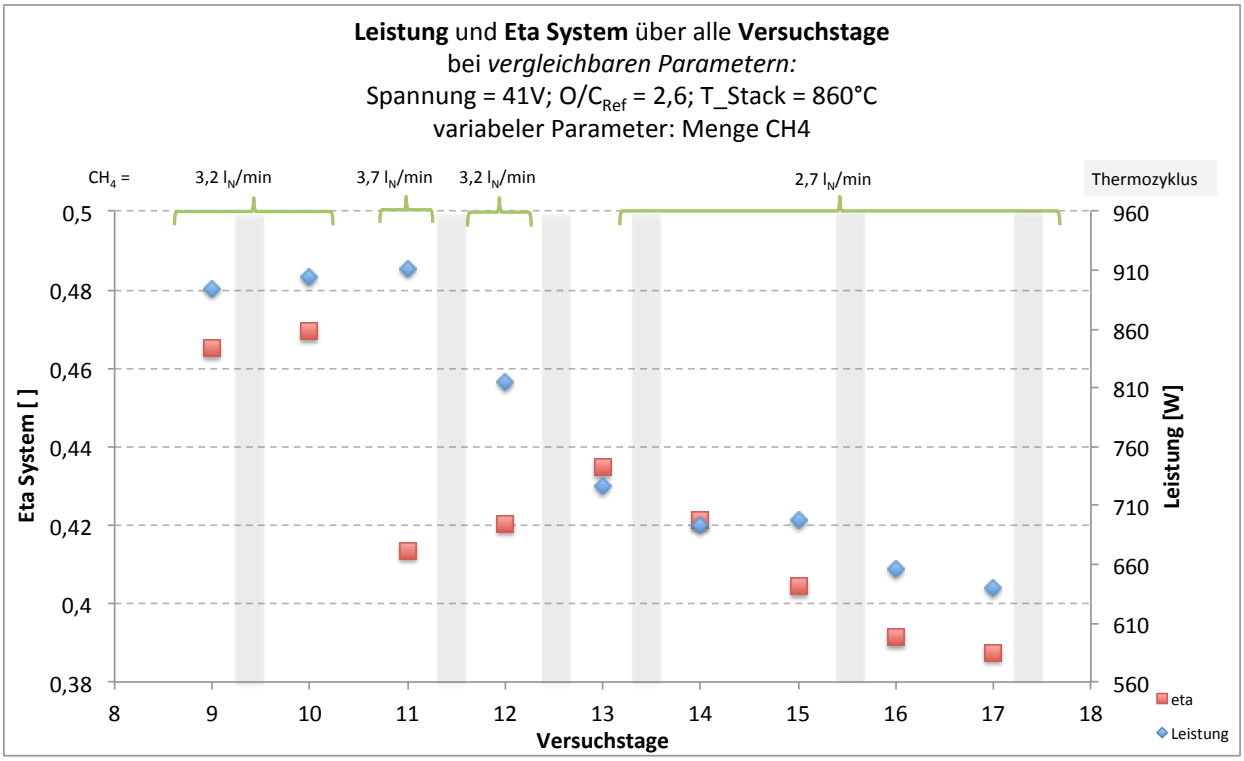


Abbildung 3-109: Versuchstage ab dem 7. Thermozyklus, Leistungsabnahme durch Degradation des Systems

Die Datenanalyse bezüglich des Brenngasvolumenstromes im Anfahrbetrieb zeigte eine geänderte Systemführung ab dem 17.11.2011 (Versuchstag 10) aufgrund eines Wechsels des Anlagenbedieners. Der Stack wurde im Anfahrbetrieb (Umschaltung von Stickstoff-Aufheizbetrieb auf Reformierung) zeitweise mit Brenngasvolumenströmen < 10 l$_N$/min betrieben, was bei Stromentnahme dazu führen kann, dass eine lokale Brenngasverarmung im Bereich des Anodenausgangs auftritt und es somit zu einer teilweisen Oxidation der Anode kommt. Da Nickeloxid eine größere Dichte als Nickel hat, können bei anschließender erneuter Reduzierung der Anode Teile der Anode abplatzen, wodurch die Anode irreversibel beschädigt

wird. Vor dem 10. Versuchstag wurde dem Brenngas im Anfahrbetrieb Stickstoff beigemischt, um immer mindestens 10 l_N/min Brenngas zu garantieren.

Ebenfalls zu berücksichtigen ist, dass aufgrund des Druckverustes in der Nachbrennkammer die Stacks bei einzelnen Betriebspunkten oberhalb der spezifizierten 30 mbar(ü) Anodendruck betrieben wurden. Welchen Einfluss dies auf die festgestellte Degradation hatte, konnte auch im Rahmen der PMA nicht geklärt werden.

Nach dem Rücktransport der Anlage zur CUTEC wurde das System dort zunächst mit einem Wasserstoff-Stickstoff Gemisch beaufschlagt und im kalten Zustand die Dichtigkeit getestet. Die Analyse der Wasserstoffkonzentration am Kathodenausgang von x_{H2} > 2500 ppmv zeigte, dass der Stack mechanisch undicht ist, erwartet wurden ca. 1000 ppmv. Nach Rücksprache mit Staxera wurde das System stackschonend aufgeheizt. Die Anode wurde mit maximal 30 mbar(ü) betrieben bei einem Differenzdruck zwischen Anode und Kathode Δp < 10 mbar(ü). Um eine Überhitzung des Nachbrenners zu verhindern, wurde dieser unterstöchiometrisch mit Luft versorgt, das wasserstoffhaltige Abgas wurde direkt in die Absaugung geleitet.

Zunächst wurde der Stack ohne Stromfluss mit Wasserstoff beaufschlagt bis die Reduktion der Anode abgeschlossen war, diese also keinen Wasserstoff mehr aufnahm. Überprüft wurde dies durch eine Analyse des Gasgemisches am Anodenein- und ausgang. Danach wurden folgende Tests im CUTEC durchgeführt:

1. Anfahren des 10 A Referenzpunktes und Vergleich mit Auslieferungszustand
2. Untersuchung zum ISM-Verhalten bei Brenngasverarmung
3. Test im Biogasbetriebspunkt mit 55 Vol.-% CH_4
4. Elektrochemischer Dichtheitstest

Zu 1.: Zunächst wurde ein von Staxera definierter Referenzpunkt (Anodendurchsatz: 10 l_N/min Wasserstoff sowie 12 l_N/min Stickstoff, Stromstärke 10 A) angefahren und mit den Werten vom Auslieferungszustand verglichen. Die resultierende mittlere Zellspannung lag bei U_{Zelle} = 0,805 V, im Auslieferungszustand wurden mit diesem Test 0,86 V erreicht. Dieser Leistungsverlust erklärt die gemessenen Leistungsunterschiede nur zum Teil. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Anode vor diesem Referenzpunkt vollständig reduziert wurde und damit reversible Schäden der Anode zum Teil rückgängig gemacht wurden.

Zu 2.: Um die Brenngasverarmung zu testen wurde ausgehend vom Staxera-Referenzpunkt nach Stabilisierung der Zellspannungen die Brenngasmenge schrittweise um jeweils 1 l_N/min reduziert. Abbildung 3-110 zeigt den Verlauf der Zellblockspannungen, der Gesamtvolumenstrom auf die Anode ist in grün auf der rechten Achse aufgetragen.

Sinkt die Brenngasmenge unter 10 l_N/min fallen die Zellblockspannungen rapide ab. Insbesondere Zellblock 7 fällt sofort auf Null während z.B. Zellblock 6 nur um 0,1 V abfällt. Es ist festzuhalten, dass bei Betrieb mit < 10 l_N/min Brenngas keine ausreichende Versorgung aller Zellen mit Brenngas sichergestellt ist wodurch es zu einer lokalen Oxidation der Anode kommt und diese Zellbereiche dauerhaft geschädigt werden.

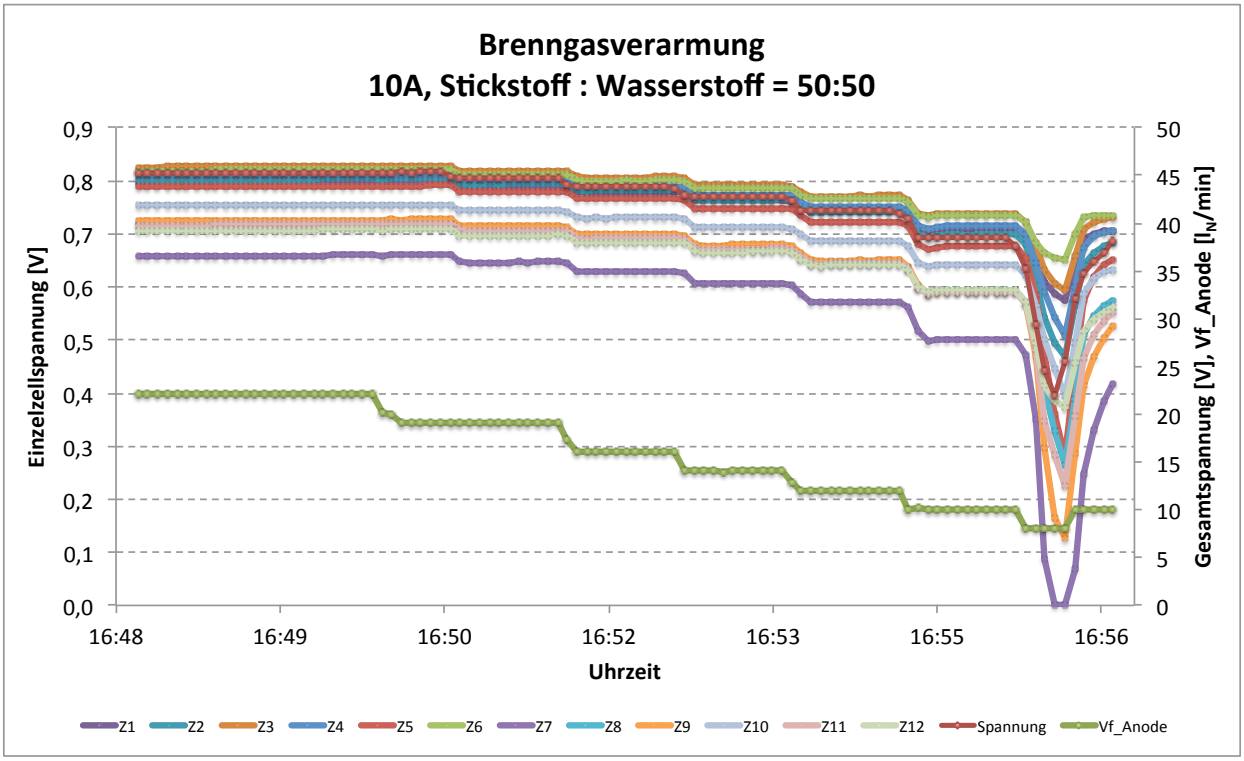


Abbildung 3-110: Test der Brenngasverarmung mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch, I = 10 A, schrittweise Reduzierung der Brenngasmenge

Zu 3.: Der Betriebspunkt mit 55 Vol.-% CH_4 im Biogas konnte nicht angefahren werden, da der Umsatz der SOFC zu gering war und somit zu heizwertreiches Anodenabgas auf den Brenner geführt wurde. Bereits bei 3,56 l_N/min Biogas hätte die Brennerluft deutlich erhöht werden müssen, um Übertemperaturen im Brenner zu vermeiden. Um das Druckniveau auf der Anode und damit den Druckgradienten zwischen Anode und Kathode unter der Grenze von 30bar(ü) zu halten, konnte die Brennerluft aber nur begrenzt erhöht werden. Alternativ wurde versucht, den Umsatz der SOFC durch Absenkung der ISM-Spannung von 41 V auf 39 V zu erhöhen. Die resultierende Brenngasausnutzung lag dennoch unterhalb 0,5 und war damit zu niedrig, um den Brenner thermisch stabil betreiben zu können. Bei einer Biogaszufuhr von 4,36 l_N/min wurde der Versuch abgebrochen, um den Brenner nicht zu beschädigen. Die maximal erzielbare Leistung bei dieser Biogasmenge betrug 380 W. Wieviel Leistung die Zelle im eigentlichen Betriebspunkt mit 5,8 l_N/min Biogas geliefert hätte, kann nicht abgeschätzt werden.

Zu 4.: Als letzter Labortest wurden Wasserstoff (1,5 l_N/min) und Stickstoff (5 l_N/min) auf das ISM gegeben und gewartet bis sich ein stabiles OCV eingestellt hat. Dabei wurde die Kathodenluft sukzessive reduziert und bei 20 l_N/min der Luftvorwärmer abgeschaltet. Anschließend wurden sowohl das Brenngas als auch die Kathodenluft abgestellt und der zeitliche Verlauf der Zellspannungen[7] aufgezeichnet (s. Abbildung 3-111). Mechanische Undichtigkeit des Stacks auch im heißen Zustand wäre an schnell fallenden Zellspannungen zu erkennen.

Nach 20 Minuten ohne Gaszufuhr zeigt sich keine mechanische Undichtigkeit. Im Auslieferungszustand wurden zu Testbeginn Zellspannungen von 1,267 V gemessen, nach 20 Minuten waren diese auf 1,1 V abgefallen. Dies entspricht einer

[7] Die Einzelzellspannungen werden am ISM nicht direkt gemessen. Es werden lediglich Zellblöcke zu je 5 Einzelzellen spannungsüberwacht, die dargestellten Zellspannungen ergeben sich dann aus den Zellblockspannungen dividiert durch 5.

Differenz von 0,167 V. Der Dichttest nach den Systemtests zeigte dagegen lediglich einen Spannungsverlust von 0,04 bis 0,06 V pro Einzelzelle (von 1,12 auf 1,08 bis 1,04 V). Der Stack hat sich allem Anschein nach durch die schonende Anfahrweise noch einmal gesetzt und die verwendeten Glaslote dichten die Gasräume von Anode und Kathode gegeneinander ab. Ein abweichendes Verhalten wird lediglich für die Zellblöcke 9 und 10 gemessen, hier liegt bereits das ursprüngliche OCV deutlich unter den Werten für die anderen Zellblöcke.

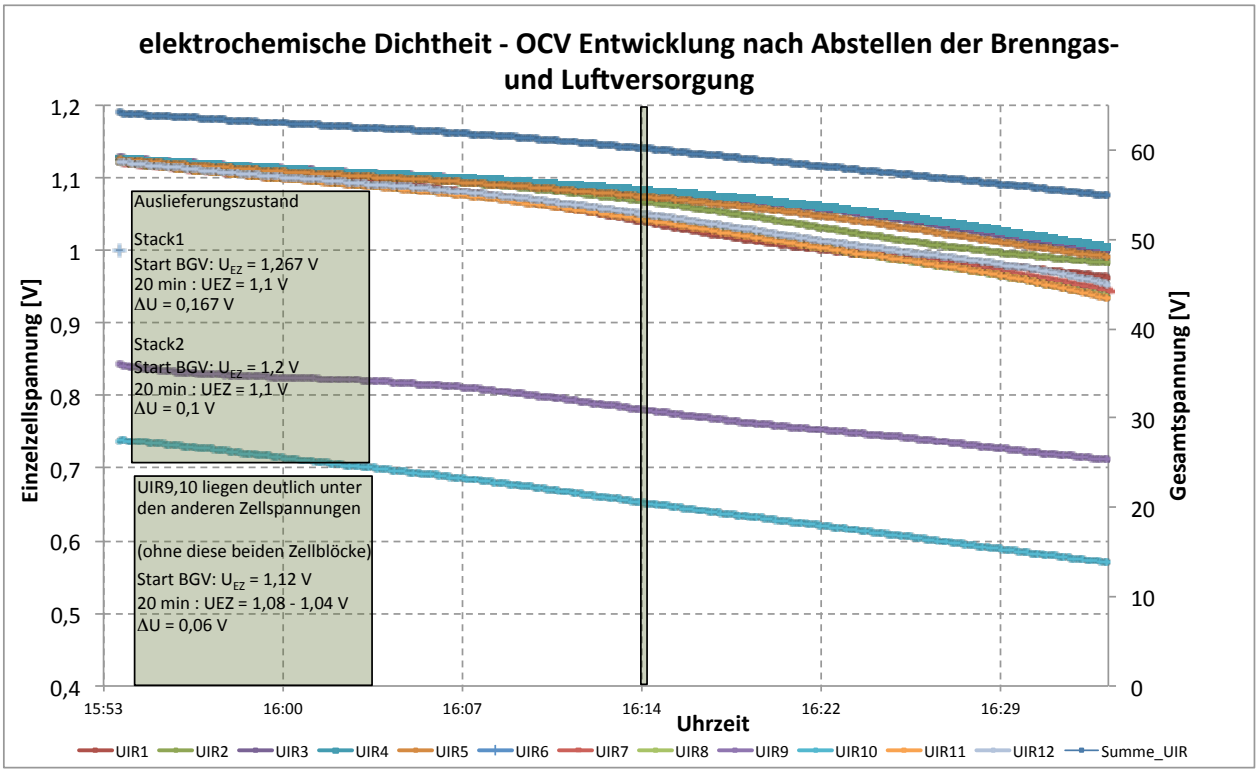


Abbildung 3-111: Test der elektrochemischen Dichtheit des ISM, Entwicklung der Einzelzellspannungen (mittlerer Wert der aufgezeichneten 5-Zellen-Blockspannungen) ohne Brenngas- und Luftbeaufschlagung

Nach Abschluss der Degradationsuntersuchungen im CUTEC wurde das ISM zur PMA zu Staxera geschickt.

- Untersuchungen bei Staxera

Im Rahmen der PMA wurden bei Staxera die Standarddiagnose-Prozeduren durchgeführt und ausgewertet. Aufgrund der detaillierten Analyse der Stacks bei der PMA werden dadurch auch technologische Detaillösungen berührt, die zum schutzwürdigen Know-How von Staxera gehören. Aufgrund der Vertraulichkeit dieser Details werden die Ergebnisse der PMA hier nicht im Detail widergegeben, sondern nur auf die projektrelevanten Ergebnisse eingegangen.

Im Rahmen der PMA wurden folgende Tests durchgeführt:

- Elektrochemische Dichtheitsprüfung,
- Brenngasverarmung,
- Luftverarmung,
- Leistungstest,
- Demontage der Stacks und optische Analyse.

Die Analyse ergab, dass das Modul beim Betrieb im Biogassystem stark degradiert ist. Der Widerstandsanstieg beträgt mehr als 100% (von ~1,1 auf 2,45 Ohm*cm^2).

Die Maximalleistung wurde mit 653 W bei 18 A mit H_2:N_2 = 40 : 60 und FU = 75 % ermittelt. Bis auf Block 9 und 10 reagierten alle Blöcke ohne Auffälligkeit auf die Brenngasverarmung, die Luftvariation und die elektrochemische Dichtheitsprüfung. Block 9 und 10 zeigten im Betrieb eine vergleichsweise geringe Spannung. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist ein Kurzschluss über ausgeknickte Verspannschrauben. Das Problem ist bei Staxera bekannt und das Risiko bei der aktuellen Stackgeneration weitgehend minimiert. In zukünftigen Stackgenerationen soll dieses Problem nicht mehr auftreten.

Die optische Analyse des Moduls und der Komponenten ergab äußerlich keine Auffälligkeiten. Auch die Stacks wiesen äußerlich keine Besonderheiten auf. Die PMA ergab jedoch eine fast vollständige Delamination der Anodenkontaktschicht, was den starken Widerstandsanstieg während des Betriebs erklärt. Es ist davon auszugehen, dass der zeitweise Betrieb des Systems mit zu geringen Brenngasdurchsätzen auf der Anode bzw. der Anfahrbetrieb unter Stickstoff zu RedOx-Zyklen führte und die damit einhergehende Ausdehnung/Kontraktion der Anodenschichten die Delamination verursacht hat. Zur zukünftigen Vermeidung der Delamination wird empfohlen, das Modul mit einer Formiergasspülung an- und abzufahren. Für ein serientaugliches Produkt ist dies zwar unzweckmäßig, im Laborbetrieb kann damit die Zyklenfestigkeit gesteigert werden. Ebenfalls wäre eine automatische Sicherheitsabschaltung in Form einer Spannungsüberwachung sinnvoll, welche sicherstellt, dass der Stack immer mit ausreichend Brenngas versorgt wird und eine aktive Nickeloxidation ausgeschlossen wird.

Grundsätzlich ist die aufgetretene Degradation also nicht konzeptbedingt, sondern vielmehr durch zeitweise schädigende Betriebszustände im Anfahr- und/oder Stand-by-Betrieb verursacht. Dies konnte auch anhand des 500-h Dauerversuches nachgewiesen werden. Werden die Empfehlungen des ISM-Herstellers zukünftig bei der Betriebsführung berücksichtigt, ist davon auszugehen, dass sich die Degradationsrate auf normale Werte reduziert.

3.6.6 Potenzialabschätzung bei Ensatz eines skalierten SOFC-Systems

Die Nordzucker AG betreibt im Werk Uelzen ein 1,4 MW-BHKW zur Strom- und Wärmebereitstellung aus dem erzeugten Biogas. Das BHKW hat einen mittleren elektrischen Wirkungsgrad von 39 % (Werte aus den von Nordzucker zur Verfügung gestellten Betriebsdaten des BHKWs für die Kampagne 2010/11). Aufgrund der schwankenden Biogas-Zusammensetzung kommt es allerdings häufig zu einer automatischen Abschaltung des BHKW, so dass in der 151-tägigen Kampagne von den theoretisch maximal möglichen 3.624 Betriebsstunden lediglich während 2.380 Stunden Strom produziert wurde. Zum Teil sind innerhalb von 24 Stunden bis zu 33 BHKW-Neustarts zu verzeichnen. Dies führt dazu, dass kumuliert nur rund 2.500 MWh an Strom von dem BHKW erzeugt werden.

Würde man statt des BHKWs ein im Leistungsbereich hochskaliertes SOFC-System nach dem hier verfolgten Verfahrenskonzept einsetzen und betreibt diese exakt so wie das BHKW in der Kampagne 2010/2011 (gleicher Biogaseintrag, gleiche Betriebsdauer), könnten durch den um 11 % - Punkte höheren Wirkungsgrad insgesamt rund 3.340 MWh erzeugt werden. Davon ausgehend, dass die SOFC im Gegensatz zum BHKW auch mit schwankenden CH_4-Gehalten stabil betrieben werden kann, wurde eine Hochrechnung für die gesamten 151 Tage der Kampagne 2010/11 durchgeführt. Im Dauerlauf beträgt der Stromertrag rund 5.000 MWh und damit rund doppelt so viel, als mit dem BHKW real erreicht wurde. Die Verläufe der kumulierten BHKW-Betriebsstunden, -Neustarts sowie der Wirkungsgrad und die

kumulierte erzeugte Strommenge des BHKW während der betrachteten Kampagnendauer sind in Abbildung 3-112 dargestellt. Zusätzlich sind in dem Diagramm die Verläufe für ein in der Leistung hochskaliertes SOFC-System eingetragen. Auf Basis der im Projekt erreichten Werte wurde für das SOFC-System ein elektrischer Wirkungsgrad von 50 % angenommen.

Es zeigt sich, dass neben dem höheren elektrischen Wirkungsgrad des SOFC-Systems insbesondere auch die erhöhte Stabilität gegenüber Schwankungen in der Biogaszusammensetzung einen deutlichen Vorteil für SOFC-basierte Biogas-verstromungsanlagen bietet. Aus Betreibersicht muss es Ziel sein, die Betriebsstunden der Biogasverstromung weitgehend zu maximieren, da in der Regel keine ausreichenden Speicherkapazitäten verfügbar sind, um das Biogas nach Ausfall des BHKWs zwischen zu lagern und nachfolgend zu verstromen. Aus diesem Grund sind BHKW in der Regel mit einer Not-Fackel ausgestattet, in der überschüssiges Biogas thermisch verbrannt wird. Dies ist sowohl aus betriebswirtschaftlicher als auch aus ökologischer Sicht aber zu vermeiden. Perspektivisch bieten sich also für SOFC-Systeme vielversprechende Märkte in der Biogasverstromung, sobald SOFC-Stacks in der benötigten Leistungsklasse am Markt verfügbar sind.

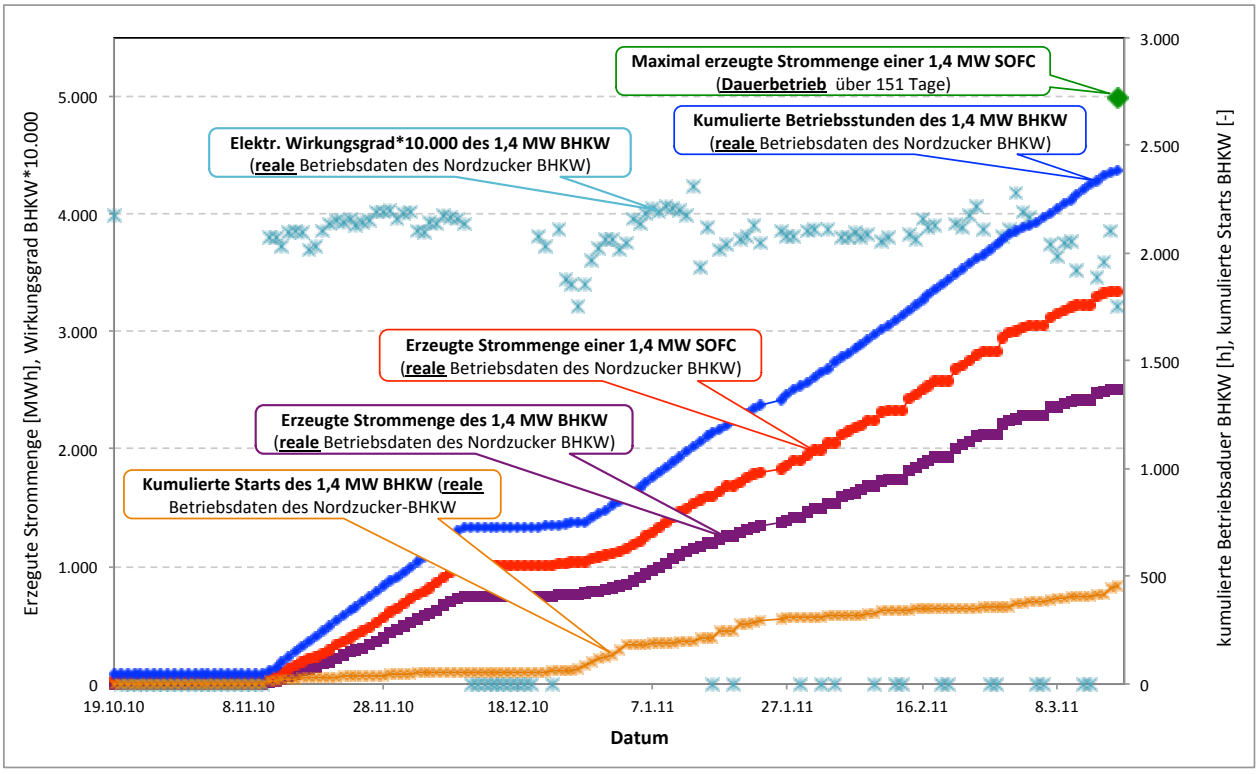


Abbildung 3-112: Vergleich der erzeugten Strommenge zwischen BHKW der Nordzucker AG und einem skalierten SOFC-System

4 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen

Die angestrebten Forschungsergebnisse liefern einen wesentlichen Beitrag zu einer neuartigen Verfahrensentwicklung, die die zukünftige effiziente Nutzung von Biogas aber auch von anderen CH_4-haltigen Gasen wie z.B. Grubengas, Deponiegas und Klärgas in SOFC-Systemen möglich macht. Durch das hier präsentierte Konzept wird die Effizienz der Biogasnutzung wesentlich verbessert, die Regelung und damit das

gesamte System stark vereinfacht und somit auf schwankende Biogasmengen und –Zusammensetzungen anwendbar. Die vom System experimentell nachgewiesenen elektrischen Systemwirkungsgrade von über 50 % sind im Leistungsbereich unter 100 kW derzeit von keiner anderen Technologie zu erreichen. Die praxisnahe Erprobung dieses hocheffizienten Energiewandlers zur Verstromung von Biogas hat die Voraussetzung für eine künftige Vermarktung geschaffen und eröffnet das Potenzial zur Erschließung von signifikanten Marktsegmenten im In- und Ausland. Die Projektergebnisse tragen somit zur Sicherung bestehender und Schaffung neuer Arbeitsplätze bei.

4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Die gewonnenen Forschungsergebnisse lassen sich hauptsächlich den Fachgebieten Energietechnik und Verfahrenstechnik zuordnen, apparative Gestaltungen berühren den Anlagenbau, den allgemeinen Maschinenbau und die Regelungstechnik. Die Ergebnisse liefern Erkenntnisse hinsichtlich der Auslegung, der Konstruktion und des Betriebs der Einzelkomponenten sowie der Einheit dieses effizienten Brennstoffzellensystems auf Basis biogener Brennstoffe.

Grundsätzlich dienen die Forschungsergebnisse jedem Wirtschaftszweig, der in der Herstellung, Vermarktung und Betrieb von Brennstoffzellensystemen aktiv sein wird. In diese Kategorie fallen neben der Zulieferindustrie und dem entsprechenden Apparate- bzw. Anlagenbau hauptsächlich der Installations- und Service-Bereich sowie die Anbieter von Contracting- oder anderen Betreiber-Modellen.

Konkret können die Forschungsergebnisse in einem weiten Anwendungsbereich der Strom- bzw. Strom- und Wärmebereitstellung aus biogenen Brennstoffen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, an Kläranlagen oder Mülldeponien genutzt werden. Es profitieren davon sowohl die in diesen Marktsegmenten aktive Industrie, die überwiegend durch kleine und mittelständische Unternehmen geprägt ist, als auch die Zulieferer.

Langfristig kann darüber hinaus eine neue Einkommensmöglichkeit für die Landwirtschaft im Sektor der Energie- und Kraftstoffwirtschaft geschaffen und somit ein Beitrag zur Sicherung der Landwirtschaft am Standort Deutschland gewährleistet werden.

Insgesamt produzierten in Deutschland im Jahr 2011 rund 7.200 Biogasanlagen mit einer Gesamtleistung von rund 2.900 MW_{el} ca. 18,4 TWh Strom pro Jahr. Diese Menge entspricht etwa 3,03 % des gesamten Stromverbrauches in Deutschland (Stand: 2011 [2]). Im Jahr 2010 konnten so ca. 10 Mio. t CO_2-Äquivalente pro Jahr vermieden werden [1]. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Anzahl der installierten Anlagen bis Ende 2013 auf 7.900 erhöht, die installierte Leistung wird dann ca. 3.300 MW_{el} betragen [2].

Biogas wird maßgeblich zur zukünftigen Energieversorgung beitragen. Gut 23 Prozent des Bedarfs an Wärme, Strom und Kraftstoffen können 2050 allein aus Biomasse abgedeckt werden [1]. Mit dem novellierten EEG (gültig ab 01.01.12) hat der Gesetzgeber mit der Einführung einer neuen Vergütungsklasse bis 75 kW_{el} die Rahmenbedingungen geschaffen, trotz der extrem gestiegenen Substratpreise und der daraus resultierenden kurzfristigen Stagnation der Biogasbranche auch zukünftig den Ausbau der Biogaserzeugung und –Nutzung aktiv zu fördern. Dabei werden erstmalig Kleinstanlagen bis 75 kW, die mindestens 80 % Gülle einsetzten, mit einer Vergütung von 25 ct/kWh berücksichtigt [3]. Damit sind solche Anlagen im Vergleich

zum EEG2009 deutlich besser gestellt und rücken in das Bewusstsein vieler Landwirte und Investoren.

Gerade für Anlagen im kleinen Leistungsbereich bieten sich SOFC-System zur hocheffizienten Verstromung des Biogases an, da die Wirkungsgrade konventioneller Gasmotoren im Bereich < 100 kW meist deutlich unter 40 % liegen [4]. Mit der Bereitstellung einer Technolgie, die eine Steigerung auf Wirkungsgrade über 50 % ermöglicht, bieten sich also vielfältige Möglichkeiten das im Rahmen des Vorhabens entwickelte Verfahrenskonzept in Richtung eines marktfähigen Serienproduktes weiter zu entwicklen und die Forschungsergebnisse in die industrielle Anwendung zu transferieren.

4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU

Die angestrebten Untersuchungen zeigen, dass das Konzept der kombinierten Trocken- und Dampf-Reformierung von Biogas mit anschließender Verstromung in einer SOFC das grundsätzliche Potenzial zur Substitution klassischer Biogas-BHKWs besitzt. Die erzielten Ergebnisse können den deutschen Brennstoffzellensystemherstellern sowie deren Zulieferern, die in erster Linie kleine und mittelständischen Unternehmen sind, helfen, frühzeitig mit der Entwicklung und Optimierung entsprechender Module zu beginnen.

Die Brennstoffzelle ist derzeit noch kein Großserienprodukt und dessen Entwicklung sowie Kommerzialisierung wird wesentlich durch KMU vorangetrieben. Die Etablierung von Brennstoffzellen im Markt kann aufgrund einer fehlenden Wasserstoffinfrastruktur durch die Entwicklung eines kostengünstigen Reformers samt Brennstoffzellen auf der Basis von Biogas gestärkt werden. Dadurch wird ebenfalls die Leistungsfähigkeit und Wettbewerbsfähigkeit der angrenzenden Branchen gesteigert. Aber auch Ingenieurbüros aus der Energie- und Verfahrenstechnik können durch den frühzeitigen Kontakt mit diesen Entwicklungen profitieren, indem sie derartige Aggregate in dezentralen Biogasanlagen frühzeitig einsetzen können.

5 Ausblick

Mit dem EEG2012 wurde vom Gesetzgeber erstmals eine Vergütung speziell für Biogas-Kleinstanlagen in der Leistungsklasse < 75 kW_{el} geschaffen [3]:

> *„§ 27b Vergärung von Gülle*
>
> *(1) Für Strom aus Anlagen, die Biogas einsetzen, das durch anaerobe Vergärung von Biomasse im Sinne der Biomasseverordnung gewonnen worden ist, beträgt die Vergütung 25,0 Cent pro Kilowattstunde, wenn*
>
> *1. die Stromerzeugung am Standort der Biogaserzeugungsanlage erfolgt,*
>
> *2. die installierte Leistung am Standort der Biogaserzeugungsanlage insgesamt höchstens 75 Kilowatt beträgt und*
>
> *3. zur Erzeugung des Biogases in dem jeweiligen Kalenderjahr durchschnittlich ein Anteil von Gülle [...] von mindestens 80 Masseprozent eingesetzt wird.“*

Mit dieser Regelung sollen speziell auch Betreiber von Biogas-Kleinstanlagen in die Lage versetzt werden, Biogas wirtschaftlich rentabel für die Stromproduktion zu nutzen. Während die aktuelle bzw. in naher Zukunft verfügbare Leistung von SOFC-Stacks noch nicht ausreicht, BHKWs im Bereich von einigen hundert kW oder darüber zu ersetzen, ist für die Leistungsklasse zwischen 25 und 100 kW_e in den

nächsten Jahren durchaus mit passenden Modulen zu rechnen. Aus diesem Grund soll im Folgenden eine Abschätzung zur Wirtschaftlichkeit solcher SOFC-Biogasverstromungsanlagen im Vergleich zu konventionellen BHKW-Anlagen erfolgen. Dabei wird lediglich das Stromerzeugungsmodul betrachtet, die Kosten für den Bau und Betrieb der Biogasanlage bleiben unberücksichtigt. Für die Biogaserzeugung werden Kosten in Höhe von 5 ct/kWh$_{chem}$ angesetzt.

Dabei wird davon ausgegangen, dass die Biogasanlage genau soviel Biogas erzeugt, um mit einem SOFC-System bei einem elektrischen Wirkungsgrad von 52 % die maximale Leistung von 75 kW$_e$ zu erzeugen. Auf Basis dieser Biogasmenge wird dann die entsprechende Leistung eines konventionellen BHKW mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 36 % [4] bestimmt. Für beide Modellanlagen wird ein Gesamtwirkungsgrad (thermisch + elektrisch) von 85 % angenommen.

Anhand von Literaturwerten und eigenen Schätzungen wurden Investitions- und Instandhaltungskosten sowie die Kosten für die in regelmäßigen Abständen erforderliche Gerneralüberholung der Anlagen ermittelt. Die spez. Anlagenkosten für die SOFC-Anlage werden dabei bezogen auf die Werte für das konventionelle BHKW variiert; betrachtet werden für die SOFC-Anlage Kosten zwischen 100 und 300 % der BHKW-Anlagenkosten. Alle Rechnungen wurden für eine maximale Betriebsdauer von 20 Jahren durchgeführt, dies ist auch der Zeitraum für den das EEG2012 die Einspeisevergütung in Höhe von 25 ct/kWh$_{el}$ zusagt. Die erzeugte Wärme wird zu 100 % für 2 ct/kWh$_{th}$ an externe Abnehmer verkauft.

Die getroffenen Annahmen sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1: Annahmen für den Wirtschaftlichkeitsvergleich von konventionellen BHKWs und SOFC-Systemen zur Biogasverstromung im Leistungsbereich ≤75 kW$_{el}$

	Konv. BHKW	**SOFC-System**
Verfügbare Biogasmenge	26,26 Nm^3/h	
CH_4-Gehalt Biogas	55 %	
Biogas-Eingangsleistung	144 kW$_{chem}$	
Vergütung Wärmeverkauf	2 ct/kWh$_{th}$	
Vergütung Stromeinspeisung	25 ct/kWh$_{el}$ [3]	
Biogas-Erzeugungskosten	5 ct/kWh$_{chem}$	
Volllast-Betriebsstunden	7.000 h/a	
Elektrischer Wirkungsgrad	36 % [4]	52 %
Elektrische Leistung	52 kW$_{el}$	75 kW$_{el}$
Gesamtwirkungsgrad	85 %	
Thermische Leistung	70,6 kW$_{th}$	47,5 kW$_{th}$
Spez. Anschaffungskosten	2.039 €/kW$_{el}$ [4]	2.039 - 6.118 €/kW$_{el}$ (variabler Parameter)
Spez. Instandhaltungskosten	2,75 ct/kWh$_{el}$ [4]	
Generalüberholung	alle 40.000 Volllast-Betriebsstunden	
Spez. Kosten Generalüberholung	300 €/kW$_{el}$ [4]	1.020 - 3.059 €/kW$_{el}$ [5,8]

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 5-1 dargestellt. Danach ist die SOFC-Technologie aufgrund des besseren elektrischen Wirkungsgrades auch bei deutlich höheren Investitionskosten konkurrenzfähig zu konventionellen BHKWs, wenn die Einspeisevergütung nach dem EEG2012 zu Grunde gelegt wird. Bei einer Gesamtbetriebsdauer von 20 Jahren und 7.000 Volllaststunden pro Jahr liefern SOFC-Anlagen, die rund 250 % eines konventionellen BHKWs kosten, annähernd

den gleichen Erlös. Die spezifischen Anschaffungskosten lägen dann bei rund 5.000 €/kW_{el}. Die Einbrüche in den Ertragskurven nach 6, 12 und 18 Betriebsjahren sind durch die angenommene Generalüberholung bedingt, die Kosten dafür fallen in diesen Jahren an, da dann jeweils ca. 40.000 Volllast-Betriebsstunden erreicht sind.

Die aktuellen Zielkosten für SOFC-KWK-Anlagen im Leistungsbereich 10 bis 100 kW_{el} decken ein sehr weites Spektrum ab und liegen zwischen 400 und 8.500 US$/$kW_{el}$ (entspricht ca. 320 bis 7.000 €/kW_{el}) [9]. Oftmals werden Zielkosten im Bereich 1.000 bis 1.500 €/kW_e für die Markteinführung stationärer SOFC-Systeme angegeben, die anhand der hier vorgestellten Erlösabschätzung für ein Biogas-SOFC-System deutlich zu niedrig erscheinen, bei Vergleichskosten für ein technisch ausgereiftes konventionelles BHKW in Höhe von ca. 2.000 €/kW_{el}.

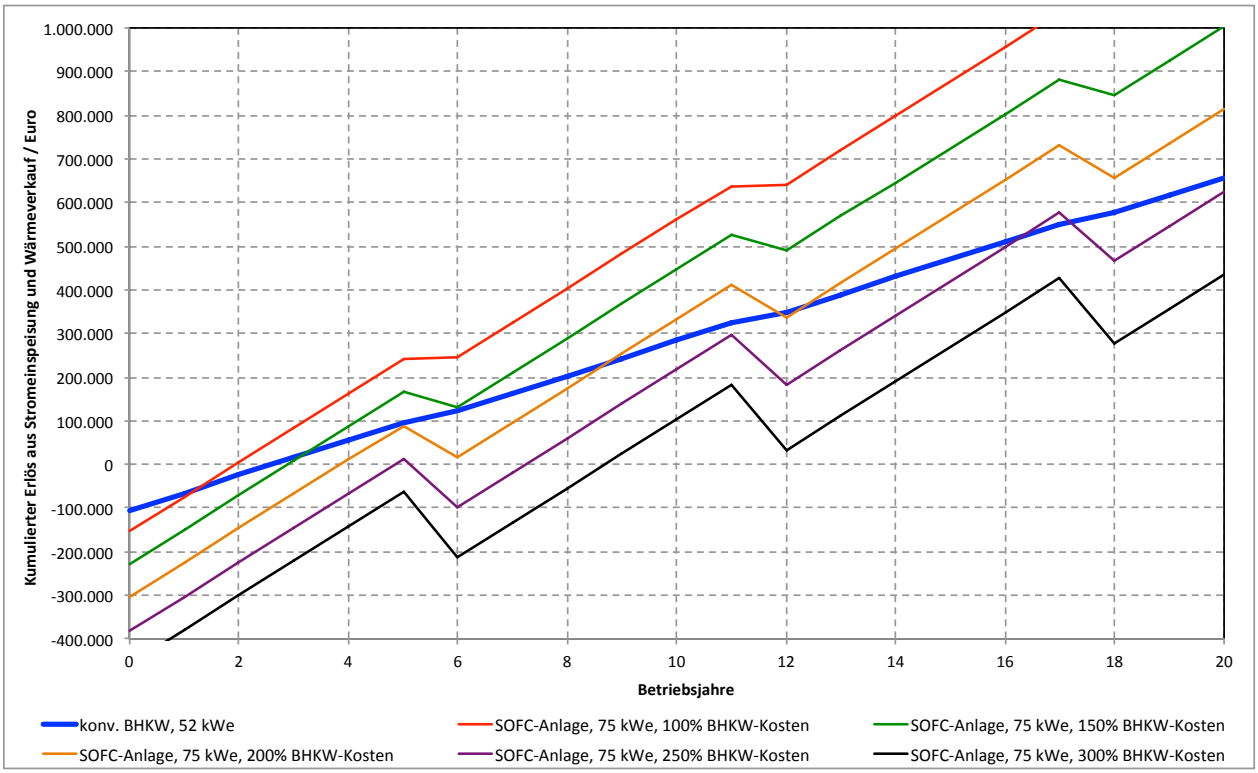


Abbildung 5-1: Ergebnis des Wirtschaftlichkeitsvergleichs zwischen konventionellem BHKW und SOFC-Anlage für unterschiedliche Anschaffungskosten der SOFC-Anlage

6 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse

Der Projektbegleitende Ausschuss tagte im Projektzeitraum 5-mal. Durch die Beteiligung an verschiedenen Arbeitskreisen und im VDI-Brennstoffzellenausschuss (Prof. Heinzel) informierten die Projektpartner in den regelmäßigen Sitzungen das interessierte und fachkundige Publikum ständig detailliert.

Die Forschungsergebnisse wurden darüber hinaus auf fachspezifischen Tagungen präsentiert und die Resultate durch Publikationen in Tagungsbänden einem breiten Interessenskreis zugänglich gemacht.

Zudem wurde durch die Beteiligung der Hochschullehrer für die Integration der Ergebnisse in die Lehre gesorgt.

Eine tabellarische Auflistung aller Veröffentlichungen und Transfermaßnahmen im Rahmen dieses Projektes sind in Tabelle 6-1 zu finden.

Tabelle 6-1: Transfermaßnahmen der Projektergebnisse in den Jahren 2009/2010

Maßnahme	Ziel / Rahmen	Durchgeführt am: Datum Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Ausführliche fortlaufende Vorstellung und Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	1. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 21.10.2009,Clausthal-Zellerfeld
		2. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 27.4.2010, Duisburg
		3. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 17.11.2010, Clausthal-Zellerfeld
Lehrtätigkeit beteiligter Hochschullehrer	Integration der Ergebnisse in die Lehre	3. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School 2010, 13.09.2010 - 17.09.2010, Technische Universität Braunschweig
Veröffentlichungen und Vorträge auf nationalen sowie internationalen Konferenzen und in den Tagungsbänden	Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse	R.-U. Dietrich, J. Oelze, A. Lindermeir: Stromerzeugung aus Biogas mittels SOFC, f-cell 2010 Symposium, 27. - 28.9.2010, Stuttgart
		R.-U. Dietrich, J. Oelze, A. Lindermeir: Power generation from biogas derived from waste water treatment of sugar plant using an SOFC-system Fuel Cells Science & Technology Conference 2010, 6. – 7.10.2010, Saragossa, Spanien
		Statusbericht 2010, ZBT, Duisburg
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Ausführliche fortlaufende Vorstellung und Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	4. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 17.5.2011, Duisburg
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Ausführliche fortlaufende Vorstellung und Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	5. Treffen des Projektbegleitenden Ausschusses, 26.1.2012, Uelzen
Thema des Monats Juni (Dechema-Homepage)	Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse	Juni 2011 http://www.dechema.de
Kuzbeitrag in PROCESS-Magazin und PROCESS-online	Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse	Mai 2012 http://www.process.vogel.de/anlagen_apparatebau/effizienzsteigerung/energieeffizienz/articles/362734/
Lehrtätigkeit beteiligter Hochschullehrer	Integration der Ergebnisse in die Lehre	4. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School 2011, 5. - 10.09.2011, efzn, Goslar
Veröffentlichungen und Vorträge auf nationalen sowie internationalen Konferenzen und Tagungsbänden	Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse	R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze, C. Spieker, C. Spitta, M. Steffen: SOFC power generation from biogas – improved system efficiency with combined dry and steam reforming, 219th ECS Meeting, 1.-6.5.2011, Montreal, Kanada

Maßnahme	Ziel / Rahmen	Durchgeführt am: Datum Zeitraum
Veröffentlichungen und Vorträge auf nationalen sowie internationalen Konferenzen und in den Tagungsbänden	Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse	C. Spieker, C. Spitta, M. Steffen, A. Heinzel: Combined dry and steam reforming of biogas for generation of H_2 and CO rich fuel gas for SOFC, European Fuel Cell Forum 2011 Luzern, Schweiz
		Hannover Messe 2011, ZBT-Messestand, 04.04 - 08.04.2011, Hannover
		4. AiF-Workshop Brennstoffzellenallianz 2011, 03.05. - 04.05.2011, ZBT-Duisburg
		C. Spieker, C. Spitta, A. Heinzel, R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze, O. Carlowitz: Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle, 4. AiF-Workshop Brennstoffzellenallianz 2011, 03.05. - 04.05.2011, Duisburg
		J. Oelze, R.-U. Dietrich, A. Lindermeir: Biogasverstromung mittels Staxera ISM-Modul, 4. Sächsischer Brennstoffzellentag, November 2011, Leipzig
		R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze: SOFC power generation from biogas – market potential, system concept, practical results, International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell Technology, 9-12 November 2011, Ningbo, China
Lehrtätigkeit beteiligter Hochschullehrer	Integration der Ergebnisse in die Lehre	5. Niedersächsische Brennstoffzellen Summer School 2011, 24. - 28.09.2012, NextEnergy, Oldenburg
Veröffentlichungen und Vorträge auf nationalen sowie internationalen Konferenzen und in den Tagungsbänden	Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse	Ausstellung des Gesamtsystems auf der Hannover Messe 2012, Gemeinschaftsstand: Energie aus Niedersachsen, 23.04 - 27.04.2012, Hannover
		Hannover Messe 2012, ZBT-Messestand, 23.04-27.04.2012, Hannover
		R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze: Biogasverstromung mittels SOFC-Brennstoffzellen, 6. Anwenderkurs „Bioenergie“, 15.05.2012, Handelshochschule Leipzig

Maßnahme	Ziel / Rahmen	Durchgeführt am: Datum Zeitraum
Veröffentlichungen und Vorträge auf nationalen sowie internationalen Konferenzen und in den Tagungsbänden	Rasche Verbreitung der Forschungsergebnisse	C. Spieker, C. Spitta, A. Heinzel, R.-U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze, O. Carlowitz: Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle, 5. AiF-Workshop Brennstoffzellenallianz 2012, 22-23.05.2012, Duisburg
		R. U. Dietrich, A. Lindermeir, J. Oelze: High-efficient biogas electrification by an SOFC-system with combined steam- & dry-reforming, 10th European Fuel Cell Forum 2012 Luzern, Schweiz

7 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1: CUTEC

Clausthaler Umwelttechnik Institut GmbH
Leibnizstr. 21-23
38678 Clausthal-Zellerfeld
Leiter der FSt: Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz
Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

Tel.: 05323 / 933-0
Fax: 05323 / 933-100
web: www.cutec.de

Forschungsstelle 2: ZBT

Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH
Carl-Benz-Str. 201
47057 Duisburg
Leiter der FSt: Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel
Projektleiter: Dr.-Ing. Christian Spitta

Tel.: 0203 / 7598-0
Fax: 0203 / 7598-2222
web: www.zbt-duisburg.de

8 Förderhinweis

Das in diesem Abschlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 215 ZN wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert.

9 Literaturverzeichnis

[1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Basisdaten Bioenergie Deutschland – Festbrennstoffe, Biokraftstoffe, Biogas, Stand: September 2011, http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_469-basisdaten_9x16_web.pdf

[2] Fachverband Biogas e.V.: Branchenzahlen 2011 und Branchenentwicklung 20012/2013, Stand: Juni 2012, http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/12-06-01_Biogas%20Branchenzahlen%202011-2012-2013.pdf

[3] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG), Konsolidierte (unverbindliche) Fassung des Gesetzestextes in der ab 1. Januar 2012 geltenden Fassung auf der Grundlage des Entwurfs der Bundesregierung vom 6. Juni 2011 – BT-Drucks. 17/6071 und Beschluss des Deutschen Bundestages vom 30. Juni 2011 – BT-Drucks. 17/6363, http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/eeg_2012_bf.pdf

[4] ASUE - Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V.: BHKW-Kenndaten 2011 – Module, Anbieter, Kosten, Stand: Juli 2011, http://asue.de/cms/upload/broschueren/2011/bhkw-kenndaten/asue-bhkw-kenndaten-0311.pdf

[5] Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 251 ZN / 1-4: Entwicklung eines neuartigen Konzeptes propanbetriebener SOFC-Brennstoffzellen durch Reformierung mit partieller Anodenabgas-Rückführung (AAGR); Endfassung Januar 2010

[6] VDI Wärmeatlas; 10. Auflage, VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.); Axel Springer Verlag, Berlin 2006.

[7] Cengel, Y.A.; Heat Transfer: A Practical Approach, 2nd ed. McGraw-Hill, 2003

[8] C. Wunderlich: Wertschöpfung in der Brennstoffzellenindustrie auf Basis sächsischen F&E know-hows, 2. Dresdner Wasserstofftag, Dresden, 9. Mai 2006, http://www.uzdresden.de/fileadmin/user_upload/downloads/Brennstoffzellen_in_Sachsen_Wunderlich.pdf

[9] M. Hauth, J. Karl: Entwicklungsstand innovativer SOFC Systeme zur dezentralen Energiebereitstellung, 11. Symposium Energieinnovation, 10.-12.2.2010, Graz, https://online.tugraz.at/tug_online/voe_main2.getvolltext?pCurrPk=55079