

Effiziente Verstromung von Biogas in einem SOFC-System – Entwicklung, Charakterisierung und Betriebsverhalten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Jana Oelze

geboren am 24.12.1978 in Haldensleben

genehmigt von der Fakultät
für Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung 01.03.2016

Dekanin

Prof. Dr. rer. pol. Inge Wulf

Vorsitzender der Prüfungskommission

Prof. Dr. Hans-Jürgen Gursky

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich

Gutachterin

Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl

Jana Oelze

Effiziente Verstromung von Biogas in einem SOFC-System – Entwicklung, Charakterisierung und Betriebsverhalten

Dissertation

Technische Universität Clausthal

Kurzfassung

Der Einsatz von Biogas in SOFC-Brennstoffzellen ermöglicht eine wirkungsgradoptimierte Nutzung des Methans im Vergleich zu BHKW-Anwendungen. Ziel dieses AiF-Projektes und dieser Arbeit war der Nachweis, dass die kombinierte Trocken/Dampf-Reformierung von Biogas mit der Verstromung des resultierenden Reformatgases in einer SOFC technisch realisierbar sind und das Gesamtsystem sicher und dauerhaft mit hohem Wirkungsgrad betrieben werden kann. Zusätzlich ist eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erfolgt.

Der Aufbau eines solchen Systems bedingt die Kenntnis der zu erwartenden Biogaszusammensetzung inklusive der Schadkomponenten wie Schwefel, Siloxanen, Fluor und Chlor und deren Auswirkungen auf die SOFC. Die Biogaszusammensetzung und die vorhandenen Schadkomponenten sind abhängig vom eingesetzten Substrat und der Betriebsweise der Biogasanlage. Zusätzlich zu Literaturwerten wurde exemplarisch eine Biogasanlage (Nordzucker AG, Werk Uelzen) ausgewählt und ein umfangreiches Monitoring der Biogaszusammensetzung durchgeführt. Anhand dieser Daten konnte eine Gasfeinreinigung entwickelt, unter Laborbedingungen charakterisiert und nach erfolgtem Upscaling an der Biogasanlage erprobt werden.

Um das Biogas in einer SOFC verstromen zu können, muss eine vorgeschaltete Reformierung erfolgen, welche anhand der ermittelten Biogaszusammensetzungen vom ZBT Duisburg entwickelt wurde. Die Auswirkungen eines direkten Einsatzes des Biogases in der SOFC wurden in einer Ofenumgebung untersucht und ergaben, dass die vorgeschaltete Reformierung notwendig ist, um ein adäquates Thermomanagement zu ermöglichen. Die interne Reformierung in der SOFC führt durch deren Endothermie zur Abkühlung der Zellen, welche die Exothermie der Verstromung im kleinen Leistungsbereich bis 1 kW_{el} nicht kompensieren kann. Anschließend wurden umfangreiche Untersuchungen mit simuliertem Biogasreformat in der SOFC durchgeführt und anhand der Ergebnisse ein Betriebsfenster für das SOFC-Biogas-System festgelegt.

Ein 1400 h Dauerversuch mit synthetischem Biogasreformat erlaubte eine Degradationsabschätzung bei Einsatz einer Biogasreformatgasmischung unter Idealbedingungen. Im Ergebnis zeigte sich keine nennenswerte Degradation der Zelle.

Das SOFC-Systemkonzept wurde entwickelt, aufgebaut und eine Steuerung inklusive Sicherheitskonzept erarbeitet und implementiert. Die Inbetriebnahme erfolgte unter Laborbedingungen zunächst mit reinem Methan und anschließend mit synthetischem Biogas. Es wurde eine Parametervariation durchgeführt, um das System zu charakterisieren und Betriebsfenster zu ermitteln. Nach Abschluss der Voruntersuchungen wurde das System bei der Nordzucker AG mit realem Biogas betrieben und die Parametervariation wiederholt.

Das Biogas der Nordzucker AG weist sehr hohe Methankonzentrationen und vergleichsweise wenige Schadkomponenten auf. Um das System in Hinblick auf den Einsatz an anderen Biogasanlagen beurteilen zu können, wurden zusätzlich Versuche mit synthetischem Biogas mit Methangehalten von 50 bis 80 Vol.-% durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf vier Betriebsführungsstrategien, deren Leistung und Wirkungsgrad ermittelt und bewertet wurde. Um die Wirtschaftlichkeit eines solchen SOFC-Systems zu beurteilen, erfolgte ein Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit einem Biogas-BHKW.

Abstract

Using biogas in SOFC fuel cells allows an effective use of methane compared to CHP applications. The aim of both the public funded project und this work was to prove that a combined dry/steam reformation of biogas with the power generation of the resulting biogas is technically feasible and that the complete system can be run safely and durably with a high efficiency. Moreover an economic efficiency calculation has been made.

The setup of such a system requires the understanding of the expected composition of the biogas including the harmful substances like sulphur, siloxane, fluorine and chlorine and their influences on the SOFC. The composition of the biogas and the harmful substances depend on the applied substrate and the operation of the biogas plant. In addition to reference values, a biogas plant (Nordzucker AG, Werk Uelzen, Germany) was chosen as an example and a complex monitoring of the biogas composition was conducted. Based on this data a gas purification unit was developed, characterised under laboratory conditions and tested at the biogas plant after a successful upscaling.

In order to generate power from biogas in a SOFC an upstream reforming process is necessary, which was developed by ZBT Duisburg using the measured biogas composition. The effects of a direct use of the biogas in a SOFC were tested in a furnace environment and indicated that the upstream reforming is necessary in order to allow an adequate thermal management. Internal reforming cools down the SOFC cells because the exothermic reaction by power generation up to 1 kW_{el} can not compensate the endothermic reforming. Subsequently extensive tests with simulated biogas reformat in a SOFC stack were realised and an operational window was determined.

A long term test with simulated biogas for 1400 h allowed a degradation appraisal under ideal conditions. In fact there was no significant degradation of the used cells.

The SOFC system was engineered, constructed, a control system was implemented and a safety system was developed. The start-up under laboratory conditions occurs with methane and synthetical biogas. To characterize the system and determine an operation window a parameter variation was realized. The parameter variation was repeated at the biogas plant.

The biogas plant from Nordzucker produces high calorific values by high methane concentrations and offers poor contaminant concentrations. Additional tests with methane concentrations from 50 up to 80 Vol.-% gave a hint for system operation at different biogas plants. Four operation modes were tested and benchmarked. To estimate the economic efficiency the SOFC system was compared with biogas CHP using experimental data.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Brennstoffzellen	3
2.2	Die Festoxidbrennstoffzelle - Funktionsprinzip	4
2.3	Thermodynamik - Zellspannung und Wirkungsgrad	6
2.3.1	Zellspannung	6
2.3.2	Wirkungsgrad	8
2.4	Reformierung	10
2.4.1	Dampfreformierung	11
2.4.2	Trockenreformierung	13
2.4.3	Partielle Oxidation	14
2.5	Schadkomponenten und Reinigung von Biogas	15
2.5.1	Schwefelwasserstoff	15
2.5.2	Ammoniak	17
2.5.3	Fluor, Chlor, Siloxane, BTEX-Aromaten	18
3	Stand der Technik	19
3.1	Zelltypen und SOFC-Stacks	19
3.1.1	Tubulare SOFC	19
3.1.2	Planare SOFC	22
3.2	SOFC-Systeme	25
3.2.1	Systeme mit tubularen SOFC	26
3.2.2	Systeme mit planaren SOFC	27
3.2.3	Biogas-Systeme	28
4	Aufgabenstellung	31
5	Biogas	33
5.1	Biogasanlage der Nordzucker AG	35
5.2	Online-Biogasmonitoring	36
5.2.1	Aufbau und Funktionsweise der Online-Analytik	37
5.2.2	Druckkompensation und Kalibrierung	38
5.2.3	Ergebnisse des Biogasmonitorings	40
5.2.3.1	Kampagne 2009/2010	40
5.2.3.2	Kampagne 2010/2011	40
5.2.3.3	Kampagne 2011/2012	44
5.2.4	Zusammenfassung Online-Biogasanalytik	46
5.2.5	Analytik der Schadkomponenten	46
5.2.5.1	Nicht schwefelhaltige Schadkomponenten	47
5.2.5.2	Schwefelhaltige Schadkomponenten	48
5.2.5.3	Zusammenfassung Schadgasanalyse	50

5.3	Biogasfeinreinigung	50
5.3.1	Entwicklung der Feinreinigung	51
5.3.2	Test der Feinreinigung unter Laborbedingungen	51
5.3.3	Test der Feinreinigung an der Biogasanlage	53
6	Untersuchung der Systemkomponenten	57
6.1	Betriebsverhalten MK200 Stack	58
6.1.1	Anpassung SOFC-Prüfstand für MK200-Stacks	59
6.1.2	Betrieb mit simuliertem Biogasreformat	62
6.1.3	Referenzversuch	65
6.1.4	Vergleich Stackleistung mit Sunfire-Simulation	67
6.1.5	Interne Reformierung	67
6.2	Langzeitversuch MK200 mit synthetischem Biogasreformat	69
6.3	Reformerentwicklung	71
7	Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem	73
7.1	Entwicklung RI-Fließbild, Messstellenspezifikation	73
7.2	Systemkomponenten	74
7.2.1	Kathodenluftvorheizung	74
7.2.2	Mediendosierung	75
7.2.3	Elektronische Last	75
7.2.4	Messtechnik	76
7.2.5	Steuerung	76
7.2.6	Programmierung der Steuerung	76
7.2.7	Sicherheitskonzept	77
7.2.8	Gasanalytik	78
7.2.9	Systemaufbau	79
7.3	Inbetriebnahme Gesamtsystem im CUTEC	80
7.3.1	Anfahrstrategie	80
7.3.2	Methanbetrieb	81
7.3.3	Betrieb mit synthetischem Biogas	83
7.4	Betrieb an der Biogasanlage der Nordzucker AG	86
7.4.1	Aufbau an der Biogasanlage	86
7.4.2	Variation Biogasdurchsatz	87
7.4.3	Variation ISM-Spannung und O/C_{Ref}	88
7.5	Degradationsanalyse	90
7.5.1	Datenanalyse	90
7.5.2	mechanischer und elektrochemischer Dichttest	92
7.5.3	Stackspannung im Referenzversuch	94
7.5.4	Brenngasverarmung	95
7.5.5	Degradationsuntersuchungen der Sunfire GmbH	96
7.6	Langzeitbetrieb mit neuem ISM im CUTEC	97
7.7	Zusammenfassung und Diskussion	99
8	Betriebsführungsstrategien - Simulation und experimentelle Untersuchung	101
8.1	Modus 1: Konstante chemische Eingangsleistung mit konstantem O/C_{Ref}	102
8.2	Modus 2: Konstante chemische Eingangsleistung und konstanter Wasservolumenstrom	106
8.3	Modus 3: Konstanter Biogasvolumenstrom mit konstantem O/C_{Ref}	109
8.4	Modus 4: Konstanter Biogas- und Wasservolumenstrom	111

8.5	Zusammenfassung und Diskussion Betriebsführungsstrategien	112
9	Vergleich biogasbetriebener SOFC-Systeme mit Gasmotor-BHKW	115
9.1	Betriebsdaten des BHKW Uelzen	115
9.2	Biogas-BHKW	117
9.3	Ökonomisches Potential der SOFC-Brennstoffzelle	118
9.3.1	Vergütung für Biogas-BHKW nach dem EEG 2012	118
9.3.2	Dynamische Investitionsrechnung - Kapitalwertmethode	119
9.3.3	Diskussion	122
10	Zusammenfassung und Ausblick	125
11	Literaturverzeichnis	129
	Verzeichnisse	135
	Abkürzungsverzeichnis	135
	Abbildungsverzeichnis	139
	Tabellenverzeichnis	143
	Anhang	146
	A1 Versuchspläne	146
	A2 Investitionsrechnungen	149

1 Einleitung

Biomasse ist, wie die fossilen Brennstoffe, eine begrenzt verfügbare Ressource. Neben einer Nutzung z.B. in der Nahrungsmittel- und Papierindustrie oder in der Viehwirtschaft, leistet Biomasse einen wichtigen Beitrag für ein nachhaltiges Energiesystem. Biomasse wird für die Bereitstellung von Strom, Wärme und Kraftstoff eingesetzt.

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit ist eine möglichst effiziente Nutzung unabdingbar. Die Erzeugung von Biogas stellt eine der effektivsten Einsatzmöglichkeiten für die Biomassenutzung dar.

Die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland nimmt seit über einem Jahrzehnt stetig zu. Im Jahr 2003 waren 1750 Anlagen installiert, bis 2008 wuchs die Zahl auf 3891 und in 2013 gab es 7772 Biogasanlagen deutschlandweit. [33] Das erzeugte Biogas wird überwiegend vor Ort verstromt, lediglich 151 Anlagen [27] verfügen über eine Aufreinigung zur Biomethanproduktion. Die installierte Gesamtleistung betrug 2013 ca. 3530 MW. [33] Damit kann der Strom aus Biogasanlagen bereits heute mehr als fünf Kohle- oder zwei Atomkraftwerke ersetzen. Dabei werden Gasmotor-BHKW aller erhältlichen Leistungsklassen eingesetzt. Betrachtet man den elektrischen Wirkungsgrad von Gasmotor-BHKW, bewegt sich dieser zwischen 30 und 44 %, abhängig von der Leistungsklasse. Gasmotor-BHKW mit elektrischen Leistungen bis 100 kW_{el} erzielen lediglich Wirkungsgrade zwischen 30 und 38 %, leistungsstärkere Gasmotor-BHKW mit elektrischen Leistungen zwischen 500 bis 1000 kW_{el} erreichen 38 bis 44 % und Anlagen $\geq 1000 kW_{el}$ bewegen sich zwischen 40 bis 44 %. [34] Da die durchschnittlich installierte elektrische Leistung an Biogasanlagen bei 440 kW_{el} liegt [33], sind übliche Wirkungsgrade für die Stromerzeugung aus Biogas unter 40 % anzusetzen. Bei gleichzeitiger Nutzung von Strom und Wärme erreichen BHKW sehr hohe Gesamtwirkungsgrade von 85 bis 90 %.

Die Bundesregierung unterstützt die Nutzung von regenerativen Energien wie Biogas durch Vergütungen, welche im Erneuerbaren Energiegesetz (EEG) festgehalten sind. Nach dem EEG 2012 sind Betreiber von Biogas-BHKW verpflichtet, im ersten Jahr 25 % und in den darauffolgenden Jahren 60 % des in der Anlage erzeugten Stromes in Kraft-Wärme-Kopplung zu erzeugen [14], es besteht für die Förderungsfähigkeit eine Wärmenutzungsverpflichtung. Stationäre Brennstoffzellensysteme stellen hier eine sehr vielversprechende Alternative dar. Eine Wärmenutzungsverpflichtung existiert für Brennstoffzellenanlagen derzeit nicht, der eingespeiste Strom wird ohne Auflagen vergütet. Des Weiteren sind die elektrischen Wirkungsgrade von SOFC-Anlagen deutlich höher als die konventioneller Motor-BHKW. Die SOFC erreicht Wirkungsgrade ≥ 50 %, abhängig vom eingesetzten Brenngas. Der Stromertrag kann durch SOFC-Systeme im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verbessert werden. Auch wenn SOFC-Stacks derzeit noch nicht in Leistungsklassen von mehreren hundert kW_{el} verfügbar sind, müssen bereits jetzt erste Demonstrationssysteme untersucht werden, um das Potenzial dieser Technologie auszuloten. SOFC-Systeme lassen sich skalieren, deshalb sind Untersuchungen an Demonstrationsanlagen im kleinen Leistungsbereich in der Lage, Fragen zum Systemdesign im Hinblick auf den Wirkungsgrad, das Systemverhalten beim Einsatz von fluktuierenden Biogaszusammensetzungen und die Lebensdauer zu beantworten. In dieser Arbeit wird ein solches SOFC-Biogas-System mit 1 kW_{el} entwickelt, charakterisiert und das Betriebsverhalten untersucht.

1 Einleitung

2 Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Den Grundstein für die Brennstoffzellentechnologie legte 1839 Sir William Grove mit seinem Prototypen aus Platinelektroden, umflossen von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt. Die Platindrähte tauchten in je einen mit Wasserstoff und einen mit Sauerstoff gefüllten Glaszylinder. An diesen Elektroden konnte er eine elektrische Spannung abgreifen, die sich durch die Zusammenschaltung mehrerer Zylinder erhöhte. Mond und Langner taufte diese Technologie 1889 auf den Namen Brennstoffzelle. [10] Wilhelm Ostwald erkannte bereits 1887 das Potential der Brennstoffzelle und deren Wirkungsgrade von bis zu 80 %, allerdings scheiterte die Entwicklung an Werkstoffproblemen und dem fehlenden chemischen Verständnis der Vorgänge in einer solchen Zelle. [61]

Erst in den 1950er Jahren rückte die Brennstoffzelle, vor dem Hintergrund der Ressourcenverknappung und der Notwendigkeit der dezentralen, regenerativen Energieversorgung, wieder in den Fokus und die Forschung auf diesem Gebiet entwickelte sich rasant. Zum heutigen Zeitpunkt existieren sechs relevante Brennstoffzellentypen, die sich durch die einsetzbaren Brennstoffe, den Elektrolyten, die transportierten Ionen, die Betriebstemperaturen, sowie den elektrischen Wirkungsgrad unterscheiden. Tabelle 2.1.1 gibt einen kurzen Überblick über die vorhandenen Technologien [61, 60, 73, 10].

Brennstoffzelle	Brennstoff	Elektrolyt	mobiles Ion	Temperatur [°C]	η [%]
AFC	H ₂	KOH	OH ⁻	20-120	60-70
PEFC	H ₂	Polymermembran	H ⁺	20-160	40-60
DMFC	CH ₃ OH	Polymermembran	H ⁺	20-130	20-30
PAFC	H ₂	H ₃ PO ₄	H ⁺	160-220	55
MCFC	H ₂ , CO	Alkalicarbonat-Schmelze	CO ₃ ²⁻	620-660	65
SOFC	H ₂ , CO	YSZ	O ²⁻	600-1000	60-65

Tabelle 2.1.1: Übersicht Brennstoffzellentypen

Des Weiteren existieren Brennstoffzellen, die Flüssigbrennstoffe einsetzen, wozu auch die DMFC gehört. Zu diesen luftatmenden Zellen [60] gehört die Hydrazin-Brennstoffzelle und die Amalgam-Luft-Brennstoffzelle. Derartige Zellen konnten sich aufgrund der Giftigkeit der Einsatzstoffe nicht durchsetzen. Ebenso gab es Ansätze der direkten Verstromung von Kohle und Metallhydriden. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit der biologischen

2 Grundlagen

Brennstoffzelle, bei der der Wasserstoff kaskadenartig auf den Luftsauerstoff übertragen wird [60]. Die Biobrennstoffzelle erschließt neue Möglichkeiten der autarken Stromversorgung von Mikro-Implantaten [55].

Sämtliche Untersuchungen dieser Arbeit wurden an einer SOFC und einem SOFC-System durchgeführt, deshalb wird nachfolgend ausschließlich auf diesen Brennstoffzellentyp eingegangen.

2.2 Die Festoxidbrennstoffzelle - Funktionsprinzip

Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) gehört neben der MCFC zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen, ihre Betriebstemperatur liegt zwischen 600–1000 °C [10]. Brennstoffzellen wandeln den Brennstoff elektrochemisch um und erzeugen auf direktem Wege aus der chemischen Energie elektrische Energie. Sie gehören somit zu den galvanischen Elementen. Die Direktverstromung führt zu einem höheren Wirkungsgrad als er bei Wärmekraftmaschinen, welche durch den Carnot-Wirkungsgrad beschränkt sind, möglich ist.

Eine Brennstoffzelle besteht aus je einer diffusionsoffenen Brenngas- und Sauerstoffelektrode, welche durch einen Elektrolyten räumlich getrennt sind. In einer SOFC besteht die Anode (Brenngaselektrode) aus porösem Nickelschaum, der auf stabilisiertem, yttriumdotiertem Zirkonoxid (YSZ), welches ebenfalls als Elektrolyt fungiert, aufgesintert ist. Dieses Anodenmaterial wird als CERMET (CERAmic METAl) bezeichnet und ist in allen existierenden Zelltypen zu finden [10, 60, 83]. Da Nickel unter hohen Temperaturen zur Vergrößerung der Kornstruktur neigt, was zur Abnahme der aktiven Oberfläche und damit verbunden zu geringeren Zelleistungen führen würde, wird es mit YSZ gemischt. Das CERMET neigt erst ab Temperaturen von 900 – 1000 °C zur Kornvergrößerung [84]. Die Mischung von YSZ mit Nickel dient gleichzeitig der Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Elektrolyt und Anode. Das Anodenmaterial muss in reduzierender Atmosphäre stabil und elektrisch leitfähig sein. Ein Ni-ZrO₂-Cermet, bestehend aus 35 % Nickel in einer porösen ZrO₂/Y₂O₃-Matrix, besitzt bei 950 °C eine spezifische Leitfähigkeit von 3000 S/cm. [60]

Der gasdichte, elektrisch nichtleitende, keramische Elektrolyt trennt Anoden- und Kathodenraum voneinander und ist bei Temperaturen oberhalb von 600 °C leitend für Sauerstoffionen (O²⁻). Trennt eine YSZ-Membran zwei Gasräume mit unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck, liefert diese Sauerstoffkonzentrationskette eine Ruhespannung nach der Nernst-Gleichung (2.2.1). In Gleichung 2.2.1 ist U^0 das Standardpotential, z die Ladungszahl, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin und $p_{1,2}$ sind die Sauerstoffpartialdrücke auf der Anode und Kathode. Die zu messende offene Zellspannung E liegt bei ca. 1 Volt. Um höhere Spannungen und Leistungen zu erreichen, werden mehrere Zellen in Reihe geschaltet.

$$E = U_{rev} = U^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{p_1(\text{Kathode})}{p_2(\text{Anode})} \quad (2.2.1)$$

Die Kathode (Luftelektrode) muss die Sauerstoffreduktion katalysieren, elektrisch leitfähig und in oxidierender Umgebung stabil sein. Als Werkstoff kommt hier üblicherweise strontiumdotiertes Lanthanmanganat (LSM), ein Halbleiter mit 83 – 120 S/cm elektronischer Leitfähigkeit bei 800 °C, zum Einsatz. [60] LSM wird durch Sintern aus einer Suspension hergestellt, die Stöchiometrie und Korngrößen bestimmen dabei die thermischen Eigenschaften.

Aufgrund der hohen Temperaturen kann auch Kohlenmonoxid (CO) in der SOFC umgesetzt werden. Eine vorgeschaltete Reformierung ermöglicht den Einsatz verschiedenster

2.2 Die Festoxidbrennstoffzelle - Funktionsprinzip

Brennstoffe wie Erdgas, Klärgas, Biogas und Autogas, selbst langkettige Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Diesel und Kerosin können bei Einsatz geeigneter Reformer in der SOFC verstromt werden. Das Oxidationsmittel Sauerstoff wird unter Aufnahme von zwei Elektronen an der Kathode reduziert und die Kathode lädt sich positiv auf. Die Sauerstoffionen diffundieren durch den Elektrolyten auf die Anodenseite, wo die Oxidationsreaktion von Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO), unter Abgabe von zwei Elektronen, stattfindet. Dabei lädt sich die Anode negativ auf. Verbindet man Anode und Kathode über einen externen elektrischen Verbraucher resultiert ein Stromfluss aufgrund der elektrischen Potentialdifferenz ΔU_{th} . Die erreichbaren Stromdichten bewegen sich zwischen 100 mA/cm^2 und 1 A/cm^2 , abhängig vom Zelltyp und den Betriebsbedingungen. Die Reaktionsgleichungen sind nachfolgend dargestellt:



Die Bruttoreaktionsgleichungen ergeben sich demnach zu:



Die Elektrodenreaktionen laufen im Bereich der Dreiphasengrenze, an der Elektrode, Elektrolyt und die Gasphase aufeinander treffen, ab. Um einen optimalen Ladungs-, Gas- und Ionentransport zu gewährleisten, müssen möglichst viele dieser Dreiphasengrenzen vorliegen.

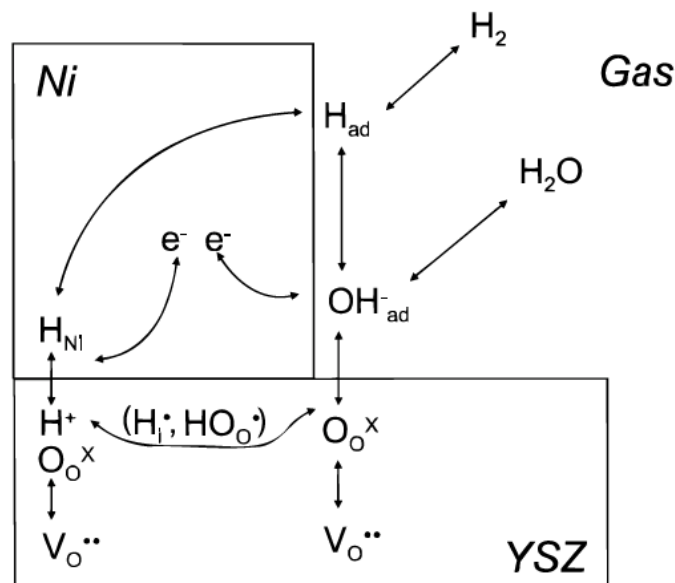


Abbildung 2.2.1: Mechanismus der elektrochemischen Reaktion von Wasserstoff an der Dreiphasengrenze [44]

2 Grundlagen

Für die Oxidation des Wasserstoffs sind die in Abbildung 2.2.1 dargestellten zwei Reaktionswege möglich. An der gasumströmten Nickeloberfläche sowie an der Dreiphasengrenzschicht kann H_{ad} durch die Sauerstoffionen aus dem Elektrolyt oxidiert werden. Der erste Schritt ist die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an der Nickeloberfläche. Anschließend erfolgt dort die Wasserbildung über Zwischenprodukte, z.B. Hydroxide (OH^-_{ad}).

An der Grenzfläche von Nickel und YSZ kann sich der adsorbierte Wasserstoff im Nickel lösen (H_{Ni}) und wird durch die Bildung von Zwischengitterprotonen (H_i^\cdot) und Hydroxiden (HO_o^\cdot) im Elektrolyten oxidiert. Die übrigen Prozesse, wie die Wasserbildung, Desorption und Dissoziation, finden an der Dreiphasengrenzfläche statt.[44] Mit Hilfe von gasdichten, elektrisch leitenden Interkonnektor-Platten (bipolare Platten) werden die Einzelzellen miteinander verbunden. Aus vielen Zelleinheiten ergibt sich der Zellstapel, welcher Stack genannt wird.

2.3 Thermodynamik - Zellspannung und Wirkungsgrad

2.3.1 Zellspannung

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie direkt in elektrische Energie um, d.h. die freie Reaktionsenthalpie wird ohne Verluste in die elektrische Spannung umgesetzt. Die freie Enthalpie ist durch die Gibbs-Funktion definiert, ändert sich der Zustand eines Systems bei konstanter Temperatur ergibt sich Gleichung 2.3.1.

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 \quad (2.3.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie ist durch die Maxwell'schen Beziehungen gegeben, welche sich mit Anwendung der Fundamentalgleichung der Thermodynamik und unter Annahme eines geschlossenen Systems mit Volumenarbeit herleiten lassen. Die genaue Herleitung ist der Literatur zu entnehmen.[7]

Verrichtet das geschlossene System eine nichtreversible Volumenarbeit, beispielsweise durch Volumenänderung des Brenngases während der Reaktion, ergibt sich eine Entropieänderung ΔS . Somit entspricht die maximal nutzbare Arbeit der freien Enthalpie ΔG , was bei einer idealen Brennstoffzelle in Form von elektrischer Energie abgegeben wird. Zusätzlich zur elektrischen Energie erzeugt die Zellreaktion Wärme. Im elektrochemischen Gleichgewicht, d.h. wenn kein Strom fließt, ist die Wärmeproduktion minimal und die Entropie maximal. Während der Zellreaktion nimmt die Anzahl der Teilchen und damit die Entropie ab, damit ist der Betrag der Reaktionsenthalpie größer als der Betrag der freien Enthalpie und die Zelle produziert Wärme (Gleichung 2.3.2). Zusätzlich treten in der Praxis Wärmeverluste durch Überspannungen und ohmsche Verluste auf.[60]

$$Q = \Delta_R H^0 + W_{el} = -(\Delta_R G^0 - \Delta_R H^0) = +T \Delta_R S^0 \quad (2.3.2)$$

Liegt eine ideale, verlustfreie Brennstoffzelle vor, berechnet sich demnach die reversible Zellspannung, auch elektromotorische Kraft (EMK) genannt, nach Gleichung 2.3.3 direkt aus $\Delta_R G^0$, mit z als Ladungszahl und F als Faradaykonstante. Die Herleitung für diese Gleichung kann ebenfalls der Literatur entnommen werden [7][100].

$$E^0 = U_{rev}^0 = -\frac{\Delta_R G^0}{z \cdot F} \quad (2.3.3)$$

Berechnet man nun anhand von Stoffwerten [57] aus 2.3.1 die freie Enthalpie für die Knallgasreaktion unter Standardbedingungen, so ergibt sich:

$$\Delta_R G^0 = (H_{H_2O}^0 - H_{H_2}^0 - \frac{1}{2}H_{O_2}^0) - T \cdot (S_{H_2O}^0 - S_{H_2}^0 - \frac{1}{2}S_{O_2}^0)$$

2.3 Thermodynamik - Zellspannung und Wirkungsgrad

$$\begin{aligned}
 &= (-285,83 \frac{kJ}{mol}) - 298,15K \cdot (0,07 \frac{kJ}{mol \cdot K} - 0,131 \frac{kJ}{mol \cdot K} - \frac{1}{2} 0,205 \frac{kJ}{mol \cdot K}) \\
 &= -237,08 \frac{kJ}{mol}
 \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung 2.3.3 erhält man eine reversible Zellspannung von 1,23 V für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle.

$$U_{rev}^0 = \frac{237,08 \frac{kJ}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = \frac{237082 \frac{VAs}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,23 V$$

Wie Reaktionsgleichung 2.2.4 zeigt, oxidiert die SOFC auch Kohlenmonoxid. Die reversible Zellspannung dieser Reaktion liegt mit 1,33 V höher als die der Wasserstoffoxidation. Da beide Reaktionen simultan ablaufen, bildet sich hier ein Mischpotential aus. Setzt man Biogas in einer SOFC ein, benötigt man das $\Delta_R G^0$ für eine Reformatgasmischung. Beim Einsatz von Kohlendioxid und Wasser als Reformierungsmittel erhält man für ein Mol Formelumsatz Methan die Reaktionsgleichung 2.4.6. Das $\Delta_R G^0$ ergibt sich für Standardbedingungen bei der Oxidation dieser Reformatgasmischung zu:

$$\begin{aligned}
 \Delta_R G^0 &= ((2,5H_{H_2O}^0 + 1,5H_{CO_2}^0) - 2,5H_{H_2}^0 - 1,5H_{CO}^0 - 2H_{O_2}^0) \\
 &\quad - T \cdot ((2,5S_{H_2O}^0 + 1,5S_{CO_2}^0) - 2,5S_{H_2}^0 - 1,5S_{CO}^0 - 2S_{O_2}^0) \\
 &= ((-2,5 \cdot 285,83 \frac{kJ}{mol} - 1,5 \cdot 283 \frac{kJ}{mol}) + 1,5 \cdot 110,53 \frac{kJ}{mol}) \\
 &\quad - 298,15K \cdot ((2,5 \cdot 0,07 \frac{kJ}{mol \cdot K} + 1,5 \cdot 0,016 \frac{kJ}{mol \cdot K}) \\
 &\quad - 2,5 \cdot 0,131 \frac{kJ}{mol \cdot K} - 1,5 \cdot 0,198 \frac{kJ}{mol \cdot K} - 2 \cdot 0,205 \frac{kJ}{mol \cdot K}) \\
 &= -978,476 \frac{kJ}{mol}
 \end{aligned}$$

Mit Gleichung 2.3.3 erhält man eine reversible Zellspannung beim Einsatz von Reformat von 0,93 V:

$$U_{rev}^0 = \frac{724,175 \frac{kJ}{mol}}{8 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = \frac{724175 \frac{VAs}{mol}}{8 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 0,93 V$$

Oftmals wird die reversible Zellspannung unter realen Bedingungen nicht erreicht. Gründe dafür sind Abweichungen von den Standardbedingungen, Schwankungen der Brenngaspartialdrücke sowie Mikroleckagen in der Zelle und damit verbunden eine direkte Reaktion von Brenngas und Sauerstoff.

Die höchste, in der Praxis nicht erreichbare, Zellspannung $U_{\Delta H}$ leitet sich vom Heizwert, bei gasförmigem Wasser vom unteren Heizwert H_u , ab. Nach DIN 5499 ist der untere Heizwert die maximal nutzbare Wärmemenge (auch Brennwert H_o) abzüglich der Verdampfungswärme ΔH_v der Brenngase multipliziert mit dem Wassergehalt ω des Brennstoffes (Massenanteil [kg/kg]) [60]. Da der Wasserdampf in Anwendungen wie Heizungsanlagen oder Hochtemperaturbrennstoffzellen vor dem Kondensieren entweicht, kann die Kondensationsenthalpie nicht genutzt werden. Gleichung 2.3.5 gilt nur bei Standardbedingungen.

$$H_u = H_o - \omega \cdot \Delta H_v \quad (2.3.4)$$

$$U_{\Delta H} = -\frac{\Delta_R H^0}{z \cdot F} \quad (2.3.5)$$

2 Grundlagen

Die Heizwertspannung lässt sich ebenfalls für das Auftreten von flüssigem und gasförmigem Wasser berechnen. Auf Basis des oberen Heizwertes H_o erhält man 1,48 V für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. Die Heizwertspannung für die Oxidation von Kohlenmonoxid liegt bei 1,47 V. Die Heizwertspannung für Methan gilt nur unter der Annahme, dass eine direkte, elektrochemische Umsetzung stattfindet. Da Methan intern reformiert wird, erhält man mit Reaktionsgleichung 2.4.2 eine Heizwertspannung von 1,48 V.

$$U_{\Delta H, H_2} = \frac{285,83 \frac{kJ}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = \frac{285830 \frac{VAs}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,48 V$$

$$U_{\Delta H, CO} = \frac{283 \frac{kJ}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = \frac{283000 \frac{VAs}{mol}}{2 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,47 V$$

$$U_{\Delta H, CH_4} = \frac{2 \cdot 285,83 \frac{kJ}{mol} + 283 \frac{kJ}{mol}}{8 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = \frac{854660 \frac{VAs}{mol}}{8 \cdot 96485 \frac{As}{mol}} = 1,11 V$$

Berechnet man die Heizwertspannung für ein Reformatgemisch nach Reaktionsgleichung 2.4.6, erhält man 1,475 V als Mischpotential aus der Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

2.3.2 Wirkungsgrad

Bei Brennstoffzellen wird zwischen dem thermodynamischen, idealen Wirkungsgrad und den praktischen Wirkungsgraden unterschieden. Der thermodynamische, reversible Wirkungsgrad η_{rev} (2.3.6) ist der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad bei einer verlustfreien SOFC. Somit ist er mit dem Carnot-Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen vergleichbar.

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta_R G^0}{\Delta_R H^0} \quad (2.3.6)$$

Mit Gleichung 2.3.1 ergibt sich:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0}{\Delta_R H^0} = 1 - \frac{T \Delta_R S^0}{\Delta_R H^0} \quad (2.3.7)$$

Für die Zellreaktionen der SOFC erhält man Wirkungsgrade von:

$$\eta_{rev, CO} = \frac{257,18 \frac{kJ}{mol}}{283,00 \frac{kJ}{mol}} = 0,91$$

$$\eta_{rev, H_2} = \frac{237,08 \frac{kJ}{mol}}{285,83 \frac{kJ}{mol}} = 0,83$$

Gleichung 2.3.7 beschreibt die Temperaturabhängigkeit des reversiblen Wirkungsgrades. Für die Zellreaktionen bei 850 °C ergeben sich für Kohlenmonoxid und Wasserstoff Werte von 0,93 und 0,73. Setzt man eine Reformatgasmischung nach Gleichung 2.4.6 ein, ergibt sich der thermodynamische Wirkungsgrad von 0,81. Da im Betrieb Verluste auftreten, sind die realen Wirkungsgrade unter den thermodynamischen angesiedelt.

2.3 Thermodynamik - Zellspannung und Wirkungsgrad

Zu diesen Wirkungsgraden gehören:

- Praktischer Wirkungsgrad

$$\eta_p = \eta_{rev} \cdot \eta_U = \frac{\Delta_R G^0 + z \cdot F \cdot |\eta|}{\Delta_R H^0} = \frac{-z \cdot F \cdot U}{\Delta_R H^0} \quad (2.3.8)$$

- Spannungswirkungsgrad

$$\eta_U = \frac{U}{U_{rev}} = \frac{-z \cdot F \cdot U}{\Delta_R G^0} \leq 1 \quad (2.3.9)$$

- Stromwirkungsgrad

$$\eta_{I,i} = \frac{I}{I_{th}} = \frac{I}{z \cdot F \cdot n_i} \quad (2.3.10)$$

- Elektrischer Wirkungsgrad

$$\eta_{el} = \eta_U \cdot \eta_i = \frac{-z \cdot F \cdot U}{\Delta_R G^0} \cdot \frac{I}{z \cdot F \cdot n_i} = \frac{-P_{el}}{\Delta_R G^0 \cdot n_i} \quad (2.3.11)$$

- Elektrochemischer Wirkungsgrad

$$\eta_{chem} = \frac{P_{el}}{H_{U_{Brenngas}} \cdot FU} \quad (2.3.12)$$

- Heizwertwirkungsgrad

$$\eta_H = \frac{\text{Heizwert von Wasserstoff und Kohlenmonoxid}}{\text{Heizwert des Brenngasgemisches}} \quad (2.3.13)$$

Der praktische Wirkungsgrad η_p bezieht die von der Zelle produzierte elektrische Energie auf die im Brennstoff enthaltene Energie. Hier kann wiederum der untere oder der obere Heizwert eingesetzt werden, wobei üblicherweise der untere Heizwert verwendet wird, da das Wasser gasförmig vorliegt. Der Spannungswirkungsgrad η_U , auch elektrochemischer Wirkungsgrad genannt, beschreibt das Verhältnis von gemessener zu reversibler Zellspannung und berücksichtigt so die Verluste durch Innenwiderstand und Elektrolyt. Der Stromwirkungsgrad, oder Faraday-Wirkungsgrad, $\eta_{I,i}$ bezieht den tatsächlich gemessenen Strom auf den theoretischen Wert nach dem faradayschen Gesetz und entspricht somit der Brenngasausnutzung der Zelle. Die Brenngasausnutzung ist definiert als Quotient des in der Zelle verbrauchten Brennstoffes und dem der Zelle zugeführten Brennstoff, sie wird als FU (fuel utilisation) abgekürzt.

Der elektrische Wirkungsgrad η_{el} vereint den Spannungs- und Stromwirkungsgrad und beschreibt somit das Verhältnis von eingesetzter Energie zu produzierter elektrischer Energie. Der elektrochemische Wirkungsgrad η_{chem} gibt an, wieviel der in der Zelle umgesetzten Energie in elektrische Energie umgewandelt wurde. Eine Brennstoffzelle erhält immer Brenngas im Überschuss um der lokalen Verarmung an Brenngas und damit einhergehender Schädigung der Zelle vorzubeugen. Kommt es in einer SOFC zur Verarmung an Brenngas, oxidiert das Nickel durch den weiterhin durch den Elektrolyten zugeführten Sauerstoff und die Zelle wird, zum Teil irreversibel, geschädigt. Der Heizwertwirkungsgrad η_H beschreibt das Verhältnis der Enthalpie von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zur Enthalpie des gesamten Brenngasgemisches.

2 Grundlagen

Der Systemwirkungsgrad, oder auch Bruttowirkungsgrad, berücksichtigt alle Wirkungsgrade und ist definiert als:

$$\eta_{FC} = \eta_{rev} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \cdot FU \cdot \eta_H = \frac{\text{erzeugte elektrische Energie}}{\text{Heizwert Brenngas}} = \frac{P_{el}}{H_{U\text{Brenngas}}} \quad (2.3.14)$$

Der Nettowirkungsgrad $\eta_{FC,netto}$ berücksichtigt zusätzlich den Eigenenergieverbrauch für den Betrieb des Brennstoffzellensystems, z.B. Leistungsaufnahme von Pumpen, Gebläsen, Steuerelektronik etc.. Er ist definiert als:

$$\eta_H = \frac{\text{erzeugte elektrische Energie} - \text{elektrischen Eigenverbrauch}}{\text{Heizwert des Brenngas}} = \frac{P_{el} - P_{eE}}{H_{U\text{Brenngas}}} \quad (2.3.15)$$

Wird durch das Brennstoffzellensystem zusätzlich Wärme erzeugt, muss zum Systemwirkungsgrad der thermische Wirkungsgrad addiert werden, um den Gesamtwirkungsgrad des Systems zu ermitteln. Der thermische Wirkungsgrad ist der Quotient aus gewonnener Nutzwärme und der chemischen Energie des Brennstoffes. Der Gesamtwirkungsgrad ergibt sich demnach zu:

$$\eta_{gesamt} = \eta_{el} + \eta_{th} \quad (2.3.16)$$

2.4 Reformierung

Die Reformierung ist ein Verfahren zur Synthesegaserzeugung, also der Herstellung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus fossilen Energieträgern wie Erdgas, Flüssiggas, Benzin oder Diesel, aber auch aus erneuerbaren kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie Biogas und Klärgas. Sie wird je nach eingesetztem Reformierungsmittel unterteilt in Trockenreformierung (dry-reforming), Dampfreformierung (steam-reforming) und partielle Oxidation (POX). Die Trocken- und Dampfreformierung sind endotherme Reaktionen, die partielle Oxidation hingegen ist ein exothermer Prozess. Die Kopplung von POX und steam-reforming wird autotherme Reformierung genannt, da die Exothermie der POX die Endothermie des steam-reformings kompensiert. Alle drei Reformierungsverfahren werden für gewöhnlich heterogen katalysiert. Des Weiteren existieren Reformierungsverfahren, die ohne Katalysator auskommen, wie das Plasma Reforming, bei dem die Reaktionen in einem von Mikrowellen erzeugtem Plasma ablaufen und das überkritische Reforming, bei dem auch komplexe organische Verbindungen umgesetzt werden können. [42]

Oftmals enthalten die in der Reformierung eingesetzten Brennstoffe Schwefel, welcher vorab entfernt werden muss, um die Deaktivierung von edelmetallhaltigen und Nickelkatalysatoren zu vermeiden. Die Entschwefelung wird in Kapitel 2.5 gesondert behandelt.

Die Materialzusammensetzung der Anode der SOFC und die hohen Betriebstemperaturen erlauben bei Anwesenheit von Reformierungsmitteln (H_2O , CO_2 , O_2) außerdem eine interne Reformierung der eingesetzten Brenngase, da Nickel als Katalysator fungiert. Die interne Reformierung führt aufgrund lokaler Abkühlung zu Thermospannungen im Stack, welche zur Beschädigung der Glaslote und des Elektrolyten führen können. In der Regel wird der SOFC deshalb eine externe Reformierungsstufe vorgeschaltet.

Zusätzlich zu den gewünschten Reaktionen der Reformierung laufen Nebenreaktionen ab. Dazu gehören die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS), welche bei der Dampfreformierung für PEM-Brennstoffzellen durchaus gewünscht ist, da sie die Wasserstoffausbeute erhöht, und die Kohlenstoffabscheidung nach Boudouard. Das Boudouard-Gleichgewicht (2.4.1) ist mit $\Delta H = 172,5 \text{ kJ/mol}$ endotherm und liegt bei Temperaturen oberhalb von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der Seite des Kohlenmonoxides, so dass es bei ausreichender Reformierungstemperatur zu keiner Kohlenstoffabscheidung kommen sollte.[73]



2.4.1 Dampfreformierung

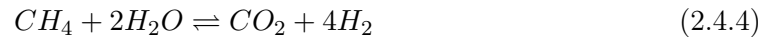
Bei der Dampfreformierung wird Wasser als Reformierungsmittel eingesetzt. Sie ist mit $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ stark endotherm. Um hohe Methanumsätze zu erreichen, wird sie üblicherweise bei Temperaturen von $600 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Reaktion verläuft nach Gleichung 2.4.2. Aus zwei Mol Eduktgas werden vier Mol Brenngas gebildet, allerdings ist der Wasserstoffanteil dreimal so hoch wie der Kohlenmonoxidanteil. Die hohe Wasserstoffausbeute ist für PEM-Anwendungen zu bevorzugen, da bei dieser Brennstoffzelle das Kohlenmonoxid, aufgrund der Unverträglichkeit mit dem Edelmetallkatalysator und einer beschleunigten Alterung der Nafion-Membran, aufwändig entfernt werden muss.



Zusätzlich findet die Wassergas-Shift-Reaktion als Nebenreaktion im Temperaturbereich $250 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ statt [73]. Die mit $\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol}$ exotherme Reaktion läuft oberhalb von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund des positiven ΔG nicht mehr freiwillig ab. Die WGS läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Als Bruttoreaktion aus 2.4.2 und 2.4.3 lässt sich Gleichung 2.4.4 formulieren. Demnach werden formal zwei Moleküle Wasser für die Umsetzung von Methan benötigt. In der Praxis haben sich noch höhere Wasseranteile bewährt, Hauptgrund für den Einsatz von Wasser im Überschuss ist die Unterdrückung der Kohlenstoffabscheidung. Untersuchungen an verschiedenen Reformierungskatalysatoren haben allerdings gezeigt, dass für Methan ein S/C-Verhältnis von 2 ausreichend ist, um die Rußabscheidung im gesamten Temperaturbereich zu unterdrücken [42].



Bestimmt man die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung für die Reaktion 2.4.4, ergibt sich der in Abbildung 2.4.1 dargestellte Konzentrationsverlauf. Im gesamten Temperaturbereich ist, wie erwartet, keine Kohlenstoffabscheidung zu beobachten.

Aufgrund der Endothermie erhöht sich mit zunehmender Temperatur der Umsatz an Methan und der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgehalt steigt. Oberhalb von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ist das Methan vollständig umgesetzt, die Wasserstoffkonzentration beträgt ca. 64 Vol.-% und die Kohlenmonoxidkonzentration bewegt sich um 15 Vol.-%. Der Einfluss der WGS zeigt sich in einem Anstieg der Kohlendioxidkonzentration oberhalb von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Abnahme an Kohlendioxid oberhalb von $650 \text{ }^\circ\text{C}$, entsprechend steigt der Kohlenmonoxidanteil ab dieser Temperatur deutlich an.

Soll das Reformat in einer PEM-Brennstoffzelle eingesetzt werden, muss der Reformierungsstufe eine kaskadierte Shift-Stufe folgen. Dafür wird das Reformatgas auf $330 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und zunächst in einer Hochtemperatur-Shift-Stufe an Eisen-Chrom-Katalysatoren zugeführt und nach weiterer Abkühlung auf $190 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels Kupfer-Zink-Katalysatoren in der Niedertemperatur-Shift erneut umgesetzt [42]. Das so gereinigte Reformat enthält noch 0,5-1 Vol.-% Kohlenmonoxid [42]. Durch die Fähigkeit der SOFC, Kohlenmonoxid umzusetzen, entfallen diese technisch aufwändigen Reinigungsschritte und das Reformatgas kann der Zelle direkt zugeführt werden.

2 Grundlagen

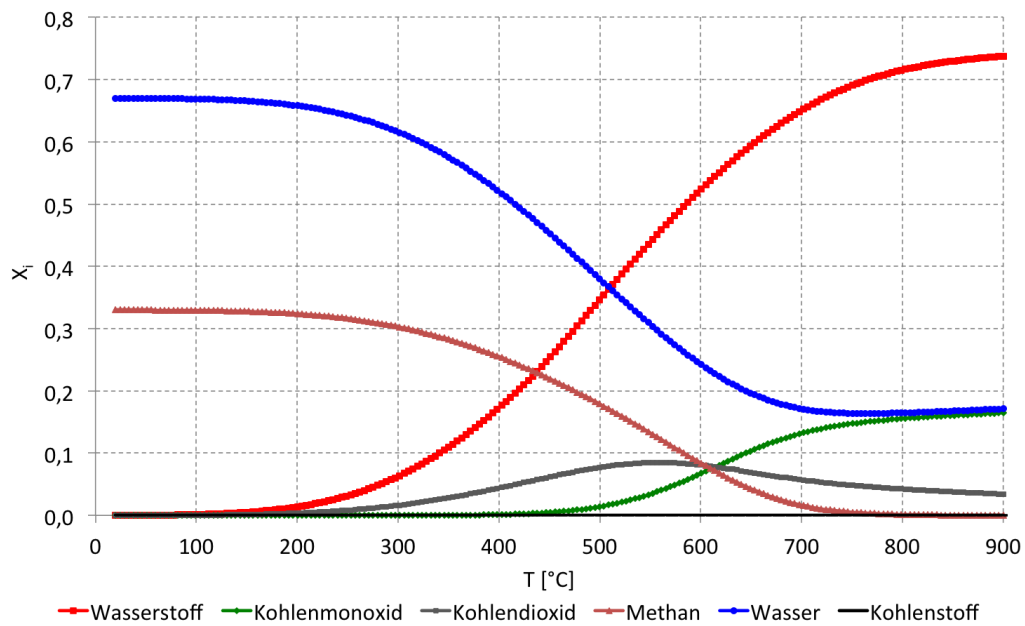


Abbildung 2.4.1: Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der Dampfreformierung nach Gleichung 2.4.4 bei $S/C=2$ und Temperaturen zwischen $20 - 900\text{ °C}$

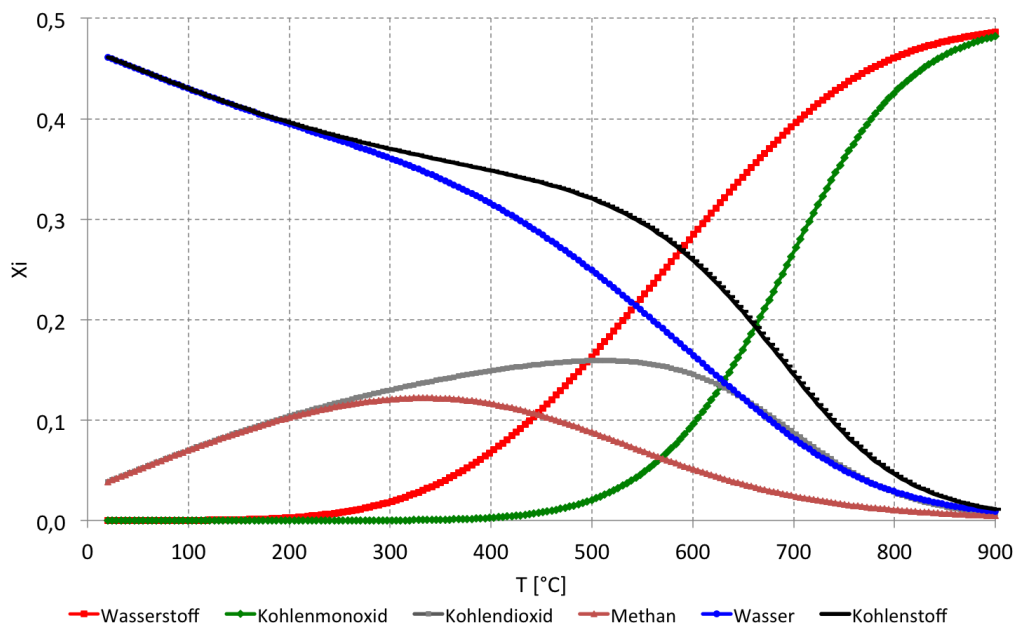


Abbildung 2.4.2: Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der Trockenreformierung nach Gleichung 2.4.5 bei Temperaturen zwischen $20 - 900\text{ °C}$

2.4.2 Trockenreformierung

Das Reformierungsmittel der Trockenreformierung ist Kohlendioxid. Da im Biogas, neben Methan, Kohlendioxid als Major Komponente auftritt, bietet sich die Nutzung dieser Reaktion für die Synthesegaserzeugung in einem Biogas-Brennstoffzellensystem an. Als Katalysatoren kommen hier Nickel und Edelmetalle zum Einsatz. Die Reaktion von Methan mit Kohlendioxid (Gleichung 2.4.5) ist endotherm und wird bei Temperaturen zwischen $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt [41]. Die benötigte Wärme kann systemintern durch die Kopplung mit einem Nachbrenner bereitgestellt werden.



Die Wasserstoffausbeute der Trockenreformierung ist geringer als bei der Dampfreformierung. Da in der SOFC sowohl Wasserstoff als auch Kohlenmonoxid unter Freisetzung von zwei Elektronen verstromt werden, stellt dies keinen Nachteil dar. Bei beiden Reformierungsreaktionen entstehen aus zwei Mol Edukt vier Mol Brenngas, die Brenngasausbeute ist somit äquivalent. Die Endothermie ist mit $\Delta H = 247\text{ kJ/mol}$ noch etwas stärker ausgeprägt als bei der Dampfreformierung. Eine ausreichende Wärmeeinkopplung ist hier essentiell. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Anteil an Wasserstoff und Kohlenmonoxid und der Methangehalt des Reformatgases nimmt ab (Abbildung 2.4.2).

Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen in CHEMCAD[®] fand für Abbildung 2.4.2 mit Berücksichtigung der Kohlenstoffabscheidung statt. Im gesamten Temperaturbereich ist eine deutliche Kohlenstoffabscheidung zu beobachten, thermodynamisch betrachtet bilden sich beim Einsatz von Methan und Kohlendioxid zu gleichen Teilen bereits bei niedrigen Temperaturen Kohlenstoff und Wasser. Bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist annähernd die Zusammensetzung des vollständigen Formelumsatzes erreicht, derart hohe Reformierungstemperaturen werden in der Realität allerdings selten erreicht. Das thermodynamische Gleichgewicht wird in Gasphasenreaktionen in guter Näherung erreicht, der vollständige Formelumsatz kann durch den hohen Wärmebedarf dennoch selten dargestellt werden.

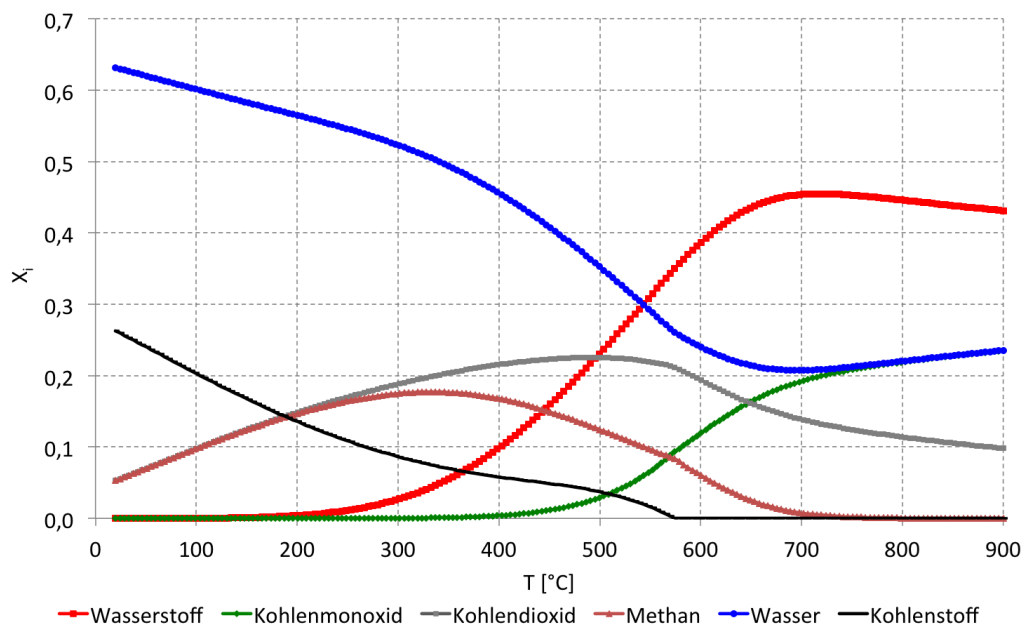
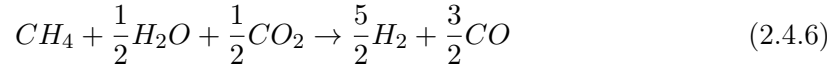


Abbildung 2.4.3: Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der kombinierten Trocken- und Dampfreformierung bei $S/C=1$

2 Grundlagen

Um die starke Rußabscheidung zu unterdrücken, bietet sich die Kopplung von Trocken- und Dampfreformierung an. Kombiniert man die Reaktionsgleichungen 2.4.5 und 2.4.2 und normiert auf ein Mol Formelumsatz Methan ergibt sich Reaktionsgleichung 2.4.6.



Beim Einsatz eines Biogases mit je 50 Vol.-% Methan und Kohlendioxid und zusätzlicher Dosierung von Wasser ($S/C = 1$; $O/C_{Ref}=3$), wird ab $570^\circ C$ keine Rußabscheidung mehr beobachtet (Abbildung 2.4.3). Die Wasserstoff- und Kohlenmonoxidausbeute entspricht der der Dampfreformierung mit einem S/C von 2.

2.4.3 Partielle Oxidation

Die partielle Oxidation ist eine unterstöchiometrische Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel. Sie ist mit $\Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$ [42] für Methan die einzige Reformierungsreaktion, die exotherm verläuft und Wärme produziert. Am Beispiel des Methans lässt sich folgende Reaktionsgleichung formulieren:

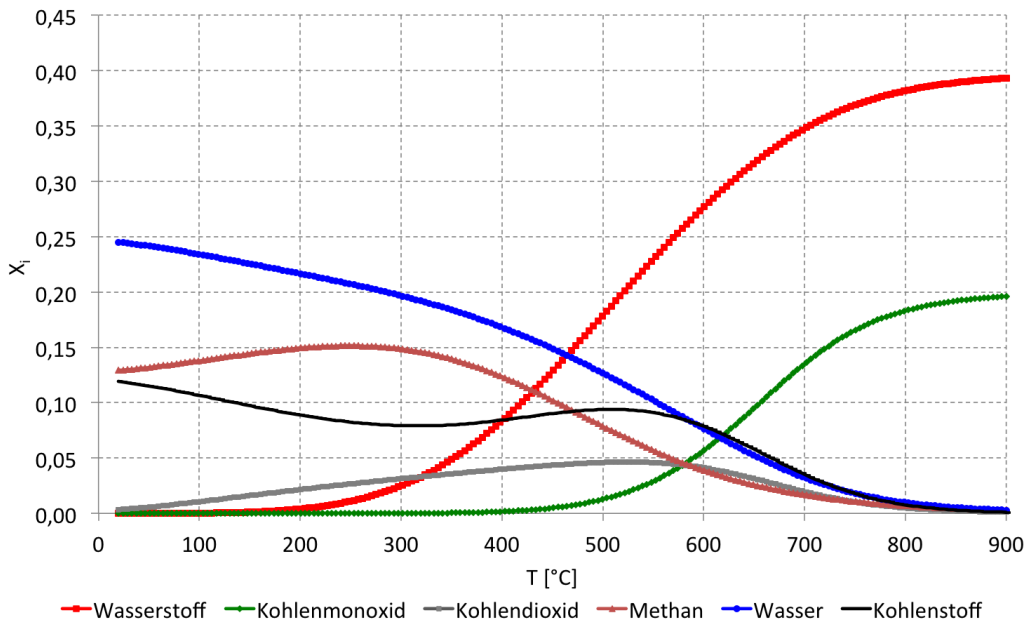
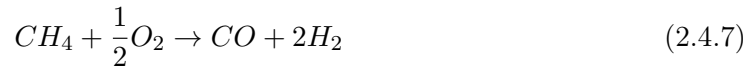


Abbildung 2.4.4: Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der partiellen Oxidation von Methan mit Luft

Wird über dem stöchiometrischen Verhältnis von 0,5 gearbeitet, werden die Reaktionsprodukte Wasserstoff und Kohlenmonoxid ebenfalls oxidiert und zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Eine exakte Dosierung des Oxidationsmittels ist für diese Reaktion somit unabdingbar. Da der Einsatz von reinem Sauerstoff technisch aufwändiger ist als der Einsatz von Umgebungsluft, wird häufig Luft als Oxidationsmittel verwendet.

Nachteilig beim Einsatz von Luft ist der hohe Stickstoffanteil, welcher zu einer Verdünnung des Reformatgases und damit zu geringeren Wasserstoff- und Kohlenmonoxidpartialdrücken in der Brennstoffzelle führt (Abbildung 2.4.4). Setzt man die Sauerstoffmenge des

in 2.4.7 dargestellten Formelumsatzes ($\lambda = 0,25$) ein, erfolgt die Rußbildung im gesamten, dargestellten Temperaturbereich. Ohne Stickstoffverdünnung beträgt der Molenbruch des Rußes selbst bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0,2, die Erhöhung der Sauerstoffzufuhr und damit des Lambda reduziert die Rußbildung. Die partielle Oxidation wird katalysiert (CPOX) oder unkatalysiert (POX) durchgeführt. Durch den Einsatz von Kupfer- und Palladiumkatalysatoren [39] wird die Reaktionstemperatur von $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Temperaturen unterhalb von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesenkt [42], nachteilig ist die Empfindlichkeit dieser Katalysatoren für Verunreinigungen.

2.5 Schadkomponenten und Reinigung von Biogas

Die Aufbereitung und Reinigung von Biogas ist Stand der Technik. Die Zusammensetzung und damit auch Qualität des Biogases ist von der Prozessführung und vom Substrat abhängig. Die Prozessführung kann ein- oder zweistufig erfolgen, oftmals wird dem Fermenter eine Hydrolysestufe vorgeschaltet (vgl. Kapitel 5). Neben den zwei Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid treten Stickstoff und Sauerstoff im Verhältnis von ca. 4 : 1 auf. [47] Auftretende Spurengase sind vor allem Schefelwasserstoff, Ammoniak, Siloxane und höhere Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX-Aromaten).[50]

2.5.1 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff (H_2S) entsteht bei der anaeroben Zersetzung von organischen Substanzen durch Mikroorganismen, speziell durch den Abbau schwefelhaltiger Aminosäuren und die Desulfurikation von Sulfationen. Bei beiden Prozessen bildet sich zunächst Sulfid (S^{2-}) welches in der Flüssigphase im Gleichgewicht mit Hydrogensulfidionen (SH^-) und undissoziiertem Schwefelwasserstoff steht. Die Konzentrationen ist in erster Linie vom Substrat abhängig und kann bis zu 20000 ppmv [79] betragen. Typische Konzentrationen bei der Vergärung von landwirtschaftlichen Reststoffen, Bioabfällen und Speiseabfällen sowie bei Klär- oder Deponiegas liegen im Bereich von 2000 bis 5000 ppmv . Organische Schwefelverbindungen wie Methanthiol (CH_4S) sind in Einzelfällen nachgewiesen worden, Ethanthiol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$) konnte bisher nicht nachgewiesen werden. [47]

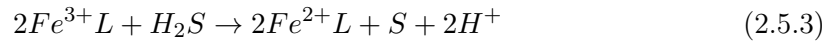
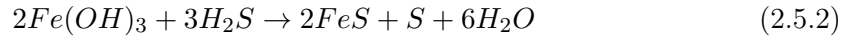
Grundsätzlich kann bei Entschwefelungsverfahren zwischen biologischen, chemischen und adsorptiven sowie zwischen Grob- und Feinentschwefelung unterschieden werden.

Biologische Verfahren bedienen sich schwefelverzehrender Mikroorganismen und dienen der Grobentschwefelung. Oftmals findet eine interne Entschwefelung direkt im Fermenter statt. Diese kann durch Lufteinblasen [47] erfolgen, dabei bildet sich zunächst elementarer Schwefel, welcher von Thiobazillen mit Wasser und Sauerstoff zu Schwefelsäure umgesetzt wird. Der erhöhte Stickstoffeintrag durch die Luftdosierung führt zu einem verminderten Brennwert des Biogases, außerdem stört der Sauerstoffeintrag die anaerobe Vergärung. Anlagen mit interner Entschwefelung weisen in der Regel H_2S -Konzentrationen $< 100\text{ ppmv}$ auf [22].

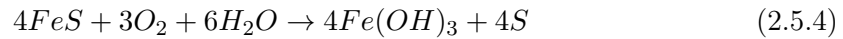
Neben der internen mikrobiologischen Entschwefelung wird diese auch extern, in einem separaten Behälter durchgeführt. Dadurch muss dem Fermenter keine Luft zudosiert werden und die Methanbildung wird nicht beeinträchtigt. Die Thiobazillen befinden sich dabei auf Füllkörpern oder in einer umlaufenden Nährlösung um die Kontaktfläche zu maximieren. So werden H_2S -Abbauraten von mindestens 90% erreicht [78]. Im Reingas wird kontinuierlich die Konzentration von H_2S und O_2 gemessen und damit die benötigte Luftzugabe geregelt. Durch eine optimale Prozesssteuerung lassen sich Schwefelwasserstoffgehalte von 50 bis 100 ppmv erreichen [70].

2 Grundlagen

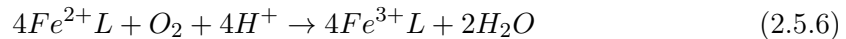
Zu den chemischen Verfahren gehören die Sulfidfällung (Gleichung 2.5.1) direkt im Fermenter durch den Einsatz von Eisen(II)-salzen, wie Eisen(II)-chlorid (FeCl_2) und Eisen(II)-sulfat (FeSO_4), die Entschwefelung mit eisenhaltigen Reinigungsmassen (2.5.2) wie Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), Eisen(III)-hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) und die Redox-Reaktion mit Eisenchelaten (FeL ; Gleichung 2.5.3) [19]. Die Entschwefelungsverfahren mit Eisenverbindungen sind sich sehr ähnlich, es bestehen lediglich Unterschiede in der Beladung. Bei den ersten beiden Verfahren bildet sich Eisen(II)-sulfid (FeS) und elementarer Schwefel (S) nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Durch die Zugabe von Sauerstoff lässt sich das Eisen(III)-hydroxid regenerieren und es bildet sich elementarer Schwefel. Die Regeneration kann in An- oder Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden (Gleichung 2.5.4, 2.5.5). Die eisenhaltigen Reinigungsmassen können bis zu zehnmal regeneriert werden. Durch die Adsorption von elementarem Schwefel an der Oberfläche wird diese zunehmend deaktiviert und es stehen keine freien Reaktionszentren mehr zur Verfügung [45]. Ist das Adsorbens vollständig deaktiviert, muss es ausgetauscht werden.

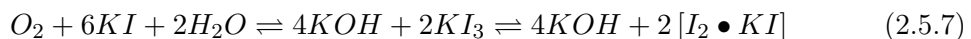


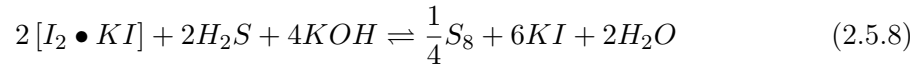
Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet parallel zur Reduktion des Eisenchelates die Oxidation der Eisen(II)-Ionen (2.5.6) statt und das Reagenz wird regeneriert.



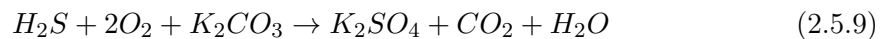
Alle drei Verfahren können *in situ* im Fermenter oder *ex situ* in einem separaten Behälter durchgeführt werden. Übliche Reingaskonzentrationen nach der Sulfidfällung sind 100 bis 150 *ppmv* [70], gleiches gilt für die Entschwefelung mit eisenhaltigen Reinigungsmassen [22]. Beide Verfahren gehören zur Grobentschwefelung. Die Umsetzung mit Eisenchelate gehört ebenfalls zu den Grobentschwefelungsverfahren, dabei werden Entschwefelungsraten von 99,9 % erreicht, außerdem können sehr große Schwefelfrachten entfernt werden. Beträgt die Rohgaskonzentration 1000 *ppmv* H_2S verbleibt nur 1 *ppmv* H_2S im Reingas.

Adsorptive Verfahren bedienen sich imprägnierter Aktivkohlen [70] oder oxidischer Sulfidbildner wie Zinkoxid (ZnO), Manganoxid (MnO) oder Kupferoxid (CuO) [64]. Alle adsorptiven Verfahren dienen der Feinentschwefelung. Aktivkohlen zur Entschwefelung werden mit Kaliumjodid (KI), Kaliumcarbonat (K_2CO_3) und Kaliumpermanganat (KMnO_4) imprägniert. Kaliumjodid benötigt die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser und fungiert als Katalysator für die Reaktion zu elementarem Schwefel (Gleichung 2.5.7, 2.5.8), gleichzeitig verhindert es die Bildung von Schwefelsäure. Dabei sind Beladungen bis zu 150 Gew.-% und Reingaskonzentrationen < 5 *ppmv* H_2S möglich [19]. Die optimale Reaktionstemperatur für diese katalytische Oxidation des adsorbierten Schwefelwasserstoffes liegt bei 450 °C [70]. Die beladene Aktivkohle wird ausgetauscht, eine Regeneration mit Heißdampf bei 800 bis 850 °C [70] ist möglich, aber nicht vollständig durchführbar und apparativ zu aufwändig.





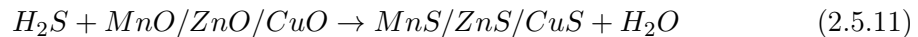
Kaliumcarbonat imprägnierte Aktivkohlen arbeiten bereits bei Temperaturen von 50 °C [19] und benötigen ebenfalls die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser. Neben Kohlendioxid und Wasser bildet sich Kaliumsulfat (Gleichung 2.5.9), welches an der Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert wird. Die beladene Aktivkohle kann durch eine Wasserwäsche und Nachimprägnierung teilweise regeneriert werden. Sowohl Kaliumjodid als auch Kaliumcarbonat imprägnierte Kohlen können nicht zur Entschwefelung von sauerstofffreien Biogasen eingesetzt werden. Die Zudosierung von definierten Luftvolumenströmen stellt einen großen Aufwand dar, zusätzlich senkt nicht umgesetzter Sauerstoff und der in der Luft enthaltene Stickstoff den Brennwert des Gases und beeinträchtigt das Zündverhalten.



Die Imprägnierung von Aktivkohle mit Kaliumpermanganat bietet die Möglichkeit auch sauerstofffreie Biogase zu entschwefeln. Das Kaliumpermanganat fungiert dabei als Oxidationsmittel und wird zu Mangansulfat ($MnSO_4$) reduziert [70]. Die Reaktion verläuft mehrstufig. Zunächst bildet sich Mangan(IV)-oxid welches anschließend mit dem Schwefelwasserstoff reagiert, Gleichung 2.5.10 ist eine Bruttoreaktionsgleichung. Auch hier bildet sich Kaliumsulfat (K_2SO_4), welches zusammen mit dem Mangansulfat an der Aktivkohle adsorbiert wird. Übliche Reaktionstemperaturen sind 20 bis 100 °C, dabei werden Reinhalte von < 5 ppmv H_2S erreicht [70].



Adsorbentien auf Basis von Sulfidbildnern ermöglichen Reingaskonzentrationen von < 1 ppmv H_2S und sind damit den imprägnierten Aktivkohlen in der Reinigungswirkung überlegen. Zusätzlich arbeiten Mangan- und Kupferoxid-Adsorbentien bereits bei Raumtemperatur, lediglich Zinkoxid benötigt mit 200 bis 400 °C [19] erhöhte Temperaturen. Alle drei Adsorbentien reagieren nach folgender Reaktionsgleichung:



Nach Auskunft der Südchemie sind mit MnO Reingaskonzentrationen < 200 ppb möglich, für ZnO finden sich in der Literatur Angaben von < 5 ppb [19] beim Einsatz spezieller Pellets. Derart hohe Reinheiten werden mit keinem anderen Entschwefelungsverfahren erreicht. Sulfidbildner können nicht regeneriert werden und müssen nach Gebrauch deponiert werden. Deshalb werden diese Verfahren im Biogassektor nur selten angewendet. Für den Einsatz von Biogas in BHKW sind die Reinheiten welche mit regenerativen Verfahren erreicht werden ausreichend.

2.5.2 Ammoniak

Ammoniak wird freigesetzt wenn eiweißreiches Substrat im reduktiven Milieu abgebaut wird [50]. Er hemmt zum einen den anaeroben Abbau und führt zum anderen bei Anwesenheit von Wasser zu einer erhöhten Korrosion von Rohrleitungen und nachgeschalteten Bauteilen. Untersuchungen der LFU ergaben in acht von zehn Biogasanlagen Ammoniakgehalte < 0,1 mg/m³, in zwei Anlagen wurden Gehalte bis zu 1,5 mg/m³ gemessen [47]. Das Fraunhofer-UMSICHT-Institut geht von Ammoniakgehalten bis zu 2,5 mg/m³ aus [70]. Die Entfernung von Ammoniak kann durch mit Phosphorsäure getränkte Aktivkohle oder in Wäschern, wie der Druckwasserwäsche, Purisol-Wäsche, Rektisolwäsche und Selexolwäsche, geschehen. Wäschern erfordern einen hohen apparativen Aufwand und führen im Vergleich zu adsorptiven Verfahren zu höheren Endkonzentrationen. [70].

2.5.3 Fluor, Chlor, Siloxane, BTEX-Aromaten

Die Konzentrationen von Halogenen wie Fluor und Chlor bewegen laut den Untersuchungen des LFU gleichermaßen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze von $0,1 \text{ mg/m}^3$ [47]. Halogenverbindungen sind ebenfalls ausschließlich in Klär- und Deponiegas zu finden [45].

Siloxane sind vollsynthetische kurzkettige organische Siliziumverbindungen. Sie gelangen durch den Einsatz in Kosmetika, Waschmitteln, Harzen, Lacken und Dichtungen in den Abfallkreislauf und sind nur in Klär- und Deponiegasen mit bis zu 50 mg/m^3 vertreten [19]. Bei der motorischen Verbrennung bilden Siloxane Siliziumdioxid (Quarz), welches sich auf Ventilen, Zylinderköpfen, Gasturbinen und Katalysatoren ablagert. Die Quarzablagerungen führen zu einem erhöhten Verschleiß der genannten Bauteile und deaktivieren Katalysatoren z.B. zur Abgasnachbehandlung [71]. Entfernt werden Siloxane durch die Adsorption an Aktivkohle, dabei werden Reingaskonzentrationen $< 1 \text{ mg/m}^3$ erreicht. Die ebenfalls eingesetzte Tieftemperaturkühlung bei Temperaturen unter $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ führt hingegen zu einer unvollständigen Entfernung.

Die Konzentration an BTEX-Aromaten sind ebenfalls sehr gering und liegen im Allgemeinen unterhalb der Nachweisgrenze von 1 mg/m^3 . Lediglich Toluolbelastungen bis 5 mg/m^3 konnten in Einzelfällen beim Einsatz von Altfetten als Substrat nachgewiesen werden. [70]

3 Stand der Technik

3.1 Zelltypen und SOFC-Stacks

SOFC-Brennstoffzellen besitzen meist einen planaren Aufbau, es existieren aber auch röhrenförmige Zellen. Das tubulare Konzept weist höhere Langzeitstabilitäten bei gleichzeitiger mechanischer Robustheit der Zellen auf, was speziell für mobile Anwendungen einen enormen Vorteil darstellt. Im Gegensatz zu den planaren Zellen, welche Hochtemperaturdichtungen benötigen, um die Gasräume untereinander und gegen die Umgebung abzudichten, benötigen tubulare Zellen keine gesonderten Hochtemperaturdichtungen. Planare Zellen weisen höhere flächenspezifische Stromdichten auf und sind auf diesem Gebiet den Röhrenzellen überlegen.

Die Betriebstemperaturen unterscheiden sich bei den beiden Zellkonzepten nicht. Planare Zellen und tubulare Zellen können bei Temperaturen von $600 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben werden. Im Bereich tubularer SOFCs existieren derzeit zwei Zell- und Stackhersteller: Mitsubishi Heavy Industries und TOTO Japan. Siemens Westinghouse gilt als Vorreiter des tubularen Konzeptes, stellte aber 2010 die Aktivitäten im SOFC Sektor komplett ein. Auf dem Feld der planaren Zellen gibt es zahlreiche Zell- und Stackhersteller, von denen einige bereits kommerziell erhältlich sind z.B. die Stacks der Sunfire GmbH (ehemals Staxera).

3.1.1 Tubulare SOFC

Als Entwickler des tubularen Konzeptes ist Siemens Westinghouse zu nennen, deren kathodengestützte Zellen, wie die TOTO-Zellen, einseitig geschlossen sind und einen Durchmesser von 22 mm bei einer Länge von $1,8\text{ m}$, mit $1,5\text{ m}$ aktiver Länge, aufweisen. Eine Röhre liefert eine Leistung von 150 W bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, das entspricht einer Leistungsdichte von $0,18\text{ W}/\text{cm}^2$. [97] Diese Zellen wurden über 69000 Stunden erfolgreich betrieben, damit hält Siemens Westinghouse den Rekord für den Langzeitbetrieb von Einzelzellen. [102] Die Einzelzellen werden zu Bündeln von drei parallel und acht in Serie zusammengeschaltet. Aus solchen hintereinandergeschalteten Bündeln werden Stacks zusammengesetzt.

In Abbildung 3.1.1 sieht man sehr gut, warum tubulare SOFC-Stacks eine geringe Leistungsdichte aufweisen. Die einzelnen Röhren werden durch flexible Nickelfilze und Lanthan-Strontium-Chromit-Interkonnektoren in Serie oder parallel geschaltet. Die Filze haben nur an einer kleinen Fläche entlang der Röhre guten Kontakt und der Strom muss über lange Abschnitte an der Röhre entlangfließen, was zu hohen ohmschen Verlusten führt. Aus diesem Grund entwickelte Siemens Westinghouse die in Abbildung 3.1.2 gezeigten abgeflachte Röhrenzellen und erhöhte so die Kontaktfläche und die Leistungsdichte durch verkürzte Strompfade. Die Leistung konnte so von 136 auf $388\text{ kW}/\text{m}^3$ erhöht werden. [97]

Das abgeflachte Design der HPD-Zelle wurde weiterentwickelt und optimiert, bis hin zur Delta-9 Zelle, welche dreieckige Röhren besitzt und eine Leistungsdichte von $600\text{ kW}/\text{m}^3$ aufweist. [61] Siemens Westinghouse hat die Brennstoffzellenaktivitäten 2010 komplett eingestellt, somit ist derzeit die Forschung an tubularen Zellen hauptsächlich auf den japanischen Raum konzentriert.

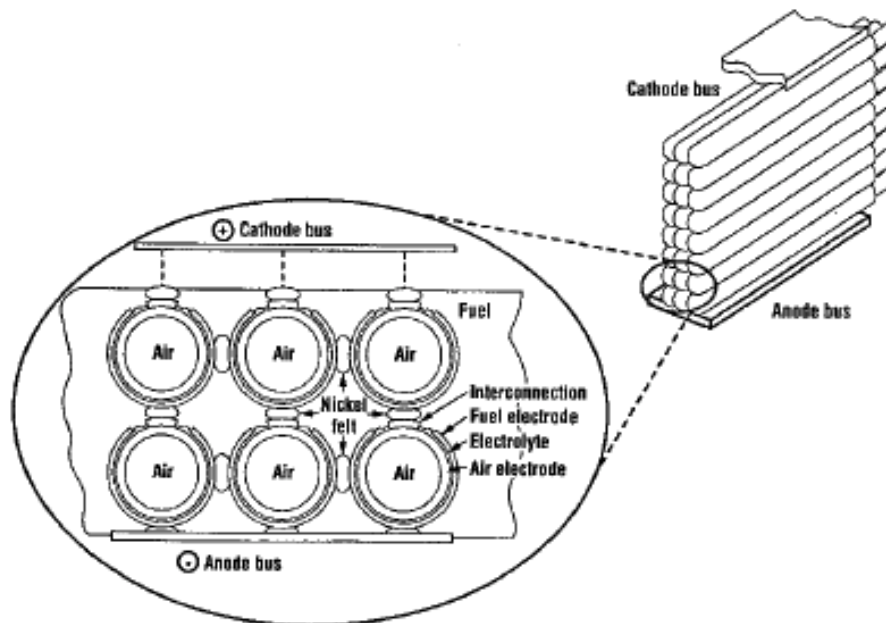


Abbildung 3.1.1: Stackbündel, Siemens Westinghouse[49]

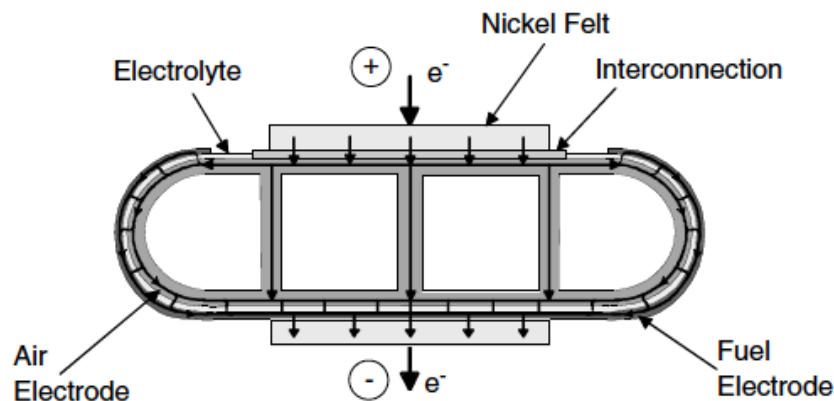


Abbildung 3.1.2: HPD (High Power Densitiy) Zelle, Siemens Westinghouse [97]

Im tubularen Design gibt es Aktivitäten von Mitsubishi Heavy Industries, Ltd (MHI, Japan) mit der Anordnung mehrerer Zellen pro Rohr. Diese tubularen Zellen bestehen aus einer zylindrischen Keramikröhre auf deren Oberfläche Anode, Elektrolyt, Interkonnektor und Kathode durch Plasmabeschichtung aufgetragen sind. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1.3 dargestellt. Die Röhren haben einen Durchmesser von 28 mm und sind 1500 mm lang. [48]

Durch diesen Zellaufbau strömt das Brenngas im Inneren der Zelle und die Luft (Oxidant) strömt außen an der Zellröhre vorbei. Die verwendeten Materialien sind analog zu den planaren Zellen, lediglich die Keramikröhre aus calciumstabilisiertem Zirkonoxid (CSZ)

3.1 Zelltypen und SOFC-Stacks

stellt eine Besonderheit dar. Das CSZ wurde gewählt, um die Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten aneinander anzupassen. Die Anode besteht aus Ni-Cermet (Ni-YSZ), das Kathodenmaterial mit Perowskitstruktur besteht aus Lanthancobaltat (LaCoO_3) und ist auch bei hohen Temperaturen in oxidierender Atmosphäre stabil und elektrisch leitend. Als Elektrolyt kommt YSZ zum Einsatz. [93]

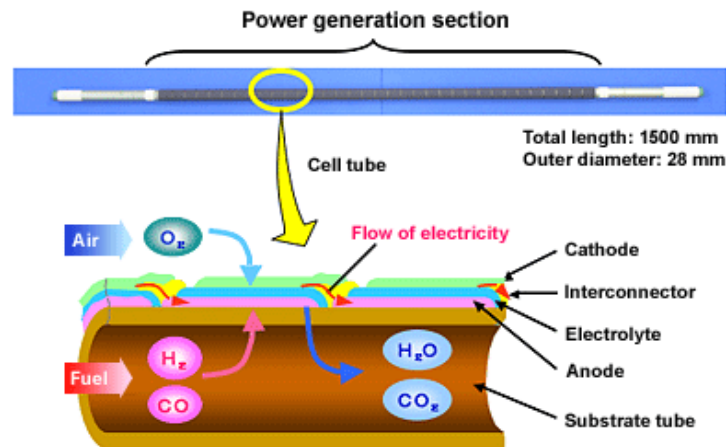


Abbildung 3.1.3: Tubulare Zellen, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.[48]

TOTO Japan entwickelt seit 1989 tubulare SOFC Zellen, wobei jede Röhre eine Einzelzelle darstellt. Diese Zellen haben einen Durchmesser von $16,5 \text{ mm}$ und eine Länge von 660 mm . Das Brenngas wird außerhalb der Röhre zugeführt und die Luft wird durch eine Luftröhre im Inneren dosiert.

Die erste Zellgeneration bedient sich der Standardmaterialien $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, YSZ, Ni-YSZ und $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ für Kathode, Elektrolyt, Anode und Interkonnektor. Später wurde eine zweite Zellgeneration mit einem scandiumdotierten Elektrolyt entwickelt, welcher zu höheren Zelleistungen aufgrund einer besseren O^{2-} -Leitung führt. Zwölf dieser Röhren zusammenschaltet, bilden einen Stack. Dieser Stack lieferte mit Stadtgas bei einem S/C von 3 eine Leistung von 340 W und besitzt eine Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$, das entspricht einem Wirkungsgrad von 57% bezogen auf den unteren Heizwert des Stadtgases.[54]

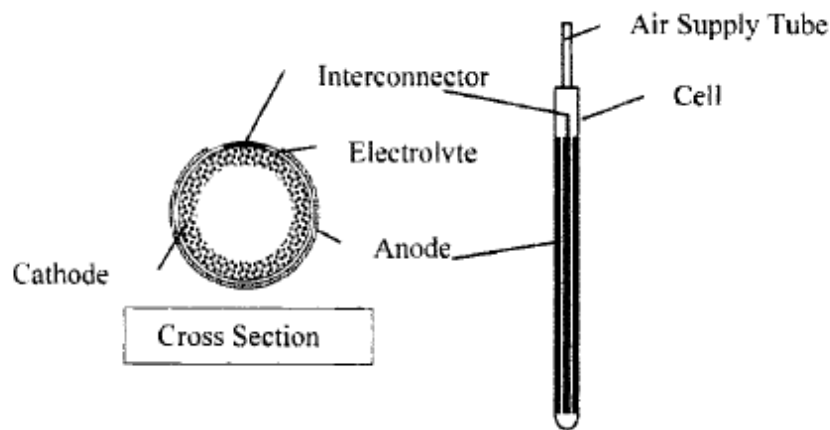


Abbildung 3.1.4: Tubulare Zelle, TOTO Japan [54]

Ab 2002 begann man mit der Entwicklung anodengestützter mikrotubularer Zellen. Mikrotubulare SOFC-Zellen weisen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen eine hohe Leistungsdichte auf, sind resistent gegen hohe Temperaturgradienten und zeichnen sich deshalb durch ein sehr schnelles Aufheizverhalten aus. Die Röhren sind einseitig geschlossen und haben einen Durchmesser kleiner als 5 mm. Als Anodenmaterial kommt auch hier Ni-YSZ zum Einsatz, die Kathode besteht aus Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit (LSCF) [56]. Gegenüber herkömmlichen Kathodenmaterialien wie $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) können Brennstoffzellen mit LSCF-Kathoden aufgrund ihrer um mehrere Zehnerpotenzen größeren Sauerstoffionenleitfähigkeit bei bis zu 50 K geringeren Betriebstemperaturen eingesetzt werden, ohne dass deren Leistungsfähigkeit sinkt.[11] Der Elektrolyt ist ein Lanthan-Strontium-Gallium-Magnesiumoxid (LSGM), welches eine hohe ionische Leitfähigkeit bei Temperaturen $< 800^\circ\text{C}$ hat. Zusätzlich ist LSGM chemisch sowie strukturell kompatibel mit Perowskit-Kathodenmaterialien. Die chemische Kompatibilität ist ein deutlicher Vorteil gegenüber YSZ, welches mit LSM an der Kontaktfläche zwischen Kathode und Elektrolyt reagiert und Pyrochlor ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) und Strontiumzirkonat (SrZrO_3) mit hohem elektrischen Widerstand bildet. [46]

In letzter Zeit rückt das Konzept der mikrotubularen SOFC aufgrund der Vorteile im Anfahrbetrieb wieder in das Interesse einiger Hersteller, zu nennen sind hier Adelan Ltd. (UK), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, Japan) und TOTO (Japan). [53, 92]

3.1.2 Planare SOFC

Das planare oder Flachzellenkonzept ist ähnlich wie bei anderen Brennstoffzellentypen, es besteht aus einem ebenen Stapel von Anode, Elektrolyt und Kathode. Durch Interconnectoren als Verbindungselemente werden die Zellen in Serie geschaltet und Stacks aufgebaut (Abbildung 3.1.5). Die Kathodenluft kann im Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom geführt werden, abhängig vom Hersteller sind alle Varianten zu finden. Die Wahl der Kathodenluftführung beeinflusst die Temperaturverteilung im hohen Maße, da beim planaren Konzept mit Kathodenluft im Überschuss gekühlt wird.

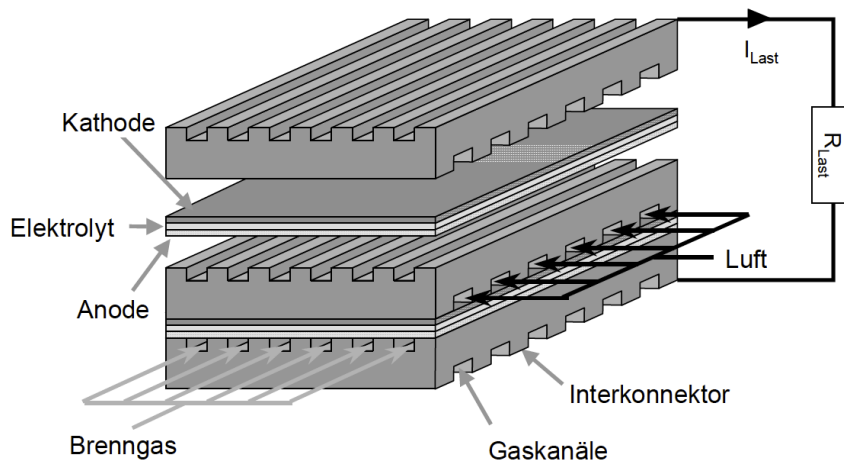


Abbildung 3.1.5: planares Zelldesign, Quelle: [100]

Die Vorteile des planaren Aufbaus liegen in der kompakten Bauweise, den geringeren Fertigungskosten als bei den tubularen Zellen und den hohen Leistungsdichten durch kurze Stromwege. Ein generelles Problem aller planaren Systeme ist die Abdichtung der Gasräume von Anode und Kathode sowie zur Umgebung, weil die Dichtung bei hohen Betriebstemperaturen, sowie bei unvermeidlichen Thermozyklen, dauerhaft funktionieren muss. Die Abdichtung wird in der Regel mit Glaskeramiken, sogenannten Glasloten, realisiert. Hierbei handelt es sich typischerweise um $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glassysteme, die durch gezielte Kristallisation ihre Festigkeit erhöhen [59]. Für die Funktionstüchtigkeit dieser Anordnung ist die genaue Anpassung aller thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Zell- und Stackkomponenten entscheidend. Geschieht dies nicht, werden die Dichtstellen beim Thermozyklieren durch mechanische Belastungen zerstört und es bilden sich Leckagen, die zu einem Funktionsverlust führen können.

Generell wird bei den planaren Aufbauten aufgrund der tragenden Struktur zwischen elektroden-, elektrolyt- und metallgestützten Zellen unterschieden, was sich maßgeblich auf das Betriebsverhalten und die realisierbare Leistung des Stacks auswirkt. Zusätzlich existiert das Monolithkonzept, welches ohne Stützstruktur auskommt und hohe Leistungsdichten verspricht [60].

Elektrolytgestützte Zellen (ESC) sind aufgrund der großen Elektrolytschichtdicke und des damit verbundenen hohen elektrischen Widerstandes auf hohe Betriebstemperaturen ($800 - 900^\circ\text{C}$) angewiesen um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Der Elektrolyt der ESC-Zellen ist 80 bis $300\ \mu\text{m}$ dick, dies führt zu einer relativ geringen mechanischen Festigkeit und stellt einen Nachteil dieses Trägerkonzeptes dar. Bis heute sind keine größeren Zellen als $150 \times 150\ \text{mm}$ im Stack beherrschbar [13]. Vorteile des ESC-Konzeptes sind die gute Redoxbeständigkeit aufgrund der kleinen Schichtdicke der Anode von 30 bis $50\ \mu\text{m}$ und die einfache Fertigung durch Foliengießen [61].

Anodengestützte Zellen (ASC) werden durch das $0,5$ bis $1,5\ \text{mm}$ dicke Anodensubstrat getragen, der Elektrolyt hat hier lediglich eine Schichtdicke von 5 bis $40\ \mu\text{m}$. [13] Durch die hohe mechanische Belastbarkeit des Substrates kann die Zellfläche gegenüber den elektrolytgetragenen Zellen deutlich größer ausgeführt werden. ASC-Zellen haben eine hohe Leistungsdichte und arbeiten bei niedrigeren Betriebstemperaturen von 600 bis 750°C . Einziger Nachteil dieser Zellen ist die schlechte Redoxbeständigkeit durch das dicke Anodensubstrat, das führt zu einer schlechteren Thermozyklrierbarkeit.[61]

3 Stand der Technik

Das Monolithkonzept (Abbildung 3.1.6) ist wenig verbreitet, kommt aber ohne Stützstruktur aus und verspricht hohe Leistungsdichten von 8000 W/kg . Der wellenförmige Schichtverbund von Kathode, Elektrolyt und Anode ist selbsttragend. Die Fertigung dieser Zellen ist kostengünstig und erfolgt zumeist durch das Siebdruckverfahren und anschließendes Einpressen des Laminats in eine Wabenstruktur. Dieses Konzept zeigt deutliche Nachteile durch die nicht angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Weltweit existieren

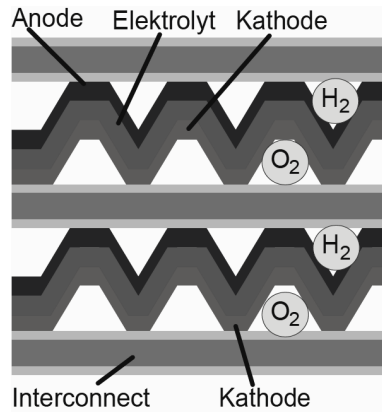


Abbildung 3.1.6: monolithisches Zelldesign, Quelle: [60]

zahlreiche Hersteller planarer SOFC-Zellen, eine Übersicht der 35 wichtigsten Fabrikanten bietet die Literaturstelle [11]. Abweichend von der rechteckigen Geometrie fertigt Hexis kreisförmige, planare, elektrolytgestützte Zellen (Abbildung 3.1.7) mit einem Durchmesser von 12 cm und einer aktiven Fläche von 100 cm^2 . Durch eine 2 cm große Öffnung im Inneren wird das Brenngas dosiert. Der metallische Interkonnektor ist mit Strömungskanälen versehen und dient gleichzeitig als Wärmetauscher zur Vorheizung der Brenngase und Luft sowie als Stromsammler. Zusätzlich dichtet der Stromsammler die Brenngaszufuhr gegen die Luftzufuhr ab. Die Zelle wird mit Erdgasreformat betrieben, nicht umgesetztes Reformat wird direkt am äußeren Rand der Zelle nachverbrannt. Ein Hexis Stack besteht aus 60 Einzelzellen und liefert eine elektrische Leistung von 1 kW . [8, 43, 60]

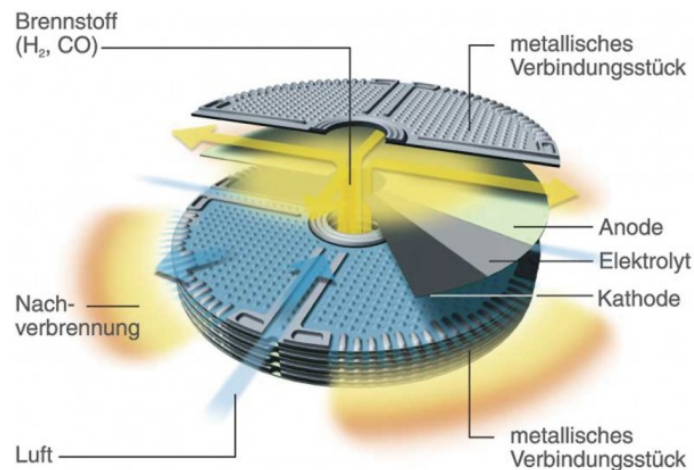


Abbildung 3.1.7: zylindrische, planare Zelle; Hexis [43]

Ebenfalls von der rechteckigen Geometrie abweichend fertigt der australische Hersteller

CFCL zylindrische, elektrolytgestützte, vollkeramische, flexible Zellen und Stacks. Die in Abbildung 3.1.8 dargestellten Zellen bestehen lediglich aus vier Komponenten: Der Dichtung der Luftseite aus Glaslot, der Zelle mit 10YSZ-Elektrolyt und aufgedruckter Gasverteilung, der Brenngasdichtung aus Glaslot und dem keramischen 10YSZ-Interkonnektor mit aufgedruckten Kontaktschichten.

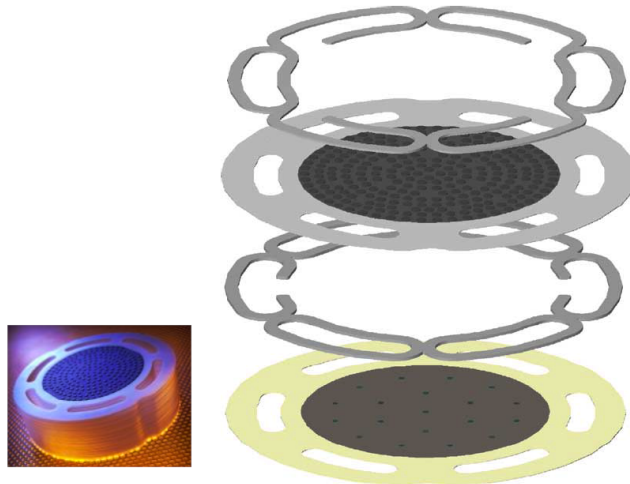


Abbildung 3.1.8: zylindrische, keramische Zelle; CFCL[23]

3.2 SOFC-Systeme

Weltweit entwickeln Hersteller von SOFC-Zellen und Forschungseinrichtungen seit 1998 Systeme, oftmals im Labormaßstab ausschließlich zur Systemdemonstration, in der Größenordnung von einigen Watt bis hin zu mehreren Kilowatt.[12, 103] Aufgrund der hohen Temperaturen ist die SOFC für sehr kleine Leistungsklassen unattraktiv, die Systeme erlauben keinen thermisch autarken Betrieb, weil die Reaktionswärme für die Aufheizung der eingesetzten Gase nicht ausreicht.

Seriennahe Systeme im Kilowattbereich wurden von u.a. Siemens Westinghouse, MHI und Bloom Energy entwickelt. Mit Erreichung der Serienreife sind Systeme im Megawattbereich denkbar. Aufgrund der hohen Anschaffungskosten sind SOFC-Systeme wenig etabliert, hier gilt es den Preis pro Kilowatt auf ca. 1500 Euro zu senken [37, 31], um diese Technologie für den Massenmarkt interessant und konkurrenzfähig zu anderen KWK-Systemen zu machen (vgl. Kapitel 9). Die zulässigen Marktpreise orientieren sich an den erzielbaren Erlösen für den produzierten Strom der z.B. an der Energiebörse Leipzig gehandelt wird, dies macht es neuen Technologien äußerst schwer sich gegen etablierte Kraftwerke durchzusetzen.

Gezielte Förderprogramme für Brennstoffzellenheizgeräte und großangelegte Feldtests beschleunigen den Markteintritt, seit 2012 werden auch in Deutschland Feldtests durchgeführt. Im japanischen Markt ist die Einführung von Brennstoffzellenheizgeräten durch gezielte Förderung weiter fortgeschritten. Aufgrund der Brennstoffflexibilität ist die SOFC die vielversprechendste Brennstoffzellentechnologie, obwohl die PEMFC weiter in der Entwicklung von Systemen und Fertigungsstrecken ist. Durch die bereits erfolgte Einführung in speziellen Märkten kann auch die Markteinführung in die Massenmärkte erleichtert werden

[105]. Der hohe elektrische Wirkungsgrad bei gleichzeitiger Erzeugung thermischer Energie prädestiniert die SOFC für KWK-Anlagen.

3.2.1 Systeme mit tubularen SOFC

Systeme mit tubularer SOFC existieren in der Leistungsklasse von $< 1 \text{ kW}$ bis 500 kW . Alle Systeme arbeiten mit einem vorgeschalteten Reformierungsschritt, üblicherweise wird hier die Dampfreformierung eingesetzt. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärme wird zum Teil durch eine Nachverbrennung, aber auch durch elektrische Öfen oder einen in den Reformier integrierten Wärmetauscher bereitgestellt.

Die ersten SOFC-Systeme für stationäre Anwendungen im kW-Bereich wurden von Siemens Westinghouse entwickelt und erfolgreich getestet. Beginnend im Jahr 1986 mit Kleinstanlagen, die lediglich $0,4 \text{ kW}$ elektrisch lieferten, wurden die Systeme in Zuge der Zellentwicklung schnell größer und erreichten 1992 bereits Leistungen von 20 kW . Als Brennstoffe wurden Wasserstoff und Kohlenmonoxid, aber auch Erdgas eingesetzt. Bereits 1997 erreichte Siemens die 100 kW -Marke, in diesen Systemen kam die in 3.1.1 beschriebene HPD-Zelle zum Einsatz. Das 100 kW -System bestand aus 1152 HPD-Zellen und wurde u.a. bei der RWE für 3700 Stunden betrieben [49]. Das 100 kW -SOFC-System bei der niederländischen Firma EDB/Elsam arbeitete bei Atmosphärendruck und erreichte einen elektrischen Wirkungsgrad von 46 %, zusätzlich wurden 70 kW Wärme ausgekoppelt, so das sich ein Gesamtwirkungsgrad von 76 % ergab [60], dieses System ist analog zu dem RWE SOFC-BHKW. Weitere CHP-100-Systeme arbeiteten in den USA und Italien. Die Systeme haben Abmaße von $8,6 \times 2,8 \times 3,6 \text{ m}$ und bestehen aus verschiedenen Modulen. Zu nennen sind hier die Entschwefelung für das eingesetzte Erdgas, das Schutzgassystem (Formiergas), der Dampferzeuger, der SOFC-Stromerzeuger, die Luftvorwärmung, der Rekuperator zur Abwärmerückgewinnung, der Luftverdichter sowie die Regelung und eine USV. Die Stadtwerke Hannover betrieben in 2003 ein 250 kW -Brennstoffzellenkraftwerk für 500 Stunden in Zusammenarbeit mit der E.ON AG auf dem Gelände des Kraftwerkes Herrenhausen, danach musste das System aufgrund eines Kathodenlufröhrendefektes abgeschaltet werden [26]. Diese seriennahen SOFC-Kraftwerk stellten Meilensteine für die Markteinführung der SOFC dar.

Zusätzlich zur atmosphärischen Betriebsweise können die Siemens-Systeme druckaufgeladen betrieben werden [18]. Eine Steigerung des Drucks führt bei der SOFC aufgrund des größeren Partialdruckes zu höheren Betriebsspannungen (vgl. 2.2.1), so kann bei gleicher Spannung mehr Strom produziert werden. Siemens baute zusätzlich Hybridanlagen mit Kraft-, Wärme- und Kältekopplung (KWKK) in Kanada und in Deutschland (Essen, RWE) in der 300 kW -Leistungsklasse [18]. Eine vollständige Übersicht über die Siemens-SOFC-Kraftwerke ist bei [49], [67] und [18] zu finden. Siemens stellte 2010 sämtliche Aktivitäten im Brennstoffzellenbereich ein, im europäischen Markt ist seitdem ausschließlich Wärtsilä mit Anlagen bis zu 50 kW , basierend auf Stacks von Topsoe Fuel Cells, vertreten. Im japanischen Markt gibt es weitere Aktivitäten zur stationären Stromerzeugung, diese sind nachfolgend beschrieben.

MHI entwickelte 1998 ein druckaufgeladenes Modul in Kooperation mit Electric Power Development Co, Ltd (J-Power) welches für 7000 Betriebsstunden eine Leistung von 21 kW lieferte. Im Jahr 2001 entwarf MHI ein Modul mit interner Reformierung im 10 kW -Maßstab und betrieb dieses 755 Stunden erfolgreich. Im Rahme eines Projektes der New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) entwickelte MHI ab 2004 ein stadtgasbetriebenes, kombiniertes SOFC-Mikrogasturbinen-System. Das System lieferte 211 kW bei einem Wirkungsgrad von 52 % und erreichte 2009 die 3000 Betriebs-

stunden [48]. Das nicht umgesetzte Brenngas wird in diesem System nachverbrannt und treibt die Turbine an, um zusätzlichen Strom zu erzeugen. Das mit 20 *bar(a)* betriebene SOFC-Modul liefert eine elektrische Leistung von 204 *kW* und die Turbine produziert zusätzliche 41 *kW* Strom. [58] Ein weiteres 250 *kW* SOFC-Mikrogasturbinen-System wurde bei Senju Metal Industry Co. (Japan) installiert und erreichte im Mai 2013 die 2000 Betriebsstunden [51]. Damit ist MHI derzeit Vorreiter in dieser Leistungsklasse.

Der zweite japanische Zellhersteller TOTO entwickelt seit 2006 Brennstoffzellenmodule im kleinen Leistungsbereich, welche auf mikrotubularen SOFC-Zellen basieren. Diese Module sind für Privathaushalte konzipiert, liefern ca. 700 *W* elektrische Leistung und produzieren zusätzlich heißes Wasser mit einer Temperatur von 75 °C. Das System wird mit Stadtgas betrieben, der erzielte elektrische Wirkungsgrad des 2010er Moduls beträgt 46 %. [56] Mit den Abmaßen 700 x 360 x 1400 *mm* sind die Module etwas größer als heutzutage übliche Gasthermen. Zusätzlich zu den mikrotubularen Systemen hat TOTO ein 10 *kW*-Modul zur stationären Stromerzeugung mit Stadtgas konzipiert. Die Aufwärmung der Kathodenluft erfolgt in diesem System durch die Nachverbrennung des nicht umgesetzten Brenngases. Das Modul erreichte eine elektrische Leistung von 6,5 *kW* mit einem Wirkungsgrad von 50 % und zeigte nach 1000 Betriebsstunden keine nennenswerte Degradation [54].

Der koreanische Hersteller LG Fuel Cell Systems plant druckaufgeladene Anlagen im MW-Bereich in Kopplung mit einer 100 *W* Kohlevergasungsfabrik. Diese Systeme basieren auf 250 *kW_{el}*-Modulen welche aus Stacks mit flachen Röhrenzellen, ähnlich den HPD-Zellen, aufgebaut sind und sollen einen elektrischen Wirkungsgrad von > 50 % erreichen. Das Large SOFC Projekt wurde 2008 gestartet und wird u.a. von der europäischen Kommission finanziert. [69]

3.2.2 Systeme mit planaren SOFC

Weltweit beschäftigen sich die Hersteller von planaren SOFC-Zellen, oftmals in Kooperation mit Forschungseinrichtungen und Anwendern, mit der Entwicklung von SOFC-Systemen. Die elektrische Leistung solcher Systeme bewegt sich von einigen hundert Watt bei mobilen Anwendungen, bis hin zu mehreren hundert Kilowatt bei stationären Anwendungen. Die Vielzahl der vorhandenen Systeme und Systemkonzepte lässt sich nicht vollständig darstellen, einen ersten Überblick über die Aktivitäten liefert die Literatur [65, 96, 11, 89, 69, 16] sowie die Internetauftritte der Zellhersteller. Nachfolgend werden ausschließlich deutsche Leuchtturmprojekte und Systeme mit elektrischen Leistungen > 10 *kW_{el}* vorgestellt.

CFCL (Australien) liefert mit BlueGen erste marktreife μ -KWK-Systeme, die mit Erdgas betrieben werden und einen elektrischen Wirkungsgrad von 60 % bei einer maximalen Leistung von 1,5 *kW* erreichen. Derartig hohe Wirkungsgrade werden mit keinem anderen System erreicht. Die Anschaffungskosten sind mit ca. 19000 Euro pro Modul noch sehr hoch (vgl. 9.3.3). Im Rahmen des europäischen SOFT-PACT Projektes, welches bis 2014 läuft, stellt CFCL in Kooperation mit E.ON, Ideal und HOMA 100 μ -KWK-Systeme in Deutschland und Großbritannien auf. Außerdem bestellte die EWE im April 2013 60 CFCL-Systeme. [16] Die nordrhein-westfälische Regierung subventioniert seit 2013 im Rahmen des KWK-Impulsprogrammes u. a. die Anschaffung eines Brennstoffzellenheizgerätes und beschleunigt so die Markteinführung. [17, 16]

In Deutschland befinden sich außerdem Brennstoffzellenheizgeräte im Feldtest, dabei handelt es sich um eine Zusammenarbeit der Gerätehersteller Vaillant, Hexis und Baxi Innotech mit den Energieversorgern E.ON, EWE, EnBW, MVV Energie und VNG Verbundnetz Gas im Callux-Projekt. Im Rahmen des vom Bundesministerium für Verkehr, Bau und

3 Stand der Technik

Stadtentwicklung geförderten Projektes wurden bis Dezember 2012 300 Brennstoffzellenheizgeräte, meist in Einfamilienhäusern, installiert. Bis 2014 wurden ca. 400 Brennstoffzellenheizgeräte aufgestellt. [15] Die Baxi Innotech Systeme setzen eine Niedertemperatur PEM-Brennstoffzellen ein, Brennstoffzellenheizgeräte von Vaillant und Hexis setzen auf den Einsatz einer SOFC. Alle Systeme arbeiten mit Erdgas und endothermer Reformierung zur Brenngasherstellung. Vaillant setzt im Callux Projekt Brennstoffzellenheizgeräte der 3. und 4. Generation ein, diese Geräte produzieren 1 kW Strom und gleichzeitig 2 kW Wärme. Hexis setzt im Callux Projekt das Galileo 1000 N System ein, welches 1 kW Strom und 1,8 kW Heizleistung bei einem elektrischen Nettowirkungsgrad von 35 % und einem Gesamtwirkungsgrad von 95 % generiert. [52] Der Callux Praxistest läuft bis Mitte 2016 und konnte bereits bis November 2013 Erfolge durch die Reduktion der Serviceeinsätze, die Erhöhung der Stacklebensdauer auf 16000 h und die Kostensenkung für Vorhaltung von Ersatzteilen um 90 % durch Einsatz der Callux Kommunikationsbox vorweisen. [15]

Kommerzielle Systeme in Modulbauweise mit einer elektrischen Leistung von 200 kW fertigt Bloom-Energy (USA). Der Bloom-Energy-Server ES-5700 basierend auf Stacks mit 1 kW elektrischer Leistung erreicht einen Wirkungsgrad von 51,6 %. Dieses System wurde u.a. bei Google, Coca-Cola, Walmart, eBay und der Bank of America installiert. Zusammen mit eBay wird seit 2013 durch Zusammenschaltung von 30 Energy-Servern ein 6 MW SOFC-System aufgebaut. [69] Bloom Energy plant zusammen mit der SoftBank die Installation eines 200 kW Energy-Servers in der japanischen Fukuoka Wasserstoffstadt, eine Modellstadt die mit 150 Einheiten die weltgrößte Installation von Brennstoffzellensystemen aufweist. [3] Außerdem investierte der größte deutsche Energiekonzern E.ON 91,5 Millionen Euro um die Einführung der Energy-Server in den europäischen Markt zu forcieren. [16]

Die finnische Firma Wärtsilä baut Brennstoffzellensysteme für die dezentrale Energieversorgung und den maritimen Einsatz. Alle Systeme basieren auf Stacks der Firma Topsoe Fuel Cells. Die WFC50 Systeme erreichen eine elektrische Leistung von 50 kW bei 47 % Wirkungsgrad. Das WFC20 System mit 20 kW elektrischer Leistung wird mit Deponiegas betrieben und erreicht ebenfalls einen Wirkungsgrad von 47 %. Dieses System wurde durch Einsatz eines modifizierten Reformers im Rahmen des METHAPU-Projektes an Board der Wallenius Wilhelmsen mit Methanol betrieben. [6] Im Januar 2013 übernahm die finnische Firma Convion das Wärtsilä Brennstoffzellenprogramm und entwickelt erdgasbetriebene Systeme mit 50 bis 300 kW elektrischer Leistung. [2]

3.2.3 Biogas-Systeme

Die SOFC mit vorgeschalteter Reformierung eignet sich sehr gut, um Biogas zu verstromen. Biogas besteht je nach eingesetztem Substrat zu 40 bis 80 % aus Methan und zu 60 bis 20 % aus Kohlendioxid, die meisten Biogase haben einen Methananteil zwischen 50 und 60 %. Somit könnte es direkt, ohne Zudosierung von Reformierungsmittel, dem Reformer zugeführt werden und durch eine Trockenreformierung in Brenngas umgewandelt werden. In der Praxis sollte dennoch Wasser zugegeben werden, um das O/C-Verhältnis zu erhöhen und die Rußabscheidung zu verhindern. Dieses Verfahren wird im Folgenden als kombinierte Trocken-Dampfreformierung (steam-dry-reforming; vgl. 2.4.2) bezeichnet. Alternativ kann dem Biogas Sauerstoff oder Luft zudosiert werden, um ein POX-Reformat zu generieren. Anschließend können diese Reformatgasgemische in der SOFC verstromt werden. Restmethangehalte sind dabei, aufgrund der internen Reformierung in der SOFC, unkritisch. Obwohl sich Biogas für den SOFC-Einsatz anbietet, sind industrielle Systeme, die mit Biogas betrieben werden, kaum vorhanden.

Die größten sowohl mit Erdgas als auch mit aufbereitetem Biogas betreibbaren SOFC-Systeme fertigt Bloom Energy (USA). Da diese Systeme das Biogas nicht direkt beziehen, sondern das Biogas vorab für die Einspeisung aufbereitet wurde, hat dieses Erdgasqualität und enthält kein CO_2 mehr. Die Bloom Energy Systeme sind somit keine Biogassysteme im eigentlichen Sinne, da sie kein Rohbiogas verstromen können.

Fuel Cell Technologies in Kanada stellte bereits 2004 ein 5 kW-System vor, welches einen elektrischen Wirkungsgrad von 46 % lieferte [95]. Auch dieses System arbeitet mit aufbereitetem Biogas, welches Erdgasqualität besitzt. Dieses System wurde ursprünglich für die Verstromung von Methanol konzipiert und basiert auf tubularen Siemens Westinghouse-Zellen. Die Brennstoffflexibilität der SOFC wird hier sehr deutlich, die Kanadier haben das System mit Erdgas, Methanol, Biogas und Propan betrieben [90].

Des Weiteren existiert ein 1 kW-System von Sulzer Hexis, welches in der Schweiz für 1 Jahr mit Rohbiogas betrieben wurde, dabei erreichte man einen Nettowirkungsgrad von lediglich 28 % [95]. Das IKTS in Dresden entwickelte im Rahmen eines EFRE Projektes zwei Biogassysteme mit vorgeschalteter partieller Oxidation und einem elektrischen Wirkungsgrad von 41,4 bis 44,3 % bei 1,3 kW_{el} elektrischer Leistung [40].

3 *Stand der Technik*

4 Aufgabenstellung

SOFC-Systeme, die Biogas verstromen, sind kaum bis gar nicht vorhanden und ihr Verhalten ist weitestgehend unerforscht. Der direkte Einsatz von unaufbereitetem Biogas, welches keine Erdgasqualität aufweist, ist bisher nur vom Fraunhofer IKTS in Dresden untersucht worden. In diesem System wurde eine Kombination aus POX und Trockenreformierung für die Brenngaserzeugung eingesetzt. Die erreichten Wirkungsgrade betragen bei Methankonzentrationen von 50 bis 70 Vol.-% zwischen 41,4 und 44,3 %.[40]

Im Rahmen des AiF-Projektes "Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle" soll durch den Einsatz einer neuartigen Kombination der Trocken- und Dampfreformierung in einem SOFC-System eine Wirkungsgradsteigerung erreicht und das Systemverhalten bei Methangehalten von 50 bis 70 Vol.-% getestet werden. Die Entwicklung der Reformereinheit oblag dabei dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT, Duisburg).

Die Arbeitspakete des CUTEC-Institutes innerhalb des Projektes sind gänzlich Bestandteil dieser Arbeit. Die Aufgabe dieser Arbeit besteht darin, das SOFC-Biogas-System aufzubauen, das Betriebsverhalten detailliert zu untersuchen, Leistungen und Wirkungsgrade zu ermitteln, Optimierungspotentiale auszuloten und die Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu BHKW-Anwendungen zu analysieren.

Zunächst müssen Fragestellungen zur Biogaszusammensetzung, möglichen Schadkomponenten für den Reformer und die SOFC und der Biogasaufreinigung, zum Schutz dieser Systemkomponenten, beantwortet werden. Biogas ist ein Fermentationsprodukt mit fluktuierender Zusammensetzung und veränderlichen Anteilen an Schadgasen. Die Festlegung der Betriebsbedingungen für das Gesamtsystem erfordert die genaue Kenntnis der auftretenden Bandbreite bezüglich der Biogaszusammensetzung. Dazu müssen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Welche Biogaszusammensetzung erzeugt die Biogasanlage einer Rübenwaschwasseraufbereitungsanlage?
- Wie ändert sich diese zeitlich und welche Extremwerte müssen für die Auslegung des Systems berücksichtigt werden?
- Welche Schadkomponenten und Konzentrationsbereiche treten auf und für welche Maximalwerte ist die Feinreinigung auszulegen, um einen sicheren Betrieb des Gesamtsystems zu gewährleisten?

Es werden zeitliche Konzentrationsverläufe und deren Schwankungsbreiten einer Biogasproduktionsanlage bestimmt, Schadkomponenten qualitativ und quantitativ analysiert und eine Feinreinigung unter Labor- und realen Bedingungen getestet. Des Weiteren ist die der SOFC im Betrieb mit Biogasreformat unter definierten Bedingungen zu untersuchen, um das Verhalten des SOFC-Biogas-Systemes abzuleiten und Betriebspunkte festzulegen. Dabei sind speziell die zu erreichenden Leistungen und Wirkungsgrade sowie das Degradationsverhalten von Interesse, daraus ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Wie hoch sind maximale Umsatzgrade und Stromausbeuten der SOFC in Abhängigkeit von der Reformatgas-Zusammensetzung?
- Wird im Langzeitbetrieb mit Biogasreformat eine erhöhte Degradation gemessen?

4 Aufgabenstellung

- Ist eine Rußbildung festzustellen und wie kann diese vermieden werden?

Nach Abschluss der Voruntersuchungen muß das SOFC-Biogas-System geplant, aufgebaut und betrieben werden. Beim Aufbau und im Betrieb des SOFC-Biogas-Systems ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Wie gestaltet sich ein SOFC-Gesamtsystem aus Biogasreinigung, Reformer, Brennstoffzelle und Nachverbrennung apparativ?
- Welche Auswirkungen hat eine variierende Biogaszusammensetzung auf den Betrieb?
- Wie ist das stationäre und dynamische Verhalten eines solchen Systems?
- Wie und mit welcher Sensorik und Aktorik erfolgt die Regelung, so dass das Gesamtsystem in Abhängigkeit von der Biogaszusammensetzung stets in einem optimalen Betriebspunkt betrieben wird?
- Lässt sich allein über die Regelung der Brennstoffzellenleistung bzw. des O/C-Verhältnisses und der Wasserzudosierung das System stabil betreiben?
- Welchen Einfluss hat der dauerhafte Betrieb mit Biogas auf die SOFC?

Ziel dieses Projektes und dieser Arbeit ist der Nachweis, dass die kombinierte Trocken/Dampf-Reformierung von Biogas mit der Verstromung des resultierenden Reformatgases in einer SOFC technisch realisierbar sind und das Gesamtsystem sicher und dauerhaft mit hohem Wirkungsgrad betrieben werden kann. Zusätzlich soll die Fragestellung nach der Wirtschaftlichkeit eines solchen Systemes anhand von Literaturdaten und experimentellen Ergebnissen beantwortet werden.

5 Biogas

Biogas bezeichnet ein brennbares Gasgemisch aus Methan und Kohlendioxid, welches meist durch anaerobe Vergärung von Biomasse hergestellt wird.

Bei der anaeroben Methangärung wird das Substrat durch Bakterien in einer sauerstofffreien Atmosphäre abgebaut. Derartige Prozesse laufen z.B. in Mooren, Hausmülldeponien und Güllegruben ab [50]. In Biogasanlagen werden diese Prozesse durch den gezielten Einsatz von anaeroben Bakterien und exakter Regelung der Temperatur, des pH-Wertes und des CSB-Gehaltes zur Herstellung von Biogas genutzt. Der Abbau des Substrates erfolgt in Serie durch unterschiedliche Bakterienstämme, er gliedert sich in vier Stufen, welche in Abbildung 5.0.1 dargestellt sind.

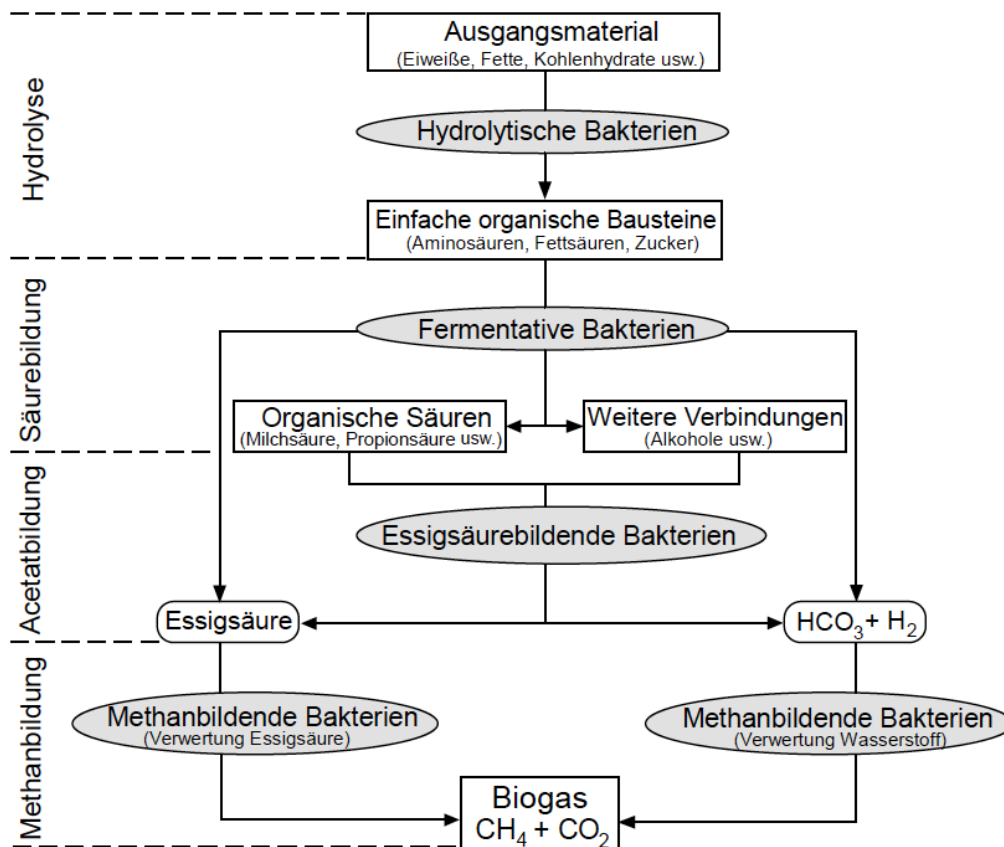


Abbildung 5.0.1: Anaerober Abbau organischer Substrate zu Biogas, Quelle: [50]

In der ersten Stufe, der Hydrolyse, werden polymere organische Verbindungen durch hydrolytische und fermentative Bakterien [50] in Mono- und Oligomere gespalten. Dabei bilden sich durch die Ausscheidungsprodukte der Bakterien, die Exoenzyme, aus Fetten Fettsäuren, aus Kohlenhydraten Mono- und Oligosaccharide und aus Proteinen Peptide bzw. Aminosäuren [99].

5 Biogas

Im zweiten und dritten Schritt, der Säure- und Acetatbildung, werden die Reaktionsprodukte der Hydrolysestufe in Vorläufersubstanzen von Biogas, wie Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt. Nebenprodukte dieser Reaktionen sind Ammoniumverbindungen, Schwefelwasserstoff, Alkohole und Thioalkohole, die sogenannten Mercaptane. Ist der Wasserstoffpartialdruck gering, bildet sich hauptsächlich Essigsäure, bei hohem Wasserstoffpartialdruck hingegen ist die Bildung von Propion-, Butter- und Milchsäure energetisch bevorzugt. [50] Die Hydrolyse ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Biogasbildung [94] und wird häufig zusammen mit der Säure- und Acetatbildung in speziellen Hydrolysefermentern durchgeführt. Aus der Essigsäure und dem Wasserstoff wird in der dritten Stufe, der Methanbildung, das Biogas gebildet. Dabei werden rund 70 % des Biogases durch das Spalten der Essigsäure in Kohlendioxid und Methan und etwa 30 % durch die Verbindung von Wasserstoff mit Kohlendioxid zu Methan und Wasser gebildet [66].

Abhängig von eingesetzten Substrat variiert die Methanausbeute der Biogasanlage, üblich sind Methangehalte von 50 bis 75 Vol.-% [33]. Eine Übersicht über die eingesetzten Substrate und deren Methanerträge liefert Abbildung 5.0.2.

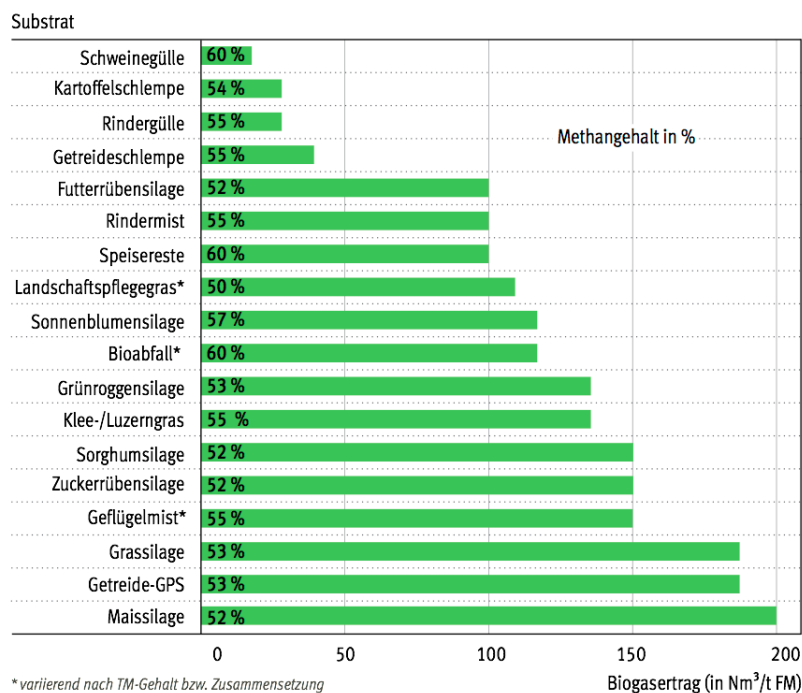


Abbildung 5.0.2: Methangehalte und Biogasertrag verschiedener Biogassubstrate, Quelle:[33]

Abbildung 5.0.2 zeigt, dass für übliche Substrate der Konzentrationsbereich der zu erwartenden Methankonzentrationen kleiner ist als von der FNR angegeben. Üblich sind Methangehalte von 50 bis 60 Vol.-%. Das am häufigsten eingesetzte Substrat, die Maissilage (Substratanteil 73 %; [104]), liefert eine durchschnittliche Methankonzentration von 52 Vol.-%.

5.1 Biogasanlage der Nordzucker AG

In der für das Projekt ausgewählten Biogasanlage der Nordzucker AG, Werk Uelzen, wird Zuckerrübenwaschwasser als Substrat eingesetzt. Die beim Verladen vorgereinigten Rüben werden zunächst auf dem Rübenhof zwischengelagert. Von dort gelangen die Rüben über ein Förderband in die Rübenwaschanlage. Dort werden sie in Trog- oder Quirlwäschen, Trommelwäschen oder auf Vibrationssieben gewaschen [77]. Bei allen gängigen Verfahren zur Rübenwäsche reiben die Rüben aneinander und werden durch Zugabe von Wasser gereinigt.

Durch die Wäsche treten Zuckerverluste von 0,05 bis 0,15 % auf [77], abhängig von dem Grad der Beschädigung der Rübe. Im Waschwasser befinden sich neben anorganischen Bestandteilen, wie dem mit den Rüben angelieferten Boden, ein deutlicher Anteil an organischen Komponenten, wie dem Rübenblatt, Rübenabrieb, Rübenschwänzen und Wurzelhaaren. Das gesamte Waschwasser wird deshalb über mechanische Siebvorrichtungen geleitet, um Rübenschwänze und große Bruchstücke abzuscheiden. Das übrige Waschwasser wird, zur Abscheidung der Erde, in Absetzteiche gepumpt, welche kaskadenartig miteinander verbunden sind (Abbildung 5.1.1). Der Erddickschlamm wird auf dem Auflandegelände deponiert, während man das geklärte Wasser wieder zum Waschen benutzt. Das mit dem Erdschlamm abgepumpte Transportwasser wird, da es eine hohe organische Fracht enthält, der Biogaserzeugung zugeführt.



Abbildung 5.1.1: Absetzteiche Rübenwaschwasser Nordzucker AG, Werk Uelzen, Quelle: Nordzucker AG

Die Biogasanlage der Nordzucker AG, Werk Uelzen (Abbildung 5.1.2) besteht aus zwei miteinander verbundenen Fermentern, dem Hydrolysetank (weiß) und dem eigentlichen Biogasermenter (grau). Ebenfalls in der Abbildung 5.1.2 zu sehen ist die Denitrifikationsstufe (flacher, runder Behälter vorn links im Bild). Während der Rübenkampagne von September bis Februar werden in dieser Biogasanlage 12000 bis 23000 m^3 Biogas am Tag produziert. Das Biogas wird in einem 1,5 MW-BHKW verstromt und zur Wärmeproduktion genutzt. Die Biogasanlage besitzt weder eine biologische noch eine Vorentschwefelung mit Eisen(III)-chlorid.

Bei der einmal täglich durchgeführten Qualitätskontrolle des Biogases wird vom Betreiber lediglich der Kohlendioxidgehalt gemessen, eine Bestimmung der Methan- und Schwefelkonzentration findet nicht statt. Die von der Nordzucker AG, Werk Uelzen zur Verfügung gestellten Werte enthalten somit eine berechnete Methankonzentration unter der Annahme, dass im Biogas konstant 5 Vol.-% Begleitgase wie Stickstoff, Restsauerstoff und

5 Biogas

Schwefelwasserstoff enthalten sind. Die Methankonzentration ergibt sich durch Subtraktion der Kohlendioxidkonzentration und der Begleitgase von 100 Vol.-%. Um die Qualität des Biogases besser beurteilen zu können, wurden seitens CUTEK umfangreiche Analysen durchgeführt.



Abbildung 5.1.2: Biogasanlage Nordzucker AG, Werk Uelzen, Quelle: Nordzucker AG

5.2 Online-Biogasmonitoring

Im Rahmen des von CUTEK koordinierten AiF-Projektes “Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle” [85] sollte das Biogas der Nordzucker AG, Werk Uelzen durch katalytische Reformierung in Brenngas umgewandelt und nachfolgend mit einer SOFC-Brennstoffzelle verstromt werden. Die von der Nordzucker AG zur Verfügung gestellten Tageswerte der Kohlendioxidkonzentration des Biogases waren für die Auslegung des Gesamtprozesses nicht ausreichend. Insbesondere die Auslegung der Reformierstufe, welche seitens des ZBT Duisburg erfolgte, ist die Kenntnis des $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses unerlässlich. Um das Verhalten des Gesamtsystems bei Konzentrationsänderungen zu simulieren und Betriebsführungsstrategien entwickeln zu können, mussten die auftretenden Konzentrationsschwankungen im Biogas hinsichtlich ihrer Schwankungsbreite und der Änderungsgeschwindigkeit ermittelt werden. Dazu wurde das in Uelzen erzeugte Biogas über die Zuckerrübenkampagnen 2009/2010 und 2010/2011 mittels Online-Analytik analysiert. Die Analyse des Biogases in der Kampagne 2011/2012 erfolgte ausschließlich während des Betriebes des SOFC-Biogas-Systemes.

Zusätzlich wurden Begleitgase, welche für den Reformier und die SOFC schädlich sind (vgl. Kapitel 2.5), identifiziert und quantifiziert, um eine Gasfeinreinigung auslegen zu können. Um die zu entfernenden Schadstoffe zu identifizieren (vgl. Kapitel 2.5), wurden in beiden Kampagnen zusätzlich Biogasproben entnommen und auf eine Vielzahl möglicher Komponenten untersucht.

5.2.1 Aufbau und Funktionsweise der Online-Analytik

Das Online-Monitoring wurde mit Analysatoren der Fa. ExTox Gasmess-Systeme GmbH durchgeführt. Methan und Kohlendioxid werden mit Infrarot-Sensoren (Messbereich 0 – 100 Vol.-%) und Schwefelwasserstoff mit elektrochemischen Sensoren (Messbereich 0 – 3000 *ppmv* und 0 – 100 *ppmv*) analysiert. Die Infrarot-Sensoren sind, bedingt durch das Messprinzip, druck- und temperaturempfindlich. Aus diesem Grund wurde das Analysensystem mit Drucksensoren erweitert und der Druck in der Biogasleitung sowie vor den Sensoren aufgezeichnet. Die Druckaufzeichnung ermöglicht eine nachträgliche Korrektur der Messwerte. Auf eine Temperaturkompensation wurde verzichtet, da den Analysatoren ein Messgaskühler vorgeschaltet ist und somit eine gleichbleibende Gastemperatur gewährleistet wird.

In Abbildung 5.2.1 ist das RI-Fließbild der eingesetzten Online-Analytik, die für den Einsatz an der Biogasanlage komplett umgebaut wurde, dargestellt. Das gekühlte und entfeuchtete Biogas passiert den Drucksensor PIR1 und wird dann durch die Messgaspumpe P1 zur Rohgasanalyse durch den Methansensor (AIR2), den Kohlendioxidsensor (AIR3) und den 3000 *ppmv*- Schwefelwasserstoffsensoren (AIR4) geleitet. Der die Analysatoren versorgende Biogas-Volumenstrom kann über das Nadelventil V1 in der Saugleitung der Messgaspumpe und den Durchflussmesser (FI3) auf die erforderlichen 30 l_N/h eingestellt werden. Für die Spüllzyklen ist ein Spülluft-Anschluss vorhanden. Durch den elektronisch angesteuerten Drei-Wege-Hahn (H2) erfolgt die automatische Umschaltung zwischen Messgas und Spülluft. Zusätzlich wurden Hähne für die Entnahme von Roh- und Reingasproben (H3 bzw. H5) sowie den Anschluss eines Kalibriergases (H1) installiert.

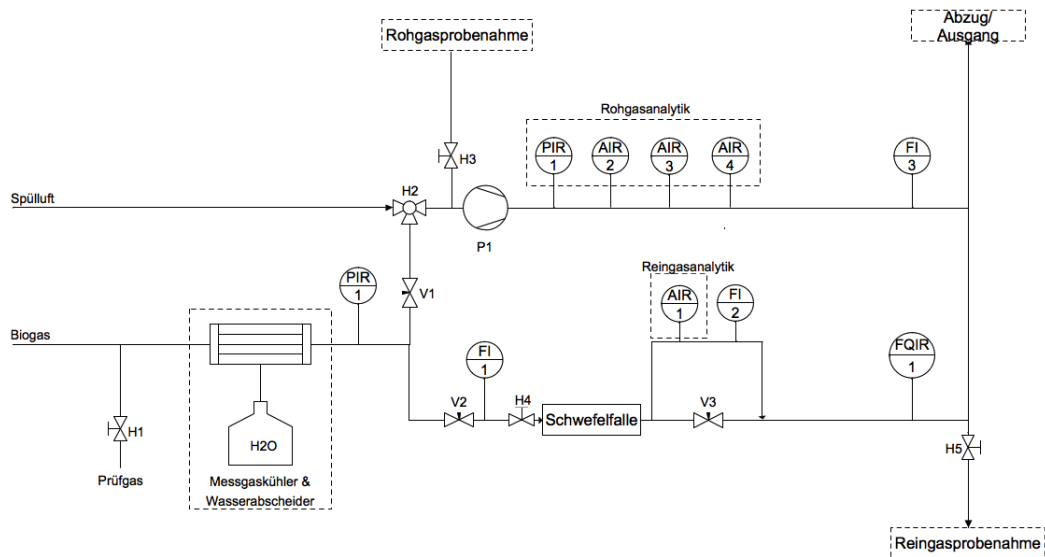


Abbildung 5.2.1: RI-Fließbild der modifizierten Biogasanalytik mit installierter Schwefelfalle

In der Messkampagne 2010/2011 wurde ein zweiter Gasweg zum Test der Schwefelfalle installiert. Die Schwefelfalle dient der Entfernung von katalysatorschädlichen Schwefelkomponenten aus dem Biogas und wurde nach Abschluss der Begasungsversuche im Labor (vgl. Kapitel 5.3.2) unter realen Bedingungen, wie sie auch im späteren Betrieb des SOFC-Biogas-Systemes vorliegen, an der Biogasanlage getestet und Durchbruchkurven

aufgenommen (vgl. Kapitel 5.3.3). Das Biogas wird dazu nach Eintritt in die Analytik aufgeteilt: Ein Teil durchströmt die Online-Sensoren für CH_4 (AIR2), CO_2 (AIR3) und H_2S (AIR4) zur Bestimmung der Rohgaskonzentrationen. Der andere Teil passiert einen Durchflussmesser (FI1) mit vorgeschaltetem Nadelventil (V2) zur VolumenstromEinstellung und strömt dann durch die Schwefelfalle. Im Anschluss erfolgt die Analyse der H_2S -Reingaskonzentration mit dem 100 *ppmv*-Sensor (AIR1) und eine erneute Durchflussmessung (FI2). Das Reingas strömt dann durch eine Gasuhr (FQIR1) in den Abzug. Die Gasuhr dient zur Ermittlung des insgesamt über die Schwefelfalle geleiteten Gasvolumenstroms und der späteren Beladungsberechnung der Schwefelfalle. Zur Probenahme des Reingases ist ein weiterer Anschluss (H5) vorgesehen. Da der erforderliche Begasungsvolumenstrom für die Schwefelfalle (ca. $300 \text{ l}_\text{N}/\text{h}$) größer ist, als der Solldurchfluss für den H_2S -Sensor (ca. $30 \text{ l}_\text{N}/\text{h}$), wird über eine Bypassleitung mit einem Nadelventil (V3) nur ein Teilstrom des Reingasstroms auf den H_2S -Sensor aufgegeben.

Während der Messung durchläuft die Analytik drei Zyklen: eine Luftspülung zur Entfernung von Blindwerten, die Spülung mit Messgas (Biogas), zur Kompensation des Einlaufverhaltens der Sensoren und die quantitative Messung im 5 Sekunden Abstand. Jeder Zyklus dauert fünf Minuten, nach jeweils 15 Minuten liegen auswertbare Messwerte für einen Zeitraum von 5 Minuten vor.

5.2.2 Druckkompensation und Kalibrierung

Aufgrund von Auffälligkeiten der Messwerte bei Druckschwankungen auf der Analysenleitung in der Messkampagne 2009/2010 wurden vor dem Einsatz in der Messkampagne 2010/2011 Untersuchungen zum Verhalten der Analysatoren bei Druckschwankungen durchgeführt. Die Voruntersuchungen erfolgten mit einem Prüfgas (70,2 Vol.-% Methan, 25,1 Vol.-% Kohlendioxid, 90 *ppmv* Schwefelwasserstoff, Rest Stickstoff). Durch Androsselung der Abgasleitung konnten unterschiedliche Druckniveaus eingestellt und der Einfluss auf den Messwert untersucht werden. Die Abhängigkeit der Messwerte vom Messgasdruck sind in Abbildung 5.2.2 dargestellt.

Der Methansensor zeigte bei einer Abweichung vom Justierdruck von 10 *mbar* einen Fehler in der Methan-Konzentrationsmessung von ca. 0,7 Vol.-%. Für Kohlendioxid war der Druckeinfluss deutlich geringer ($\Delta x_{\text{CH}_4} < 0,1$ Vol.-% bei $\Delta p = 10 \text{ mbar}$), so dass hier keine Druckkompensation vorgenommen wurde. Der Justierdruck der Vorversuche lag bei 974 *mbar*. Es wurden immer konstant $30 \text{ l}_\text{N}/\text{h}$ Prüfgas in die Analytik geleitet, um den laut Spezifikation minimalen Volumenstrom der Analysatoren nicht zu unterschreiten. Liegt ein Messgasdruck, der dem Justierdruck entspricht, vor den Sensoren (PIR2) an, werden für Methan 70,2 Vol.-% und für Kohlendioxid 25,0 Vol.-% gemessen und damit erwartungsgemäß die im Prüfgas vorliegenden Werte ermittelt. Ist der Messgasdruck geringer als der Justierdruck werden zu niedrige Methankonzentrationen gemessen. Bei 956 *mbar* beträgt der Messwert lediglich 68,6 Vol.-% statt der im Prüfgas vorliegenden 70,2 Vol.-%.

Korrigiert man den Messwert nach Formel 5.2.1, ergibt sich ein Messwert von 70,3 Vol.-% und somit eine gute Übereinstimmung mit dem Sollwert. Die so korrigierten Werte weisen einen Fehler von $\leq 0,5 \%$ auf.

$$x_{\text{CH}_4} = x_{\text{CH}_4, \text{Messwert}} \cdot \frac{p_{\text{Justierung}}}{p_{\text{Messwert}}} \quad (5.2.1)$$

Die Justierung der Online-Analytik wurde in regelmäßigen Abständen vor Ort in Uelzen überprüft. Dabei wurden die Analysatoren mit dem Prüfgas (70,2 Vol.-% Methan, 25,1 Vol.-% Kohlendioxid, 90 *ppmv* Schwefelwasserstoff, Rest Stickstoff) beaufschlagt und

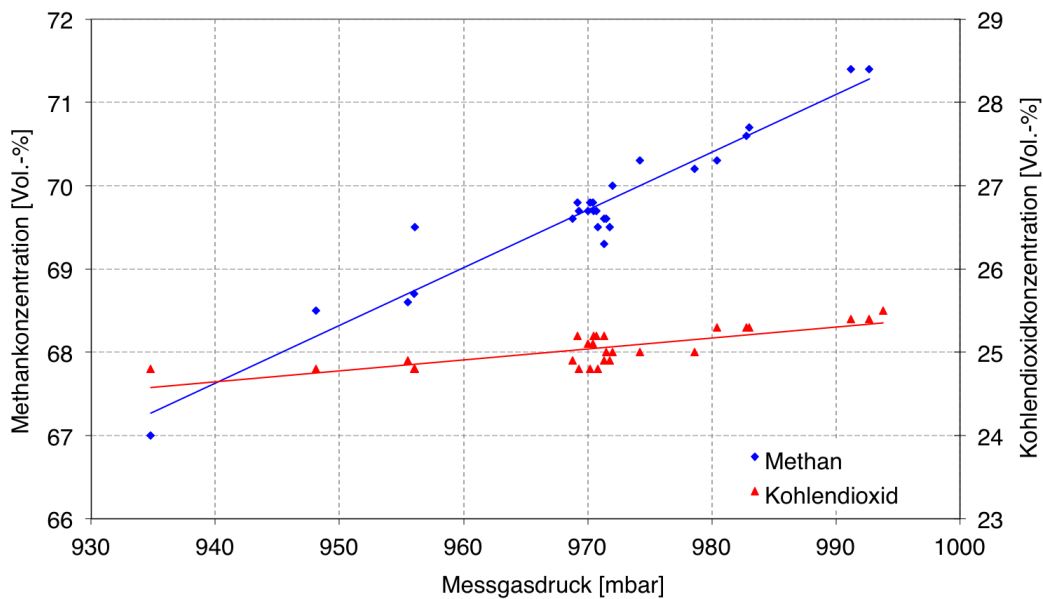


Abbildung 5.2.2: Druckeinfluss auf den Methan- und Kohlendioxidmesswert der ExTox Online-Analytik

über eine Anpassung des Verstärkungsfaktors das Messsignal nachjustiert. Der Verstärkungsfaktor verschiebt die intern hinterlegte Kalibriergerade und passt so den Messwert auf den Sollwert des Prüfgases für die jeweilige Komponente an. Im Messzeitraum wurden die in Tabelle 5.2.1 dargestellten Verstärkungsfaktoren eingestellt.

Datum	Justierdruck [mbar]	Verstärkungsfaktoren CH ₄ / CO ₂ / H ₂ S
18.10.2010	1064	0,930 / 0,887 / 1,170
02.11.2010	1056	0,952 / 0,887 / 1,183
16.12.2010	1150	0,820 / 0,838 / 0,848
18.01.2011	1079	0,935 / 0,814 / 1,08
03.02.2011	1071	0,938 / 0,912 / 1,241
15.02.2011	1059	0,965 / 1,060 / 1,384
22.02.2011	1058	0,965 / 1,060 / 1,384
15.03.2011	1088	0,938 / 0,818 / 1,15

Tabelle 5.2.1: Verstärkungsfaktoren der Online-Analytik im Kampagnenverlauf

Am 09.11.2010 musste die Biogasanalytik, aufgrund einer vereisten Biogasrohrleitung zum Kesselhaus, abgeschaltet werden. Dabei 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 das feuchte Biogas zu einem Wassereintritt in die Sensoren. Bei der Justierung am 16.12.2010 musste deshalb die Verstärkung deutlich geringer eingestellt werden. Am 18.01.2011 war das Wasser durch die kontinuierliche Begasung weitestgehend aus dem System ausgetragen und es konnte wieder der alte Verstärkungsfaktor verwendet werden. Um einen erneuten Wassereintritt in die Sensoren zu verhindern, wurde zusätzlich ein Polzeifilter vor den Sensoren installiert. Dieser Filter

sperrt bei Wassereintritt durch eine semipermeable Polymermembran den Gasfluss zu den Sensoren ab.

5.2.3 Ergebnisse des Biogasmonitorings

5.2.3.1 Kampagne 2009/2010

Die Aufstellung der Biogasanalytik im Kesselhaus der Nordzucker AG, Werk Uelzen erfolgte im November 2009. Aufgrund technischer Schwierigkeiten mit der Messwerterfassung liegen lediglich Daten vom 11.12.2009 - 14.01.2010 vor. Der die Biogasanalytik versorgende Gasstrang wurde am 14.01.2010 abgeschaltet obwohl weiterhin Biogas produziert wurde. Für nachfolgende Kampagnen wurde deshalb ein neuer Aufstellungsort, direkt vor dem BHKW vereinbart.

In Tabelle 5.2.2 sind die Tagesmittelwerte der kontinuierlich bestimmten Gaskonzentrationen für den Zeitraum vom 11.12.2009 bis 14.01.2010 zusammengefasst und den von der Nordzucker AG ermittelten Werten gegenübergestellt. Die Werte der Nordzucker sind lediglich Stichproben, sie werden einmal täglich ermittelt. Die Methankonzentration wurde von der Nordzucker anhand des Kohlendioxidmesswertes und unter der Annahme, dass das Biogas einen Begleitgasanteil von konstant 5 Vol.-% aufweist, berechnet. Schwefelwasserstoff wird seitens der Nordzucker an dieser Biogasanlage nicht gemessen. Die vom CUTEC ermittelten Werte wurden der Nordzucker für die Auslegung einer Entschwefelungsanlage zur Verfügung gestellt, da selbst Schwefelwasserstoffkonzentrationen unterhalb von 100 *ppmv*, in Verbindung mit Wasser, zu erheblichen Schäden an den im Kesselhaus eingesetzten Wärmetauschern führen.

	CH ₄ [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	H ₂ S <i>ppmv</i>
CUTEC	62-73	27-38	5-30
Nordzucker	57-68	28-36	nicht analysiert

Tabelle 5.2.2: Vergleich der Tagesmittelwerte des CUTEC-Institut mit den Analysendaten der Nordzucker AG

Die vom CUTEC ermittelten Kohlendioxidkonzentrationen decken sich weitestgehend mit den Tagesdaten der Nordzucker. Die Methankonzentration hingegen weicht vom berechneten Methananteil ab. Hier zeigt sich, dass die Annahme von 5 Vol.-% Begleitgas nur ein Näherungswert ist. Die ermittelte Gaszusammensetzung entspricht den Erwartungswerten für das eingesetzte Substrat. Das Biogas ist mit einem Methangehalt von durchschnittlich 67 Vol.-% verhältnismäßig heizwertreich. Die H₂S-Werte liegen deutlich unterhalb 100 *ppmv* und stellen somit keine übermäßig hohen Anforderungen an die auszulegende Entschwefelung.

5.2.3.2 Kampagne 2010/2011

Die Installation der Analytik im Nordzucker-Werk Uelzen für die Messkampagne 2010/2011 erfolgte direkt zu Kampagnenbeginn am 29.09.2010. Vor der Inbetriebnahme der Analytik wurde durch Verdünnungsmessungen eine Schwefelwasserstoffkonzentration von ca. 4500 *ppmv* ermittelt. Der Schwefelwasserstoffsensor besitzt einen Messbereich von 0 – 3000 *ppmv*, höhere Konzentrationen würden den Elektrolyten absättigen und dadurch eine irreversible Schädigung des Sensors nach sich ziehen. Aus diesem Grund wurde die

Analytik erst am 18.10.2010, nach erneuter Verdünnungsmessung, mit Biogas in Betrieb genommen.

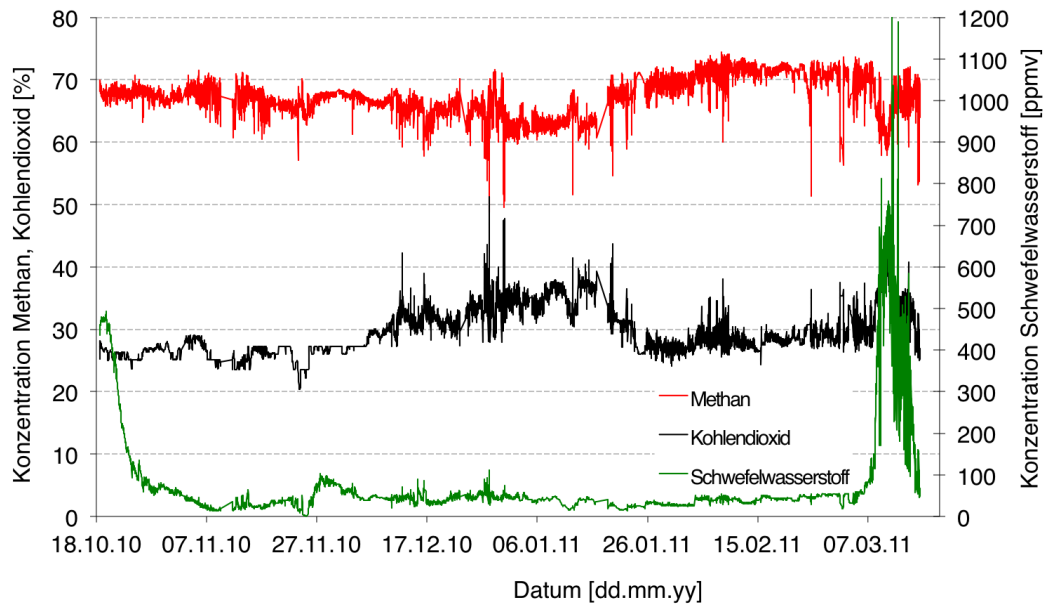


Abbildung 5.2.3: Biogaszusammensetzung Nordzucker AG, Werk Uelzen, Kampagne 2010/2011

Die Konzentrationsverläufe für Kohlendioxid, Methan und Schwefelwasserstoff über die gesamte Kampagnendauer sind in Abbildung 5.2.3 dargestellt. Im dargestellten Messzeitraum vom 18.10.2010 bis 16.03.2011 bewegt sich die Methankonzentration zwischen 60 und 73 Vol.-%, sie entspricht damit dem im Dezember 2009 bis Januar 2011 ermittelten Konzentrationsbereich. Geringere Methankonzentrationen traten lediglich als kurzzeitige Ausreißer, meist in Kombination mit einem gegenläufigen Anstieg in der Kohlendioxidkonzentration, auf. Diese Tendenz ist über weite Bereiche des Messzeitraums erkennbar.

Nach Ende der Rübenkampagne steht üblicherweise für weitere zwei Monate Biogas zur Verfügung, lediglich der Biogasstrang zur Fackel, welcher die Online-Analytik versorgte, wurde abgeschaltet. Um die Messungen fortführen zu können, wurde die Online-Analytik versetzt und die Biogasantnahmestelle direkt vor das BHKW verlegt. Es zeigt sich, dass die Methankonzentration, nach Kampagnenende, vom 16.01.2011 bis zum 05.03.2011 etwas höhere Konzentrationen aufwies als im Kampagnenverlauf. Erst zum Ende der Biogasproduktion, erkennbar am starken Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration, gab es einen erneuten Einbruch der Methankonzentration auf 60 Vol.-%.

Entscheidend für den späteren Systembetrieb sind die Konzentrationsschwankungen im Tagesverlauf. In Abbildung 5.2.4 sind drei exemplarische Tagesverläufe für Methan dargestellt. Am 03.11.2010 zeigten sich zunehmende Schwankungen im Tagesverlauf, die Methankonzentration bewegte sich hier zwischen 66 und 71 Vol.-%, wobei die Konzentrationsunterschiede der fünfminütigen Messintervalle ab 14:30 Uhr zunehmen. Typische Verläufe für Biogasanlagen weisen eine geringe Schwankungsbreite im Tagesverlauf auf. Dies wird sehr gut durch den Konzentrationsverlauf vom 02.12.2010 repräsentiert. Die Methankonzentration bewegt sich für 24 Stunden zwischen 66,5 und 68 Vol.-% und zeigt im Tagesverlauf eine leicht sinkende Tendenz.

5 Biogas

Sehr auffällig, aber für die Biogasanlage der Nordzucker AG üblich, ist der Verlauf vom 03.03.2011. Hier bewegt sich die Methankonzentration bis 11 Uhr zwischen 69,7 und 72 Vol.-% und bricht dann schlagartig auf 65,7 Vol.-% ein, um anschließend langsam auf 67,6 Vol.-% anzusteigen.

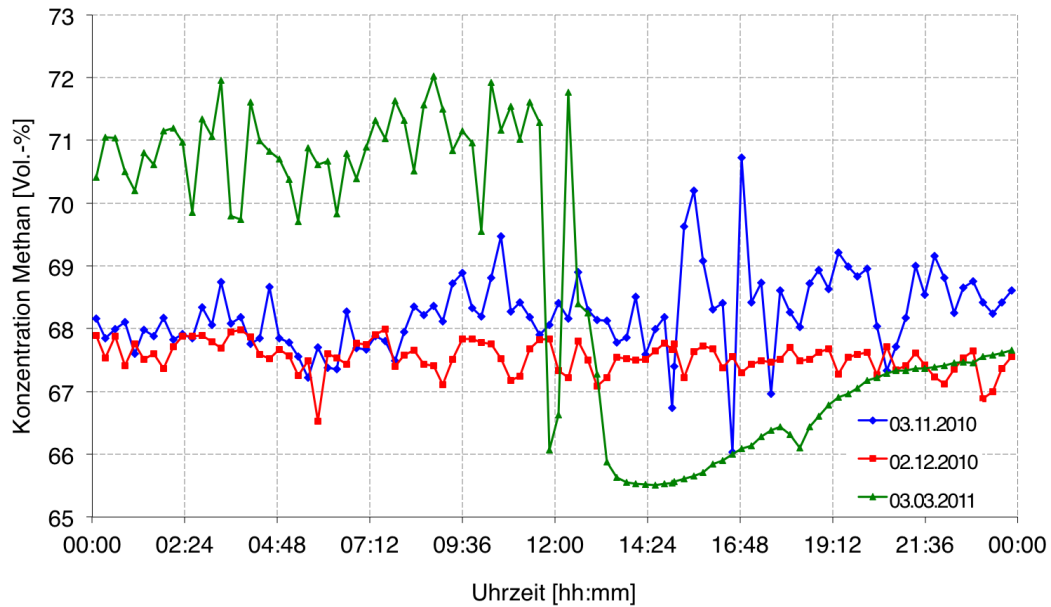


Abbildung 5.2.4: Exemplarische Konzentrationsverläufe für Methan Kampagne 2010/2011

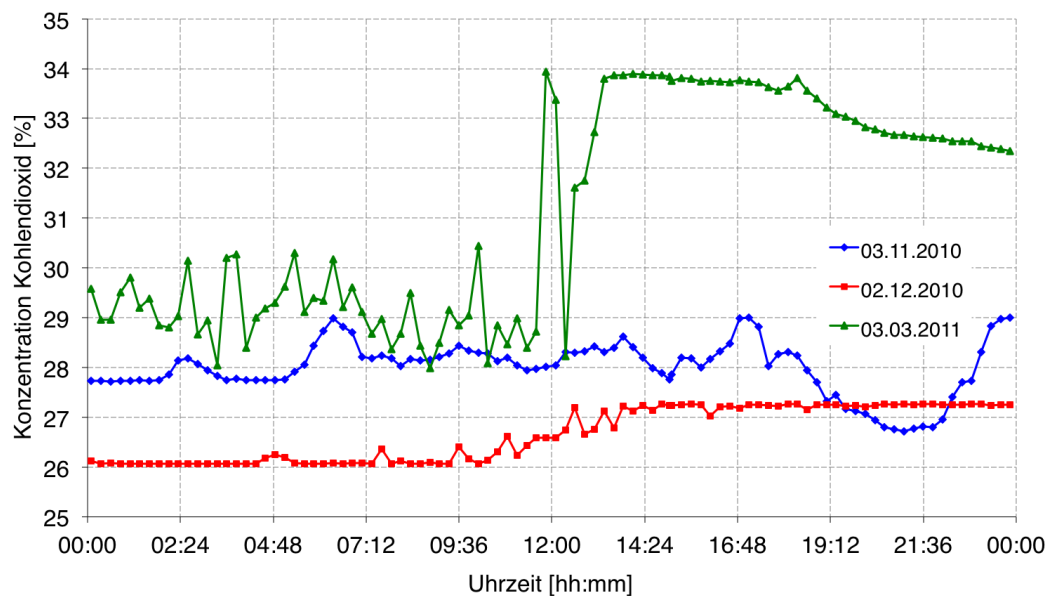


Abbildung 5.2.5: Exemplarische Konzentrationsverläufe für Kohlendioxid Kampagne 2010/2011

Betrachtet man den dazugehörigen Kohlendioxidverlauf in Abbildung 5.2.5, findet man zum Zeitpunkt des Methankonzentrationseinbruches einen sprunghaften Anstieg der Kohlendioxidkonzentration, welche im weiteren Tagesverlauf moderat sinkt. Diese Verläufe ergeben sich durch die Verschaltung des Hydrolysetanks mit dem Biogasfermenter der Biogasanlage. Nach Aussage von Nordzucker lösen sich im Hydrolysetank in unregelmäßigen Abständen Gasblasen, die in den Fermenter eingetragen werden, wodurch die Methankonzentration absinkt und gleichzeitig der Kohlendioxidgehalt ansteigt. Das SOFC-Biogas-System muss so konzipiert sein, dass es derartige, plötzlich auftretende Konzentrationsschwankungen durch eine geeignete Regelung kompensiert. Summiert man die Methan- und Kohlendioxidgehalte auf, ergeben sich Restgasgehalte zwischen 1,6 und 6,8 Vol.-%. Um zu analysieren, welche Gase außer Kohlendioxid und Methan im Biogas vorhanden sind, wurden bei der Überprüfung der Online-Analytik Gasproben in Gasbeuteln gezogen. Diese Gasproben wurden in einem Varian Micro-GC mit einer Molsieb-5Å- und einer Pora-Plot-Q-Säule analysiert. Diese Säulen ermöglichen die Analyse von H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 sowie Kohlenwasserstoffen bis C_4 . In der Probe vom 30.11.2010 wurden neben den Majorcomponenten CH_4 und CO_2 1,3 Vol.-% Stickstoff und 2,8 Vol.-% Sauerstoff gefunden. Der Restgasgehalt, der sich am 30.11.2010 aus der Differenzbildung der Online-Analytik ($100 - \sum xCH_4 + xCO_2 + xH_2S$) ergibt, lag zum Zeitpunkt der Probenahme bei 4,7 Vol.-% und stimmt somit mit der mittels GC ermittelten Konzentration (4,1 Vol.-%) weitestgehend überein. Wie eingangs erwähnt, wird bei der Nordzucker AG einmal täglich der Kohlendioxidgehalt des Biogases bestimmt. In Abbildung 5.2.6 sind die von Nordzucker bestimmten Werte im Vergleich zu den von CUTEC bestimmten Messwerten aufgetragen. Es wird deutlich, dass auch die von Nordzucker ermittelten Werte deutlichen Schwankungen unterliegen.

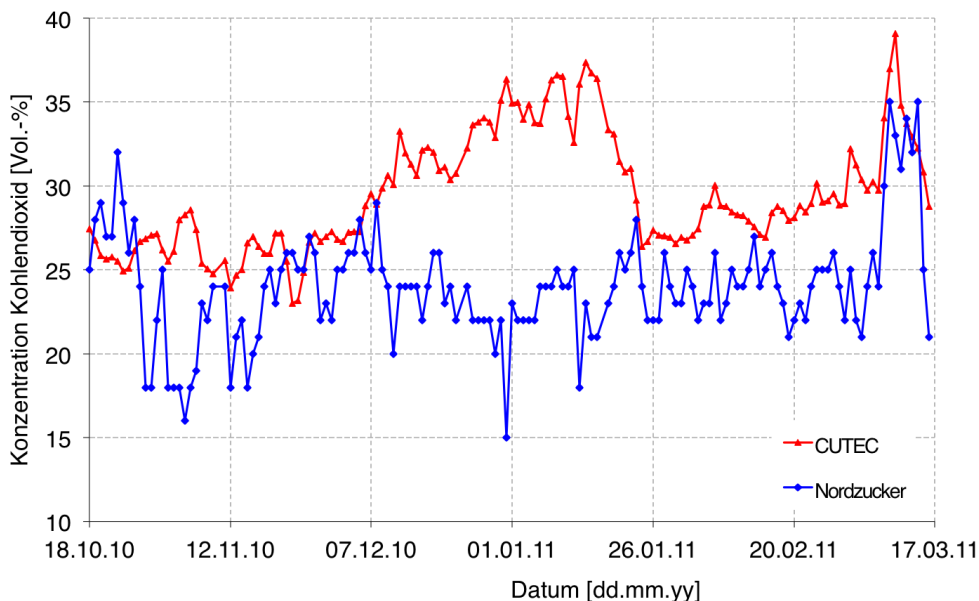


Abbildung 5.2.6: Vergleich der Kohlendioxidkonzentration CUTEC Messung mit Nordzuckerdaten

Insgesamt sind die gemessenen Werte wenig vergleichbar, die Unterschiede zwischen den Messungen betragen dabei bis zu 15 Vol.-%. Da es sich bei den Nordzucker-Messungen um punktuell aufgenommene Werte handelt, wäre es notwendig, Messwerte zu vergleichen, die zum gleichen Zeitpunkt, an derselben Probenahmestelle ermittelt wurden. Die Dokumen-

tation der Kohlendioxidkonzentration fand jedoch ohne Protokollierung der Uhrzeit statt, entsprechend konnten die Messwerte nicht weiter abgeglichen werden. Außerdem war eine Verlegung der Online-Analytik an die Probenahmestelle der Nordzucker nicht möglich. Die genaue Kenntnis des $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnisses ist zur Auslegung des Reformermodules und für die Steuerung des SOFC-Biogas-Systems unerlässlich. Der Reformier wird mit konstantem O/C_{Ref} , ein vom ZBT eingeführter Parameter zur Beurteilung der Kohlenstoffabscheidung, der in Formel 5.2.2 dargestellt ist, betrieben. Sinkt das $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis, ist mehr CO_2 im Biogas vorhanden und es muss weniger Wasser zudosiert werden, steigt das $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis, sinkt der CO_2 -Gehalt und es wird mehr Wasser benötigt.

$$O/C_{Ref} = \frac{\sum n_{\text{Reformierungsmittel}}}{n_{\text{Kohlenwasserstoff}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CH}_4}} \quad (5.2.2)$$

Das in Abbildung 5.2.7 dargestellte $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis bewegt sich durchgängig zwischen 1,5 und 3, Werte kleiner als 1,5 traten nur als kurzzeitige Ausreißer auf und sind für die Auslegung des Systems unerheblich. Zu Kampagnenbeginn wurden Werte von 2,2 – 3 bestimmt, ab dem 06.12.2010 sinkt das Verhältnis auf Werte zwischen 1,6 und 2,1, um nach Ende der Rübenkampagne wieder auf Werte zwischen 2 und 2,9 zu steigen. Erst zum Ende der Biogasproduktion fällt das Verhältnis wieder auf Werte unter 2. Für den Systembetrieb an der Biogasanlage der Nordzucker sind der Dezember 2011 und der Januar 2012 vorgesehen. Da ähnliche Biogaszusammensetzungen im Kampagnenverlauf zu erwarten sind, kann die Wassermenge für einen stabilen Reformierbetrieb vorab bestimmt werden.

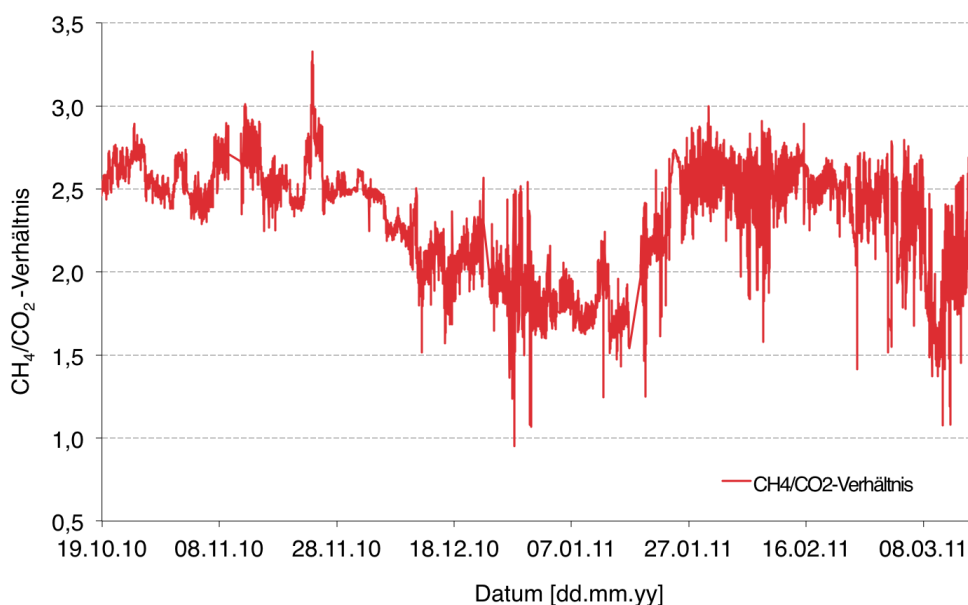


Abbildung 5.2.7: $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis

5.2.3.3 Kampagne 2011/2012

Die Biogasanalytik wurde für den Einsatz in Verbindung mit dem Gesamtsystem nochmals umgebaut und um zwei in Reihe geschaltete Schwefelfallen und einen zusätzlichen Messgaskühler erweitert. Die Online-Analytik wurde zwei Wochen mit trockener Luft ge-

spült um eine noch vorhandene Restfeuchte zu entfernen. Anschließend wurden die Sensoren auf Langzeitstabilität überprüft und mit Referenz-Sensoren verglichen, dabei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Referenzsensoren. Bei der Nordzucker in Uelzen wurde die Online-Analytik erneut mit Prüfgas justiert. Das Spannungssignal des Methansensors wurde zusätzlich vom Steuerungssystem aufgezeichnet und eine Anzeige in die Bedienoberfläche implementiert. Außerdem wurde ein Bypass der Schwefelfalle installiert, um während des Betriebes des SOFC-Biogas-Systemes Rein- und Rohbiogas messen zu können. Zur Detektion eines Durchbruchs der ersten Schwefelfalle wurde hinter dieser ein weiterer Bypass installiert (Abbildung 5.2.1). Die Schwefelfallen hatten die gleiche Kapazität wie die in Kampagne 2010/2011 erfolgreich getesteten. Die Reihenschaltung gewährte eine zusätzliche Sicherheit vor Durchbrüchen bei sprunghaften Schwefelwasserstoff-Konzentrationsanstiegen.

In der Kampagne 2011/2012 wurde die Biogasanalytik am 14.12.2011, zeitgleich mit dem Systemaufbau, aufgestellt und in Betrieb genommen. Während des Versuchsbetriebes wurde Schwefelwasserstoff nur im Reingas gemessen, außerhalb des Systembetriebes wurde die Schwefelfalle nicht durchspült und nur Rohgas gemessen. Der sprunghafte Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration nach Ende der Rübenverarbeitung war auch in dieser Kampagne zu beobachten.

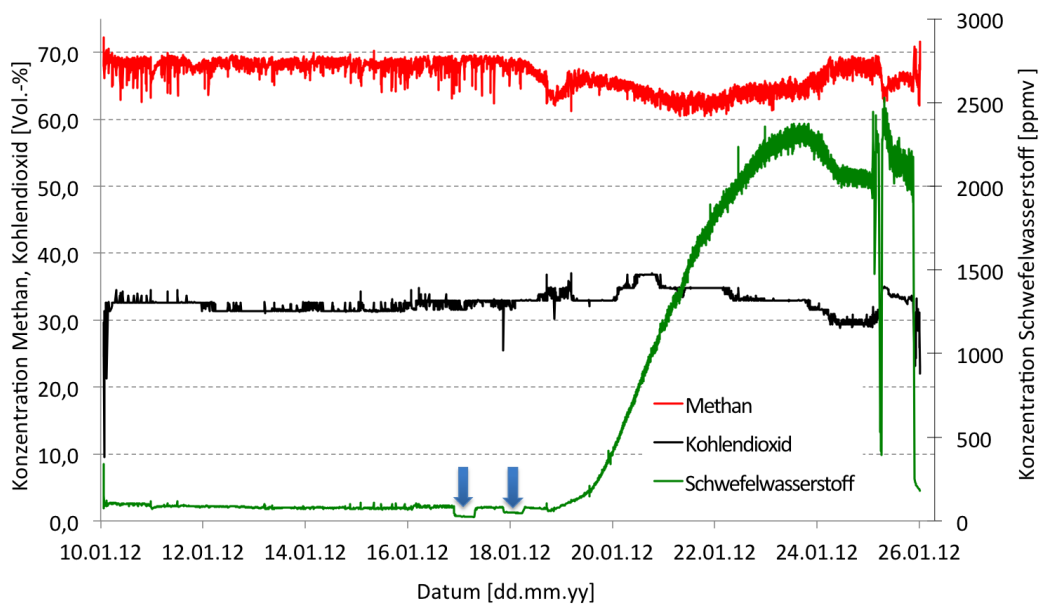


Abbildung 5.2.8: Biogaszusammensetzung der Nordzucker AG, Werk Uelzen, Kampagne 2011/2012

Der Biogasverlauf des Messzeitraumes 10.01.2012 bis 26.01.2012 ist in Abbildung 5.2.8 dargestellt. Die Methankonzentration bewegt sich zwischen 60 und 71 Vol.-%, bis zum 18.01.2012 wurden durchgängig Konzentrationen von 65 bis 71 Vol.-% gemessen. Nach Ende der Rübenkampagne am 18.01.2012 sank der Methangehalt deutlich ab auf Werte zwischen 65 und 60 Vol.-%, gleichzeitig stieg die Schwefelwasserstoffkonzentration kontinuierlich von 70 bis 80 *ppmv* auf Werte bis zu 2370 *ppmv*. Die blauen Pfeile in Abbildung 5.2.8 markieren die Tage an denen das SOFC-Biogas-System betrieben wurde, zu diesen Zeitpunkten wurde Reingas gemessen und der 3000 *ppmv*-Schwefelwasserstoffsensoren

nicht durchspült. Die aufgezeichneten Werte sind Blindwerte, welche aufgrund der fehlenden Luftspülung auftraten. Während des Betriebes des SOFC-Biogas-Systems (14.12.2011; 20.12.2011; 21.12.2011; 17.01.2012; 18.01.2012), lag der CH₄-Gehalt konstant zwischen 67 und 70 Vol.-%. Weitere Versuche konnten aufgrund der Abschaltung der Biogasanlage am 26.01.2012 nicht durchgeführt werden.

5.2.4 Zusammenfassung Online-Biogasanalytik

Die Methankonzentration lag übergreifend über die drei analysierten Rübenkampagnen zwischen 58 und 73 Vol.-% und liegt im Mittel bei 66 Vol.-%. Der nach der zweiten Messkampagne festgelegte Auslegungspunkt von 66 Vol.-% erwies sich während des Systembetriebes in der dritten Kampagne als reproduzierbar.

Die Kohlendioxidkonzentration lag über alle drei Kampagnen zusammengefasst zwischen 23 und 41 Vol.-% und beträgt im Mittel 32,3 Vol.-%. Damit liefert die Biogasanlage der Nordzucker AG, Werk Uelzen ein sehr methanreiches Biogas, üblich sind Konzentrationen von ca. 50 Vol.-% (vgl. Abbildung 5.0.2).

Die Schwefelwasserstoffkonzentration ist bei allen drei Kampagnen zu Beginn und zum Ende der Biogasproduktion deutlich erhöht, im Kampagnenverlauf liegen Werte zwischen 10 und 90 *ppmv* vor.

Der von der Nordzucker als konstant angenommene Restgasgehalt unterliegt deutlichen Schwankungen, es wurden Werte zwischen 0 – 14 Vol.-% bestimmt. Im Mittel ergibt sich ein Restgasgehalt von 3 Vol.-%, als Hauptkomponenten wurden Stickstoff und Sauerstoff identifiziert.

5.2.5 Analytik der Schadkomponenten

Biogas enthält neben den Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid weitere Spurengase, welche zur Auslegung einer Biogasfeinreinigung analysiert werden müssen. Außer Schwefelwasserstoff kommen die in Kapitel 2.5 aufgezählten Schadgase in Frage.

Um die SOFC vor schleichender Degradation durch Schwefelwasserstoff zu schützen, muss der Schwefelgehalt des Brenngases möglichst unter 5 *ppmv* betragen [75]. Ein Schwefelgehalt des Brenngases von 50 *ppmv* H₂S drückt die Zellspannung reversibel um 5 %; es ist also eine gewisse Schwefeltoleranz gegenüber anderen Brennstoffzellentypen gegeben [60]. In einem typischen Brenngas von 25 % H₂/H₂O und 75 % CO/CO₂ toleriert die Nickelanode 5 *ppmv* H₂S (bei 700 °C) bzw. 90 *ppmv* (bei 1000 °C). Eine Cobalt-Cermet-Kathode verträgt 200 *ppmv* H₂S. [60] Ist der SOFC eine Reformierung vorgeschaltet, sind die geforderten Grenzwerte für Schwefelverbindungen noch darunter angesiedelt. Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane (Thiole) und Disulfide deaktivieren die reaktiven Zentren des Reformerkatalysators irreversibel und müssen, möglichst vollständig, entfernt werden.

Siloxane bilden bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff SiO₂, welches sich zum Beispiel im BHKW ablagern und dort zu einem starken Verschleiß des Motors führen kann. Im SOFC-System können sich durch geringe Sauerstoffgehalte im Biogas ebenfalls anorganische Siliziumverbindungen bilden, welche sich wie eine Sperrschicht auf dem Reformerkatalysator und der Anode ablagern und diese deaktivieren. Besonders kritisch verhalten sich Siloxane in einer katalytischen Nachverbrennung. Dort steht ausreichend Sauerstoff für die SiO₂-Bildung zur Verfügung, der Quarz lagert sich auf dem Katalysator ab und deaktiviert diesen schleichend.

Chlor- und Fluorverbindungen bilden in der Anwesenheit von Wasser, welches für die Reformierung zudosiert werden muss, wässrige Säuren und führen zu einer verstärkten Korrosion der Rohrleitungen und des Verdampfers, welche zu Undichtigkeiten führen können. Gleiches gilt für Ammoniak, auch dieser führt in Verbindung mit Wasser zu einer verstärkten Korrosion. Aus diesem Grund müssen alle Spurengase qualitativ und quantitativ analysiert und gegebenenfalls entfernt werden.

5.2.5.1 Nicht schwefelhaltige Schadkomponenten

Da sich das Substrat der Biogasanlage nicht ändert, kann die Bestimmung der Spurengase einmalig erfolgen, ein plötzliches Auftreten der Schadkomponenten im Kampagnenverlauf ist nicht zu erwarten. Während der Kampagne 2009/2010 wurden umfangreiche Probenahmen zur Spurengasanalyse durchgeführt. Die Siloxan- und Silanprobenahme erfolgte auf Aktivkohleröhrchen, welche bei SGS Institut Fresenius im GC-MS analysiert wurden. SGS analysiert deutschlandweit Biogasanlagen und führte die quantitative Bestimmung aller in Bio- und Klärgasanlagen vorkommenden Silane und Siloxane durch. Die Anwesenheit von Silanen ist aufgrund ihrer Instabilität und explosionsartigen Reaktion mit Sauerstoff sehr unwahrscheinlich, in Verbindung mit Wasser, welches im Fermenter als Substrat dient, zersetzen sie sich bei einem pH-Wert > 7 zu Kieselsäure. Die Ergebnisse der SGS-Analysen sind in Tabelle 5.2.3 dargestellt. Alle Messwerte sind unter der Nachweisgrenze angesiedelt, somit konnte die Anwesenheit von Silanen und Siloxanen sicher ausgeschlossen werden.

Komponente	Konzentration [mg/m ³]
Tetramethylsilan	< 0,002
Hexamethylsilan	< 0,004
Hexamethylcyclotrisiloxan	< 0,002
Octamethyltrisiloxan	< 0,004
Octamethylcyclotetrasiloxan	< 0,002
Dekamethyltetrasiloxan	< 0,002
Dekamethylcyclopentasiloxan	< 0,002
Dodekamethylcyclohexasiloxan	< 0,002

Tabelle 5.2.3: Analysenergebnisse der Silan- und Siloxanbestimmung Kampagne 2009/2010

Die Probenahme für Chlor-, Fluor- und Ammoniumverbindungen erfolgte mit Hilfe von Absorptionslösungen. Die wässrigen Lösungen wurden mittels ionenselektiven Elektroden (ISE, Fluor), durch Ionenchromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (IC, Chlor) und durch das Kjeldahlverfahren (Ammonium-Stickstoff) von SGS analysiert. Alle drei Stoffklassen wurden als Summenparameter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2.4 zusammengefasst.

Komponente	Konzentration [mg/m ³]
Gesamt-Chlor	< 2
Gesamt-Fluor	0,6
Ammonium-Stickstoff	< 2

Tabelle 5.2.4: Analysenergebnisse der Chlor-, Fluor- und Ammoniakbestimmung Kampagne 2009/2010

Wie bei dem eingesetzten Substrat Rübenwaschwasser erwartet (vgl. 2.5), liegen die Mengen der Schadkomponenten mit Ausnahme von Fluor alle unterhalb den Nachweisgrenzen der eingesetzten Analytik. Der für den Gesamt-Fluor-Anteil ermittelte Wert von $0,6 \text{ mg/m}^3$ kann als vernachlässigbar angesehen werden. Die Analyse der Schadstoffe und die Auslegung der Gasfeinreinigung kann somit auf die Schwefelkomponenten beschränkt werden.

5.2.5.2 Schwefelhaltige Schadkomponenten

Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung von Art und Konzentration der im Biogas vorhandenen Schwefelspezies. Schwefelhaltige Komponenten haben die Eigenschaft, in die Wand des Probenahmebehälters einzudiffundieren und dort zu adsorbieren, was zu Minderbefunden führt. Eine Passivierung der Probenahmebehälterwand ist für eine exakte Analyse von Schwefelverbindungen entscheidend [80]. Die Firma Restek bietet speziell für schwefelhaltige Gase Silcocan®-Probenahmebehälter mit einer Siltek-Beschichtung an, um Minderbefunde durch Anhaftung an der Behälterwand und damit einhergehend die Verunreinigung nachfolgender Proben zu verhindern. Um das Probenahme- und Analysenverfahren im CUTEK zu optimieren, wurden die Biogasproben in Silcocan®-Kanistern, Gasbeuteln und mittels Absorptionslösungen genommen. Alle Proben wurden unmittelbar nach der Probenahme analysiert. Zur Beurteilung der Lagerfähigkeit der Proben wurden diese anschließend aufbewahrt und drei Tage später erneut analysiert.

Die Gasprobenanalyse wurde mittels GC-PFPD durchgeführt, der Probeneinlass des GC wurde ebenfalls auf Siltek®-beschichtete Rohrleitungen und Ventile umgerüstet, um die Absorption der Schwefelverbindungen am Einlasssystem zu verhindern. Der PFPD-Detektor dient zur Analyse von Phosphor- und Schwefelverbindungen. Der Analyt wird in einer Knallgasflamme verbrannt und emittiert bei Anwesenheit von Schwefel Licht mit der Wellenlänge von 394 nm . In der Flamme wird jedes Schwefelatom zunächst zu SO_2 verbrannt und anschließend mit Wasserstoff zu H_2S reduziert. Nachdem die Flamme erloschen ist, kommt es zu einer starken Abkühlung in der Zündkammer und es bildet sich zunächst monomolekularer Schwefel, welcher durch Rekombination oder eine Energie-Transfer-Reaktion zu angeregtem S_2^* reagiert [74]. Durch den Übergang aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand wird Energie in Form von Strahlung frei, welche detektiert wird. Für die Lichtemission ist dabei irrelevant, in welchem Bindungsverhältnis der Schwefel im Ausgangsmolekül vorlag. Dadurch ist der Detektor sehr selektiv und ermöglicht die Kalibrierung anhand von Schwefelwasserstoff als Prüfgas, eine Kalibrierung der einzelnen Schwefelspezies ist nicht notwendig.

Die Retentionszeitbestimmung erfolgte durch die Messung der Reinsubstanzen in Stickstoff. Dazu wurde eine definierte Menge der flüssigen Reinsubstanzen in einen Gasbeutel injiziert und dieser mit Stickstoff aufgefüllt. Es wurden Retentionszeiten bis 20 Minuten registriert, bereits nach 13 Minuten konnten keine Signale mehr gefunden werden. Die mit dieser Methode am GC-PFPD bestimmbaren anorganischen und organischen Schwefelverbindungen sind in Tabelle 5.2.5 aufgeführt. Da Stickstoff nicht der Matrix der Biogasproben entspricht, können die ermittelten Retentionszeiten von denen der Proben minimal abweichen. Um die Online-Analytik zu überprüfen, wurde aus den Gasbeuteln und den Silcocan®-Kanistern, zusätzlich zu den organischen Schwefelverbindungen, Schwefelwasserstoff bestimmt. Tabelle 5.2.6 zeigt die ermittelten Werte, sind mehrere Werte hintereinander aufgeführt, handelt es sich um Wiederholungsmessungen nach dreitägiger Lagerung der Probe. Die Werte der Online-Analytik beziehen sich auf den Zeitpunkt der Probenahme, schwankte die Konzentration in dieser Zeit, sind Konzentrationsbereiche angegeben. Es zeigt sich, dass die online gemessenen Werte denen der GC-Bestimmung entsprechen. Die stärkste

Schwefelverbindung	Summenformel	Retentionszeit t_R [min]
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	3,409
Schwefeldioxid	SO ₂	5,093
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	5,190
Methanthiol	CH ₄ S	6,547
Ethanthiol	C ₂ H ₆ S	8,213
Dimethylsulfid	C ₂ H ₆ S	9,620
2-Propanthiol	C ₃ H ₈ S	9,684
Thiophen	C ₄ H ₄ S	10,900
1-Butanthiol	C ₄ H ₁₀ S	12,271

Tabelle 5.2.5: Retentionszeiten der analysierten Schwefelverbindungen

Abweichung beträgt 7 % und trat zu Beginn der Messkampagne auf, als die Schwefelwasserstoffkonzentration > 400 ppmv betrug. Trotz sehr unterschiedlicher Messmethoden und der Störanfälligkeit, insbesondere der Schwefelwasserstoff-Online-Messung mit elektrochemischen Sensoren, ist eine gute Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben. Insofern können die mittels Online-Analytik bestimmten Schwefelwasserstoff-Werte als vertrauenswürdig eingestuft und für die Auslegung und Überprüfung der Schwefelfeinerreinigung herangezogen werden. Bezüglich des Probenahmegefäßes und der Probenstabil-

Analysengerät	GC-PFPD	GC-PFPD	online H ₂ S-Sensor
Behälter	Silcocan®-Kanister	Gasbeutel	-
Datum	H ₂ S-Konzentration [ppmv]		
18.10.2010	398 / 404	404 / 406	435
02.11.2010	42,5 / 42,4 / 41,7	41,2 / 40,4 / 38,3	45
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

Tabelle 5.2.6: Vergleich der H₂S Analysenergebnisse von GC und online Analytik

tät bei Lagerung sind die Messungen des Schwefelwasserstoffes nicht aussagekräftig. Aus diesen Grund wurde die Rohgasprobenahme ab dem 04.01.2011 ausschließlich in Gasbeuteln durchgeführt. Die ermittelten Werte aus dem Silcocan®-Kanister und den Gasbeuteln stimmen weitestgehend überein.

Die Schwefelspeziesanalyse ergab neben H₂S zwei weitere Peaks bei $t_R = 6,5$ min und $t_R = 9,6$ min. Die Retentionszeitbestimmung ergab, dass es sich um Methanthiol (Methylmercaptan, CH₄S) und Dimethylsulfid (Methylthiomethan, C₂H₆S) handelt (vgl. Tabelle 5.2.5). Die ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 5.2.7 dargestellt. Weitere organische Schwefelverbindungen konnten nicht detektiert werden.

Die Analysenergebnisse der organischen Schwefelverbindungen zeigen den Einfluss des Probenahmegefäßes sehr deutlich. In den Silcocan®-Kanistern werden durchgängig höhere Konzentrationen gefunden. In den Gasbeuteln liegen die Konzentrationen 15 – 29 % unter denen der Silcocan®-Kanister, diese Unterschiede liegen weit außerhalb der Messtoleranzen und sind bei den Reingasproben entscheidend, da diese eine maximale Konzentration von 1 ppmv aufweisen dürfen. Die Rohgas-Probenahmen ab dem 04.01.2011 wurden den-

noch in Gasbeuteln durchgeführt. Die Rohgasmessung der Online-Analytik ist ausreichend genau, im Gasbeutel ist nur qualitative Analyse der Schwefelverbindungen entscheidend, nicht aber die exakte Konzentration. Reingasproben nach der Schwefelfalle wurden aufgrund dieser Erkenntnisse weiterhin nur in Silcocan®-Kanistern genommen, um Minderbefunde auszuschließen. Die Analyse der Gasbeutel nach dreitägiger Lagerzeit ergab geringere Konzentrationen als bei der ersten Analyse direkt nach der Probenahme. Die Verluste betragen bei beiden Schwefelverbindungen 14 % nach drei Tagen.

Schwefelverbindung	CH ₄ S	C ₂ H ₆ S	CH ₄ S	C ₂ H ₆ S
Retentionszeit t_R [min]	6,5	9,6	6,5	9,6
Behälter	Silcocan-Kanister		Gasbeutel	
Datum	Konzentration [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

Tabelle 5.2.7: Vergleich der H₂S Analysenergebnisse beim Einsatz von Gasbeuteln und Silcocan®-Kanistern

5.2.5.3 Zusammenfassung Schadgasanalyse

Im Biogas wurden nur Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan und Dimethylsulfid als Schadgase analysiert, weitere Schadkomponenten konnten nicht identifiziert werden. Die Biogasfeinreinigung muss folglich nur für diese drei Verbindungen ausgelegt werden. Die Schwefelwasserstoffuntersuchungen ergaben eine ausreichende Genauigkeit der Online-Analytik, die Ergebnisse des Monitorings können folglich zur Auslegung der Schwefelfalle herangezogen werden. Sollen Reingase auf Schwefelspuren untersucht werden, sind zwingend Silcocan-Kanister zu verwenden, um Minderbefunde durch Adsorption an der Behälterwand auszuschließen. Stark belastete Proben können ohne signifikante Verluste mehrere Tage gelagert werden, Proben mit Spuren organischer Schwefelverbindungen müssen hingegen direkt nach der Probenahme analysiert werden um Minderbefunde auszuschließen.

5.3 Biogasfeinreinigung

Die Schadgasanalyse des Biogases ergab, dass lediglich Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan und Dimethylsulfid entfernt werden müssen, um den Reformer und den SOFC-Stack vor Beschädigungen zu schützen. Für die Entschwefelung von Biogas existieren unterschiedliche Verfahren, die Stand der Technik sind. Schwefelkomponenten können biologisch, nasschemisch oder mit Hilfe von Adsorbentien entfernt werden. Biologische Entschwefelung durch schwefelverzehrende Mikroorganismen und nasschemische Methoden wie der Zusatz von Eisen(III)chlorid und Eisenchelat müssten direkt im Fermenter durchgeführt werden und dienen der Grobentschwefelung. Restschwefelgehalte von bis zu 50 ppmv [70] sind bei beiden Verfahren möglich, somit scheiden sie für diesen Anwendungsfall aus.

Der edelmetallhaltige Reformerkatalysator erlaubt nach Aussage des Katalysatorherstellers eine maximale Schwefelbelastung von 1 *ppmv*, diese hohe Reinheitsanforderung kann nur durch den Einsatz von Feststoffadsorbentien erreicht werden. Im Bereich der Feststoffadsorbentien sind imprägnierte Aktivkohlen und Sulfidbildner wie Zinkoxid, Kupferoxid, Manganoxid und Eisenoxid, Stand der Technik und kommerziell erhältlich (vgl. 2.5). Imprägnierte Aktivkohlen benötigen eine Sauerstoffzufuhr und eine leicht erhöhte Temperatur von 50 bis 70° C [70], dadurch erhöht sich der apparative Aufwand. Angestrebt wurde ein Entschwefelungsverfahren, welches bei Raumtemperatur arbeitet und keiner zusätzlichen Medienzufuhr bedarf. Die Wahl fiel auf Sulfidbildner, welche als Kartusche vor die Medienzufuhr des Biogassystems geschaltet werden können und keiner weiteren Behandlung bedürfen.

5.3.1 Entwicklung der Feinreinigung

Aufgrund des geforderten, sehr niedrigen Grenzwertes von 1 *ppmv* für schwefelhaltige Komponenten und einer möglichst einfachen Handhabung wurde ein Feststoffadsorbens auf Basis von Sulfidbildnern gewählt. Als Sulfidbildner kommen die Oxide des Kupfers, Zinks, Mangans und Eisens in Frage. Zink- und Kupferoxid bieten, speziell bei Mercaptanen, keine ausreichende Aufnahmekapazität bei Raumtemperatur [64]. Begasungen von Kupferoxid mit Schwefelwasserstoff, Ethanthiol, Propanthiol und Tetrahydrothiophen in Methan zeigten, dass dieses erst ab 60° C adsorbiert [64].

Adsorbentien auf Basis von Mangan- (FCDS-GS6) und Kupferoxid (FCDS-GS23) sind bei der Firma Südchemie verfügbar, diese wurden beschafft und in Begasungsversuchen getestet, um die Standzeit und Aufnahmekapazität zu ermitteln. Der Hersteller gibt eine maximale Beladung von 15 Gew.-% H₂S an. Im Biogas befinden sich neben H₂S zusätzlich Mercaptane, welche ebenfalls entfernt werden müssen. Um die Leistungsfähigkeit der Adsorbentien für diese Schwefelspezies zu überprüfen, wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit umfangreiche Begasungsversuche durchgeführt [30]. Gleichzeitig wurde ermittelt, welche Durchbruchzeiten bei höheren Schwefelfrachten zu erwarten sind. Abschließend fand ein Test an der Biogasanlage statt. [85]

5.3.2 Test der Feinreinigung unter Laborbedingungen

Zur Ermittlung der optimalen Betriebsweise der Schwefelfalle, von Beladungskapazitäten und Durchbruchzeiten, wurde ein Versuchsplan erarbeitet, welcher die Variation der GHSV und der Eingangskonzentration umfasst. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Teststand aufgebaut, das RI-Fließbild ist in Abbildung 5.3.1 dargestellt.

Die Gasversorgung während der Begasungsversuche wurde mit MFCs realisiert, um die gewünschte H₂S-Konzentration am Eingang der Schwefelfalle exakt einstellen zu können. Wie im Fließbild (5.3.1) dargestellt, dosierten die MFC (FIRC 1.01, FIRC 1.02) Stickstoff und die schwefelwasserstoffhaltige Gasmischung. Die Gase wurden gemischt und die Gasmischung wurde vor der Beaufschlagung der Schwefelfalle durch Umlegen von V1 in der Online-Analytik (QIR) mit einem 100 *ppmv* H₂S-Sensor analysiert um die tatsächlich vorliegende H₂S-Konzentration zu ermitteln. Nach erneutem Umlegen von V1 passierte die Gasmischung zunächst ein Rotameter (FI), durchströmte dann die Schwefelfalle, wobei der Differenzdruck (PID) und die Temperatur (TI) der Schüttung gemessen wurden und gelangte anschließend in die Online-Analytik zur Schwefelwasserstoffbestimmung im Reingas. Das gereinigte Gas strömte daraufhin in den Abzug. Dokumentiert wurden die

H₂S-Konzentration im Reingas, die Begasungszeit und der Volumenstrom, um die Beladung, zusätzlich zur gravimetrischen Bestimmung, rechnerisch ermitteln zu können.

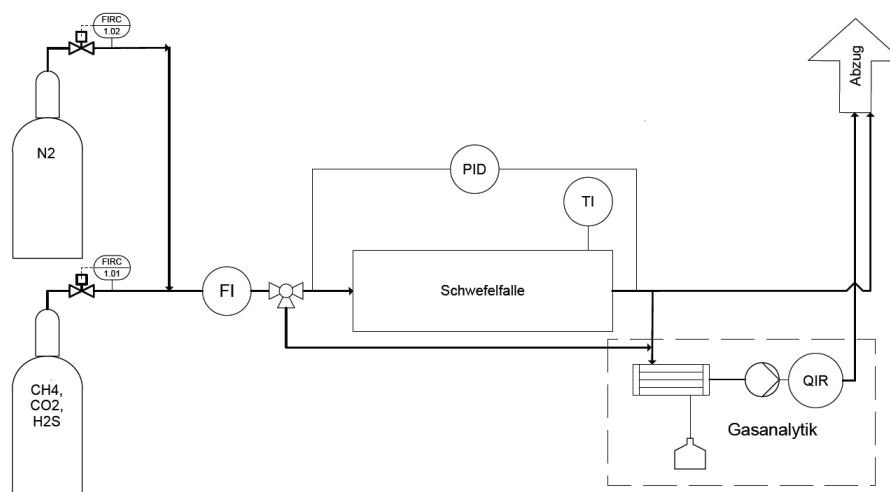


Abbildung 5.3.1: Versuchsaufbau für den Test der Schwefelfalle

Vom Hersteller wurde ein minimales l/d -Verhältnis der Falle von 3 angegeben, nach erneuter Rücksprache mit der Südchemie wurde ein Verhältnis zwischen 5 und 10 empfohlen. Das optimale Verhältnis von $d_{\text{Korn}} : d_{\text{Schüttung}}$ beträgt 10 bis 20 für ein Schwefeladsorbens. Für die Begasungsversuche wurde eine Falle mit einem l/d -Verhältnis von 5 und einem Verhältnis $d_{\text{Korn}} : d_{\text{Schüttung}}$ von 15 gewählt. Die nach diesen Vorgaben gefertigte Schwefelfalle besaß ein Volumen von $58,7 \text{ cm}^3$, mit der ermittelten Schüttdichte von $0,65 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich eine Adsorbensmenge von 38 g . Für die Begasungsversuche wurde eine Gasmischung aus 70 Vol.-% CH₄, 25 Vol.-% CO₂ und 2 Vol.-% H₂S, Rest N₂ beschafft. Für die Variation der H₂S-Konzentration wurde das Gas zusätzlich mit Stickstoff verdünnt. Die GHSV wurde von $500 - 1500 \text{ 1/h}$ bei einer H₂S Konzentration von 2000 ppmv variiert. Dabei zeigte sich, dass der Durchbruch bei einer GHSV von 1000 1/h später erfolgte und höhere Beladungen erreicht werden konnten [30]. Die Variation der H₂S-Konzentration wurde anschließend bei einer GHSV von 1000 1/h durchgeführt. Abbildung 5.3.2 zeigt exemplarisch die Ergebnisse bei der Begasung mit 2100 ppmv und 435 ppmv .

Erhöht man die H₂S-Konzentration, verringert sich, wie erwartet, die Durchbruchzeit um den gleichen Faktor wie sich die Konzentration erhöht. Das Adsorbens, welches mit 2100 ppmv begast wurde, weist beim Grenzwert von 1 ppmv eine etwas höhere Endbeladung auf. Die Chemisorption läuft nach Gleichung 2.5.11 ab. Neben Mangansulfid bildet sich Wasser als Reaktionsprodukt, welches auf der Falle verbleibt. Da die Ermittlung der Beladung gravimetrisch erfolgt, muss das Wasser vom ermittelten Gewicht abgezogen werden, um die reale Beladung mit Schwefel zu erhalten. Die gravimetrische Bestimmung ergab eine Beladung von 15,1 Gew.-% für den Begasungsversuch mit 435 ppmv H₂S und 18,1 Gew.-% für den Begasungsversuch mit 2100 ppmv H₂S. Somit ergibt sich für den Versuch mit 435 ppmv eine Beladung von 12,53 Gew.-% und für den Versuch mit 2100 ppmv werden 14,83 Gew.-% erhalten.

Die maximale Beladung wurde vom Hersteller mit 15 Gew.-% angegeben, dies konnte in den Begasungsversuchen bestätigt werden.

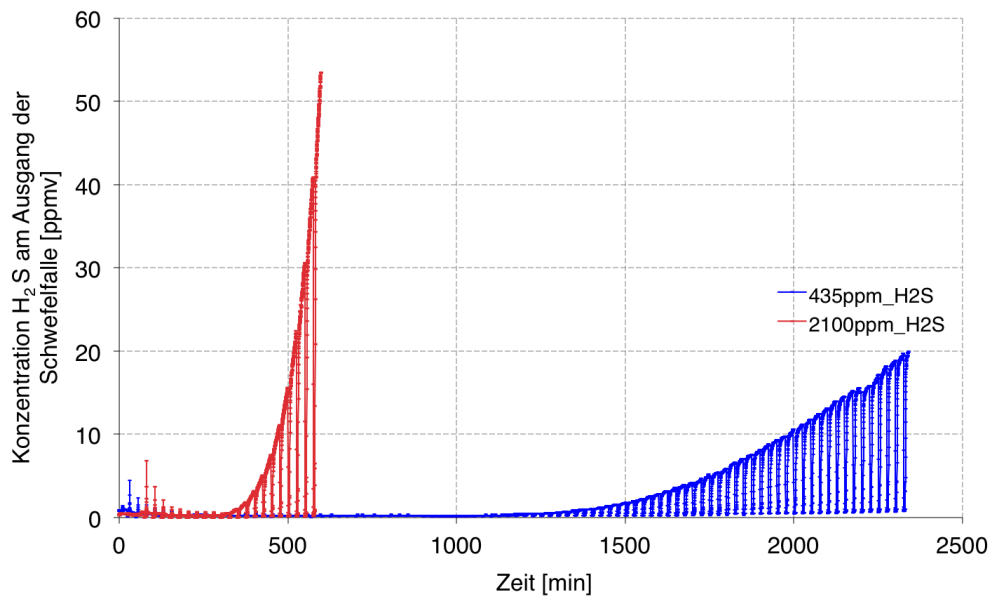


Abbildung 5.3.2: Durchbruchzeiten der Schwefelfalle bei GHSV=1000, Begasung mit 435 ppmv und 2100 ppmv H₂S

5.3.3 Test der Feinreinigung an der Biogasanlage

Nach Abschluss der Begasungsversuche im Labor wurde eine Schwefelfalle für den Betrieb des SOFC-Biogas-Systems ausgelegt und von der Werkstatt des CUTEC angefertigt. Der Auslegungspunkt des SOFC-Biogas-Systems lag bei einem Biogaseintrag von 5,7 l_N/min, dieser ergab sich aus den Stackuntersuchungen die in Kapitel 6.1 beschrieben sind. Mit der in den Vorversuchen als optimal ermittelten GHSV von 1000 1/h [30], ergab sich ein Volumen der Schwefelfalle von 342 cm³. Diese Schwefelfalle besaß ein l/d-Verhältnis von 5,1, ein $d_{\text{Korn}} : d_{\text{Schüttung}}$ -Verhältnis von 27,5 und eine Adsorbenseinwaage von 250 g. Die Schwefelfalle (Abbildung 5.3.3) besteht aus Edelstahl und wird über ein Gewinde, welches zusätzlich mit Teflonband gedichtet ist, verschlossen. An beiden Seiten befinden sich Swagelok-Einschrauber und Hähne um die Falle während des Transportes luftdicht zu verschließen.



Abbildung 5.3.3: Schwefelfalle für den Einsatz an der Biogasanlage der Nordzucker AG und im Betrieb des SOFC-Biogas-Systems

Die ermittelte Durchbruchbeladung für Schwefelwasserstoff (Grenzwert 1 ppmv H₂S im Reingas) des verwendeten Adsorbens liegt bei ca. 15 Gew.-%. Geht man von einer mittleren

Schwefelwasserstoff-Eingangskonzentration von 50 *ppmv* aus, ergibt sich mit der eingesetzten Adsorbens-Masse eine Standzeit von ca. 60 Tagen. Überwacht wurde der Ausgang der Falle mit dem elektrochemischen Online-Schwefelwasserstoff-Sensor, dieser hat einen Messbereichsendwert von 100 *ppmv* und ist somit geeignet, auch geringe Konzentrationen im Bereich 1 *ppmv* verlässlich zu erfassen.

Die Schwefelfalle wurde am 18.10.2010 an der Biogasanlage der Nordzucker AG in Betrieb genommen. Gleichzeitig mit der Aufzeichnung der Reingaskonzentration, wurde die H₂S-Rohgaskonzentration am Eingang der Schwefelfalle analysiert. Um die gesamte Biogasmenge die während des Begasungsversuches über die Schwefelfalle geleitet wurde zu ermitteln, wurde hinter der Schwefelfalle eine Gasuhr installiert. Der zeitliche Verlauf der H₂S-Roh- und Reingaskonzentration ist in Abbildung 5.3.4 dargestellt. Der Eingangsvolumenstrom betrug konstant 5 l_N/min. Die H₂S-Konzentration war zu Beginn des Begasungsversuches mit 450 *ppmv* sehr hoch, nach 8 Tagen war die Konzentration bereits auf < 100 *ppmv* eingelaufen und bewegte sich für den restlichen Begasungszeitraum zwischen 11 und 85 *ppmv*. Die Konzentration am Ausgang der Schwefelfalle überschritt am 18.12.2010 den Grenzwert von 1 *ppmv*, der Durchbruch der Schwefelfalle fand somit, wie erwartet, am 60. Tag des Begasungsversuches statt. Die Durchbruchbelastung betrug 19,2 Gew.-%, abzüglich des Wassers erhält man eine Beladung von 15,9 Gew.-%. Die für die Auslegung angenommene maximale Beladung von 15 Gew.-% wurde bei der Begasung mit dem Biogas der Nordzucker AG geringfügig überschritten. Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen wurden somit bestätigt. Das Upscaling der Schwefelfalle um den Faktor 6,5 bezogen auf die Adsorbensmenge beeinflusste das Adsorptionsvermögen nicht. Eine baugleiche Schwefelfalle kann demnach im Versuchsbetrieb des SOFC-Biogas-Systems eingesetzt werden.

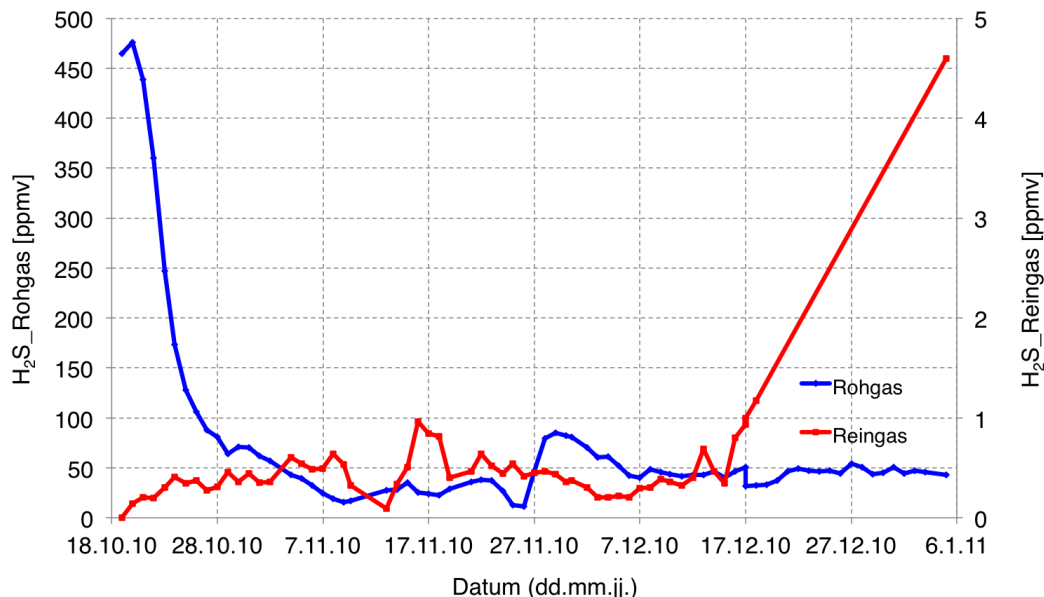


Abbildung 5.3.4: H₂S-Konzentration im Roh- und Reingas während des ersten Begasungsversuches mit Biogas an der Biogasanlage der Nordzucker AG

Zusätzlich zur Online-Analytik wurden Roh- und Reingasprobenahmen durchgeführt, um den 100 *ppmv*-Schwefelwasserstoffsensor zu überprüfen. Außerdem sollte analysiert werden, ob und in welchem Ausmaß das Schwefeladsorbens die organischen Schwefelverbindungen Dimethylsulfid und Methanthiol ebenfalls zurückhält. Im Reingas konnten bei den Probe-

nahmen am 18.10.2010, 02.11.2010 und 19.11.2010 keine organische Schwefelverbindungen nachgewiesen werden, die Ergebnisse der Rohgasproben wurden in Kapitel 5.2.5 bereits dargestellt.

Am 18.12.2010 kam es zum Ausfall der Online-Reingasanalytik. Bei der nächsten Überprüfung der Analytik am 04.01.2011 wurde ein Sensordefekt festgestellt. Die GC-PFPD Analyse ergab eine Schwefelwasserstoffkonzentration von 4,1 *ppmv*, eine Methanthiolkonzentration von 3,0 *ppmv* und eine Dimethylsulfidkonzentration von 1,6 *ppmv*. Der Verlauf der Reingaskonzentration in Abbildung 5.3.4 wurde vom 18.12.2010 bis zum 04.01.2011 extrapoliert. Der Durchbruch der organischen Schwefelverbindungen fand zeitgleich mit dem H₂S-Durchbruch statt.

Die Schwefelfalle wurde am 04.01.2011 durch eine mit frischem Adsorbens befüllte Falle ersetzt. Kontinuierliche Ausgangsmessungen für die zweite Falle wurden aufgrund des defekten Sensors nicht durchgeführt. Bei Inbetriebnahme der 2. Füllung der Schwefelfalle am 04.01.2011 wurden ebenfalls Gasproben nach der Schwefelfalle entnommen und mittels GC-PFPD analysiert. Die Messung zeigte keine Schwefelkomponenten im Reingas. Am 03.02.2011 wurden erneut Reingasproben gesammelt und mittels GC vermessen. Es ergaben sich Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 7 *ppmv*. Ein neuer Schwefelwasserstoff-Sensor wurde am 15.02.2011 installiert. Messungen mit dem neu installierten und justierten Online-Sensor am 15.02.2011 ergaben eine Konzentration von 15 *ppmv*. Daraufhin wurde die Falle zur Analyse im CUTEC ausgebaut. Dabei zeigte sich, dass das Adsorbens am Anfang und Ende der Falle belegt war (erkennbar am Farbwechsel; unbeladen: schwarz; beladen: hellbraun), im mittleren Teil war jedoch keine Beladung zu erkennen. Als Ursache für den verfrühten Durchbruch und die ungleichmäßige Beladung des Adsorbens wird eine Kanalbildung durch den liegenden Transport der Falle beim Wechsel der Biogas-Entnahmestelle am 18.01.2011 vermutet. Dies führte dazu, dass ein Teil des schwefelhaltigen Biogases am Adsorbens vorbei strömte und so bereits nennenswerte Schwefelwasserstoffkonzentration gemessen wurden, obwohl das Adsorbens rein rechnerisch noch deutliche Aufnahmekapazitäten aufwies.

Am 15.02.2011 wurde die Schwefelfalle erneut mit frischem Adsorbens befüllt und die Reingaskonzentration mit dem neu installierten 100 *ppmv*-Schwefelwasserstoffsensoren kontinuierlich überwacht, die Durchbruchkurve ist in Abbildung 5.3.5 dargestellt.

Die Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohgas bewegte sich bis zum 06.03.2011 zwischen 25 und 60 *ppmv*, im Reingas konnten maximal 0,2 *ppmv* Schwefelwasserstoff gemessen werden. Ab dem 07.03.2011 stieg die Rohgaskonzentration sprunghaft auf Werte bis zu 700 *ppmv* an, was zu einem verfrühten Durchbruch der Schwefelfalle führte. Die Beladung der Schwefelfalle betrug vor dem sprunghaften Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration 6 Gew.-%, die maximale Aufnahmekapazität des Adsorbens wurde bei diesem Begasungsversuch nicht erreicht. Da sich das Adsorbens von vorn nach hinten (siehe Abbildung 5.3.6) absättigt, wird vermutet, dass ein sprunghafter Konzentrationsanstieg bei teilweise abgesättigtem Adsorbens dazu führt, dass die Verweilzeit zu kurz ist, um den Schwefel vollständig zu entfernen. Im Kampagnenverlauf sind sprunghafte Konzentrationsanstiege des Schwefelwasserstoffes nicht zu erwarten, dennoch ist der Einsatz zweier, in Serie geschalteter Schwefelfallen ratsam, um das SOFC-Biogas-System sicher vor einem Schwefelwasserstoffeinbruch zu schützen. Besonders zum Ende der Biogasproduktion sind diese sprunghaften Konzentrationsänderungen für die Biogasanlage der Nordzucker AG, Werk Uelzen typisch.

Das Adsorbens der unvollständig beladenen dritten Schwefelfalle wurde vorsichtig in eine Auffangschale geschüttet. In Abbildung 5.3.6 ist deutlich zu erkennen, dass die Falle ca. bis zur Mitte beladen ist und das Adsorbens im hinteren Teil vollständig unbeladen ist. Als Ur-

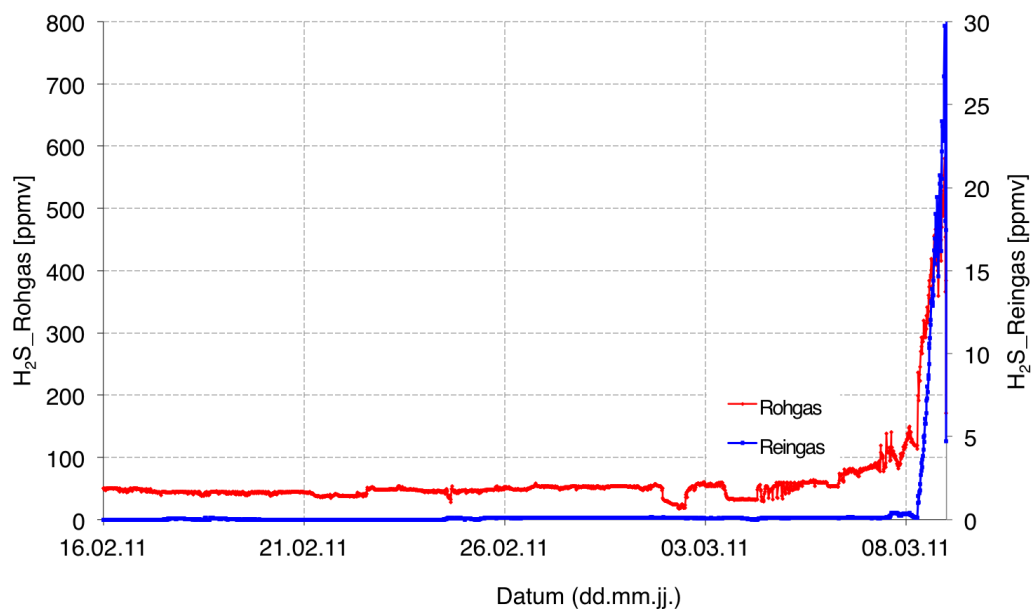


Abbildung 5.3.5: H_2S -Konzentration im Roh- und Reingas während des dritten Begasungsversuches mit Biogas an der Biogasanlage der Nordzucker AG

sache kommt eine unzureichende Verweilzeit des Rohbiogases auf unbeladenem Adsorbens oder eine Kanalbildung durch die liegende Einbaurichtung in Frage. Für den Systembetrieb werden zwei Fallen in Serie geschaltet und die Einbaurichtung um 90° gedreht, um eine Kanalbildung zu verhindern. Die in den Laborversuchen ermittelte Kapazität von 15 Gew.-% konnte beim Einsatz an der Biogasanlage nur mit der ersten Füllung der Schwefelfalle erreicht werden, bei der zweiten und dritten Falle wurden verfrühte Durchbrüche festgestellt, welche im Systembetrieb zwingend verhindert werden müssen. Eine Überwachung der Reingaskonzentration ist folglich auch beim Betrieb des SOFC-Biogas-Systems essentiell, um Schädigungen an der Reformereinheit und der SOFC zu verhindern.



Abbildung 5.3.6: Adsorbens der dritten Schwefelfallenfüllung nach Begasung und verfrühtem Durchbruch; braun = beladenes Adsorbens, schwarz = unbeladenes Adsorbens

6 Untersuchung der Systemkomponenten

Im Rahmen des AiF-geförderten Forschungsvorhabens “Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle” wird ein innovatives Konzept der Biogasnutzung getestet. Die dazu entworfene, im Forschungsantrag vorgestellte Systemverschaltung (Abbildung 6.0.1) sieht eine kombinierte Trocken- und Dampfreformierung des Biogases unter Zudosierung von zusätzlichem Wasser und eine nachfolgende Verstromung in einer SOFC vor. [62] Das Biogas wird zunächst in einer Gasreinigungsstufe von den vorhandenen Schadkomponenten befreit und gelangt nach Zudosierung des Wassers in den Reformer. Dort wird es zu Synthesegas umgesetzt und anschließend in der SOFC hocheffektiv verstromt. Das anfallende Anodenabgas (AAG) wird dem Nachbrenner zugeführt und dort katalytisch umgesetzt um die notwendige Reaktionswärme für die endotherme Reformierung bereitzustellen. Ein Teil des im Wärmetauscher abgekühlten Kathodenabgases (KAG) wird dem Nachbrenner zugeführt um den Sauerstoff für die katalytische Nachverbrennung bereitzustellen. Gleichzeitig heizt das KAG die Kathodenzuluft vor. Dabei ist die optimale thermische Verschaltung der Einzelkomponenten und die systeminterne Abwärmenutzung für einen hohen Gesamtwirkungsgrad entscheidend.

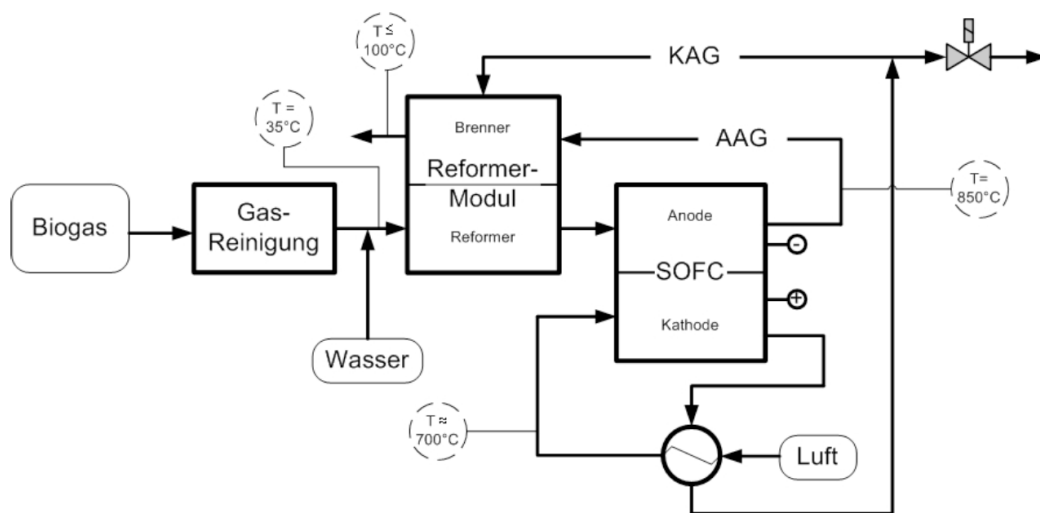


Abbildung 6.0.1: Schema zur Systemverschaltung, Quelle: [62]

Um das Systemverhalten voraussagen zu können und die Verfahrensstufen aufeinander abzustimmen, sind Voruntersuchungen an den Einzelbauteilen notwendig.

Der Test der Reformerkatalysatoren, die Auslegung des Reformiermodules und des Nachbrenners inklusive Verdampfer- und Überhitzereinheit oblag dem Projektpartner ZBT und wird in dieser Arbeit nur kurz dargestellt.

Die vom CUTEC durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse [85] sind im nachfolgenden Kapitel ausführlich dargestellt und erläutert. Die in Kapitel 5 ausführlich beschriebenen Bio-

6 Untersuchung der Systemkomponenten

gasmessungen dienen als Grundlage für die Auslegung des Reformers. Die Stackversuche mit einem MK200-Stack ermöglichen eine präzise Voraussage der Leistung und Brenngasnutzungsgrade des im SOFC-Biogas-System eingesetzten ISM. Anhand der erzielten Ergebnisse können die Wärmemengen, welche durch die Anodenabgasnachverbrennung bereitgestellt werden, berechnet werden.

6.1 Betriebsverhalten MK200 Stack

Für das SOFC-Biogas-System wurde das kommerziell erhältliche ISM der Firma sunfire GmbH (ehemals Staxera GmbH) eingesetzt. Das ISM besteht aus zwei MK200 SOFC-Stacks, welche aus je 30 elektrolytgestützten Einzelzellen aufgebaut sind (Abbildung 6.1.1). Ein MK200-Stack besitzt die Maße 182x168x105 mm und eine elektrische Leistung von 500 W beim Betrieb mit 16,5 Nm^3/min Brenngas bestehend aus 40 % H_2 und 60 % N_2 und 75 % FU. Der elektrische Wirkungsgrad bei diesem Betriebspunkt beträgt 42 %. [36] Im Produktdatenblatt ist eine Lebensdauer von 1000 Stunden beim Betrieb mit Wasserstoff angegeben. Der MK200-Stack besitzt eine offene Kathode, die Luftzufuhr muss im Einzelstackbetrieb mit Lufthutzen realisiert werden, im ISM sind die beiden MK200-Stacks in eine Luftbox eingehaust, so wird eine optimale Luftführung gewährleistet. Die Temperatur der zudosierten Kathodenluft muss mindestens 650 °C betragen und darf 850 °C [36] nicht überschreiten. Hohe Temperaturgradienten zwischen Anodenbrenngas und Kathodenluft führen zu einer Beschädigung des Stacks, ein maximaler Gradient der Anoden- und Kathodeneingangstemperatur von 250 °C [36] muss eingehalten werden. Die minimale Zellspannung pro Einzelzelle beträgt 0,6 V, für den Einsatz eines ISM ergibt sich demnach eine minimale Gesamtspannung von 36 V. Im Betrieb des MK200-Stacks wurde die minimale Einzelzellspannung auf 0,7 V festgelegt. Das Produktdatenblatt gibt außerdem einzuhaltende Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode von 10 mbar und einen maximalen Überdruck gegen die Umgebung von 30 mbar für Anode und Kathode an.



Abbildung 6.1.1: MK200, 30-Zeller SOFC-Stack, Quelle: [36]

6.1.1 Anpassung SOFC-Prüfstand für MK200-Stacks

Der SOFC-Prüfstand des CUTEC ermöglicht Tests von Einzelstacks in einer definierten Ofenumgebung. Das Fließbild des SOFC-Prüfstandes ist in Abbildung 6.1.2 dargestellt. Die Mediendosierung erfolgt mit MFC (FIRC 1 bis 7), so kann am Prüfstand jede Synthesgas-mischung generiert werden. Die eingesetzten Gase besitzen eine Reinheit von mindestens 99,9 %, das eingesetzte Wasser ist VE-Wasser. Die Gase werden zusammengemischt und in beheizten Rohren auf 120 °C vorgewärmt, das Wasser wird im Verdampfer verdampft und der Brenngasmischung zugeführt. Über einen regelbaren Heizschlauch (TIRC 4) wird das feuchte Brenngas in den elektrisch auf 750 °C (TIRC 2) zuheizbaren Wärmetauscher überführt und gelangt anschließend in die Anode des SOFC-Stacks. Die Anodeneingangstemperatur (TIR 3) muss mindestens 650 °C betragen. Die Stacktemperaturen werden mit acht Thermoelementen (TIR 4 bis 11) überwacht und durch die Regelung der Kathodenlufttemperatur (TIR13, 14) und des Kathodenvolumenstromes im Betriebsfenster von 850 °C bis 860 °C gehalten. Die Kathodenluft wird mit einer elektrischen Heizkartusche (TIC 3) auf 650 °C vorgewärmt.

Weitere Messgrößen zur Beurteilung des Stackverhaltens sind die Einzelzellspannungen (UIR 1 bis 10), die Gesamtspannung gemessen an der elektrischen Last (UIR 11), die Anoden- und Kathodendrucke (PIR 1 bis 4) und der elektrische Laststrom (IIRC 1). Des Weiteren können über die Hähne V2 und V3 das Anodenbrenngas und das Anodenabgas in der Online-Analytik und im GC analysiert werden.

Gesteuert wird der Prüfstand mit SIMATEC WinCC und einer Siemens SPS S7. Das Sicherheitskonzept des SOFC-Prüfstandes ermöglicht die Einstellung der Betriebsgrenzen der eingesetzten Bauteile und ist in die Zustände grün, gelb und rot unterteilt. Grün ist lediglich eine Warnung für den Bediener, dass Betriebsgrenzen demnächst erreicht werden. Der Zustand gelb löst bei Überschreitung der, vom Bediener in der Parametrierung eingestellten Betriebsgrenzen, aus und schaltet das Ventil V1 wodurch eine Formiergasspülung mit einem fest eingestellten Volumenstrom aktiviert wird. Gleichzeitig wird ein Lastabwurf durchgeführt und die Kathodenluft auf einen vom Bediener in der Parametrierung eingestellten Volumenstrom geregelt. Das Ventil V1 ist pneumatisch gesteuert und löst auch bei Stromausfall die Formiergasspülung aus, so wird der Stack vor einer Brenngasverarmung und damit einhergehenden Oxidation der Anode geschützt. Status rot fährt den Prüfstand kontrolliert herunter indem die Ofen- und Luftherzertemperatur durch einprogrammierte Temperaturrampen langsam sinken, auch hier wird die Anode durch die Formiergasspülung geschützt. Alle Fehlerzustände benachrichtigen den Anlagenbediener durch eine SMS-Warnung, so kann der Prüfstand für Langzeitversuche auch unbeaufsichtigt betrieben werden. Die Betriebsgrenzen für den SOFC-Prüfstand und das SOFC-Biogas-System unterscheiden sich dabei nicht und sind in Kapitel 7.2.7 dargestellt. Gaswarner für CO und H₂, gekoppelt mit einer Alarmsirene, stellen die Arbeitssicherheit am Prüfstand bei Gaslecks her.

Zur Untersuchung des Betriebsverhalten eines MK200-Stacks musste der SOFC-Prüfstand im CUTEC umgebaut und angepasst werden. Die Gasversorgung wurde wie in Abbildung 6.1.2 dargestellt verrohrt und auf Dichtigkeit überprüft. Alle MFC wurden mittels Gasuhr auf Dosiergenauigkeit überprüft und zum Teil beim Hersteller neu kalibriert. Der Heizschlauch zum Wärmetauscher wurde angeschlossen, der Wärmetauscher wurde mit Porextherm Dämmmatten isoliert und die Funktion getestet. Der Luftherzter erhielt ebenfalls neue Porextherm Dämmmatten zur Isolierung und einen Funktionstest. Die Typ-K-Thermoelemente zur Messung der Stacktemperaturen wurde durch die Ofengrundplatte geführt und mit einem Hochtemperaturklebeband elektrisch isoliert. Die Stacktempera-

6 Untersuchung der Systemkomponenten

turmessung geschieht mit Typ-K-Thermoelementen in der offenen Kathode, dazu müssen am Kathodeneingang und Kathodenausgang Thermoelemente eingeführt werden. Die Spannungsmessung erfolgt mit Platindrähten an jeder dritten Zelle. Dazu wurden neue Platindrähte durch die Ofengrundplatte geführt und mit Keramikröhrchen, als Schutz vor mechanischen Beschädigungen und gleichzeitig elektrischer Isolation der Drähte untereinander, versehen. Die in Abbildung 6.1.4 vorn links zu sehenden Stromabnehmerstäbe werden durch 2.4816 Nickel Alloy 600 Metalllaschen an die Stromabnehmerbleche des MK200-Stacks geführt. Die Stromabnehmerstäbe wurde in die Ofengrundplatte eingesetzt und mit der elektrischen Last verbunden.

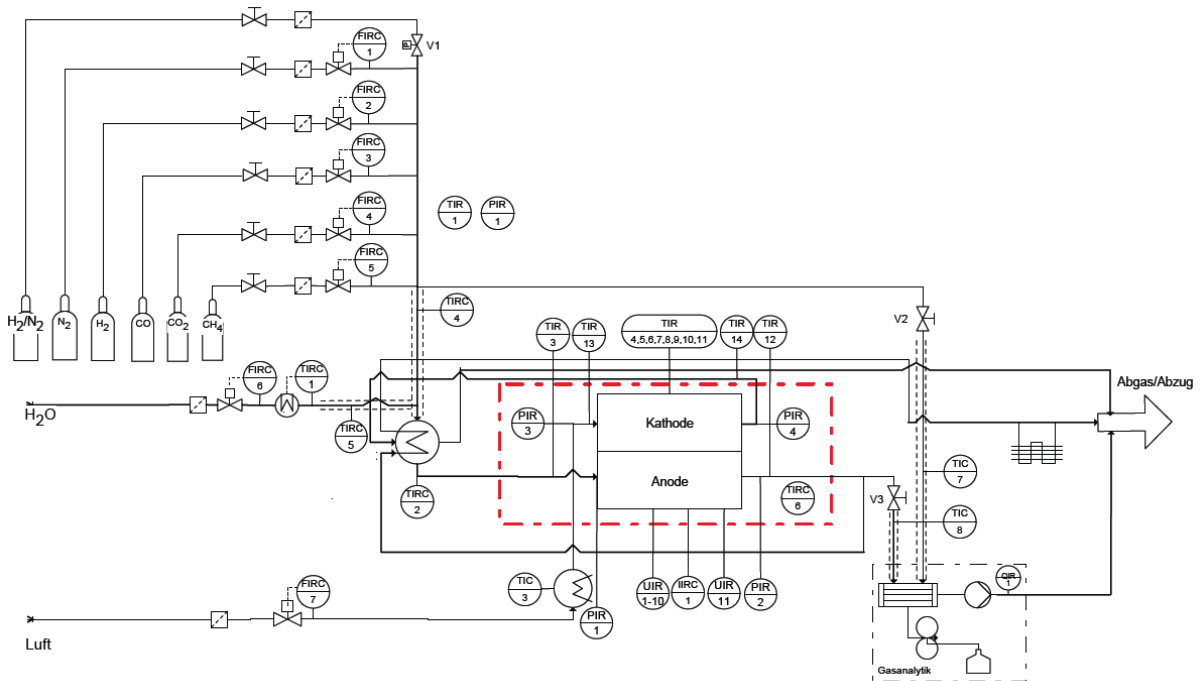


Abbildung 6.1.2: R-I-Fließbild des CUTEC SOFC-Prüfstandes

Die Online-Analytik zur Messung von CO, CO₂, H₂ und CH₄ am Anodenein- und Anodenausgang wurde mit einem neuen Kühler zur Wasserabscheidung aufgerüstet. Zur Analyse werden Infrarot- und Wärmeleitfähigkeitsanalytoren der Fa. Siemens eingesetzt. Die Zuleitung zum Varian Mikro-GC wurde so gestaltet, dass zukünftig Online-Analytik und Gaschromatograph zeitgleich messen können.

Die im Ofen fest installierte Grundplatte für MK100-Stacks besitzt einen Brenngasein- und einen Brenngasausgang, welche zu den Anschlüssen des MK200-Stacks um 90° versetzt sind. Außerdem besitzt der MK200-Stack zwei Brenngasein- und zwei Brenngasausgänge. Besonderes Augenmerk galt deshalb der Konstruktion einer Adapterplatte (Abbildung 6.1.3) um die vorhandene Grundplatte an die Gasversorgung des MK200-Stacks anzupassen. Dabei ist eine Gleichverteilung des Brenngases auf beide Anodeneingänge sicherzustellen um lokale Brenngasverarmung zu verhindern. Der Anodeneingang der Grundplatte wurde durch einen gefrästen Kanal mittig auf den Gasverteilungskanal der Adapterplatte verlegt, das gleiche Prinzip wurde beim Anodenausgang zur Bündelung der Anodenabgase benutzt. Der Kathodenein- und Kathodenausgang wurde durch schräge Langlöcher verlegt. Zur Gewährleistung der Luftversorgung wurden außerdem neue Lufthutzen konstruiert.

6.1 Betriebsverhalten MK200 Stack

Die Lufthutzen stehen auf der Adapterplatte über den schrägen Langlöchern und leiten die Kathodenluft in die offene Kathode. Zusätzlich benötigt der MK200-Stack eine externe Verspannung. Die im Auslieferungszustand angebrachten internen Verspannschrauben gewährleisten nach Betrieb des Stacks bei 850°C keine ausreichende Verspannung mehr. Im heißen Zustand setzt sich der Stack und die von den Verspannschrauben aufgebrachte Kraft sinkt, um mechanische Beschädigungen durch eine unzureichende Verspannung des Stacks zu verhindern ist eine externe Verspanneinheit von Nöten.

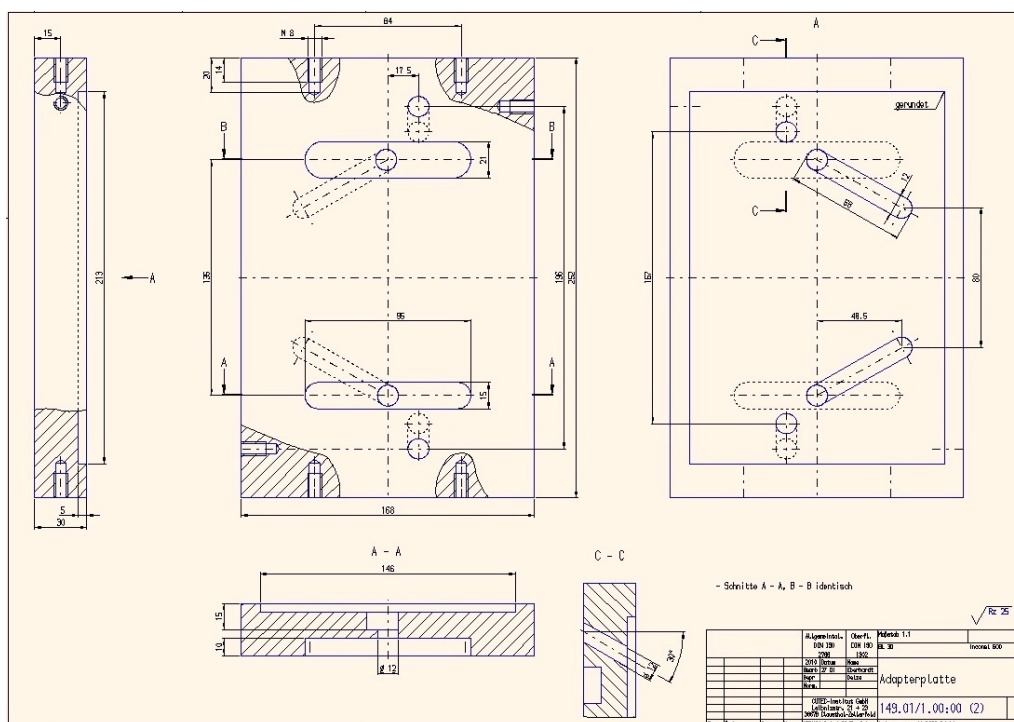


Abbildung 6.1.3: Adapterplatte zur Anpassung des SOFC-Prüfstandofens an die MK200-Stackgeometrie

Die Verspanneinheit besteht aus einer zusätzlichen Grundplatte, welche auf die Adapterplatte gelegt wird, und einer Abschlussplatte über dem Stack. Beim Ausbau des Stacks können diese Platten mit Gewindestangen und Federn mit den geforderten 60 kg verspannt werden, bevor man die Auflagegewichte entfernt. Die Konstruktion der Verspanneinheit erfolgte zeitgleich, da alle Bauteile beim Ersteinbau des MK200-Stacks benötigt werden. Der vollständige Aufbau des Stacks im Ofen ist in Abbildung 6.1.4 zu sehen. Die Lufthutzen werden durch ein Auflagegewicht an den Stack gepresst, welcher mit 60 kg -Auflagegewichten zur Verspannung belastet ist.



Abbildung 6.1.4: MK200 im Prüfstandsofen, von unten nach oben: Grundplatte, Adapterplatte, Verspannplatte, Stack mit seitlichen Lufthutzen, Verspannplatte, Auflagegewichte

6.1.2 Betrieb mit simuliertem Biogasformat

Für den Aufbau des SOFC-Biogas-Systems wird ein ISM mit zwei MK200-Stacks verwendet. Vom Hersteller sind lediglich Angaben zur elektrischen Leistung und Wirkungsgrad im Wasserstoffbetrieb verfügbar, um die Leistung mit Reformatgas aus der kombinierten Trocken- und Dampfreformierung abschätzen zu können, wurden Versuche mit einem MK200-Stack in der Ofenumgebung des SOFC-Prüfstandes durchgeführt. Die Ergebnisse eines MK200-Stacks sind repräsentativ, um die elektrische Leistung und den Wirkungsgrad des ISM zu ermitteln, müssen die erzielten Ergebnisse lediglich mit der Anzahl der später einzusetzenden Stacks multipliziert werden. Dazu wurden vom ZBT die thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzungen für Methankonzentrationen von 55, 65 und 80 Vol.-% berechnet. Die Berechnungen wurden für eine Reformeraustrittstemperatur von 600, 700 und 800 °C, sowie einem O/C_{Ref} von 1, 5; 1, 75; 2; 2, 25 und 2, 5 durchgeführt. Da ein $O/C_{Ref} \leq 2$ im späteren Systembetrieb nicht vorgesehen ist, wurden diese Ergebnisse für die Aufstellung des Versuchsplanes nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für die Reformertemperaturen von 600 °C und 800 °C, welche nach Aussage des ZBT nicht zu erwarten sind. Der Biogaseintrag wurde für die Simulationen mit 2, 85 l_N/min (Systembetrieb 5, 7 l_N/min) festgelegt, Grundlage dieser Annahme war ein Eintrag von ca. 1, 1 kW chemischer Energie für den Referenzfall ($x_{CH_4} = 0, 65$; $P_{el} \geq 500$ W). Zusätzlich zu den ausgewählten Versuchspunkten aus der Simulation wurden seitens CUTEC Versuchspunkte mit geringerem Methaneintrag und daraus resultierend geringerem Brenngaseintrag berechnet. Das gesamte Versuchsprogramm ist im Anhang (11.0.1) dargestellt, ganzzahlige Versuche markieren die vom ZBT simulierten Versuchspunkte.

Um eine hohe Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden alle Versuche bei einer Stacktemperatur von $855\text{ }^{\circ}\text{C}$ am obersten Zellblock sowie bei einer mittleren Einzelzellspannung von $0,7\text{ V}$ in Zellblock eins durchgeführt. Der Zellblock eins ist, aufgrund der niedrigeren Zelltemperatur am Brenngaseingang, der Zellblock mit der niedrigsten Spannung und wurde als Referenz gewählt. So wird zu keinem Zeitpunkt die Einzelzellspannung von $0,7\text{ V}$ unterschritten und eine hohe Lebensdauer des Stacks gewährleistet. Die Ergebnisse aller Versuchspunkte sind in Abbildung 6.1.5 und Abbildung 6.1.6 in Abhängigkeit von der chemischen Energie am Reformereingang dargestellt. Die tabellarische Auflistung aller Ergebnisse befindet sich im Anhang (11.0.2).

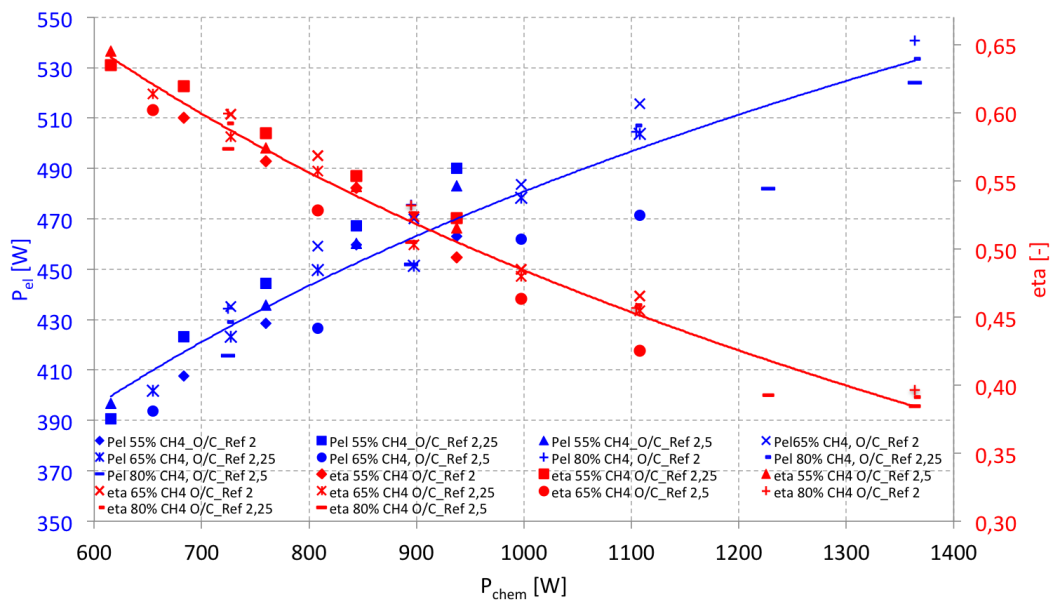


Abbildung 6.1.5: elektrische Leistung und elektrischer Wirkungsgrad der Versuche mit simuliertem Biogasreformat

Für alle Methankonzentrationen steigt die elektrische Leistung mit steigender chemischer Eingangsleistung, gleichzeitig sinkt aber der elektrische Wirkungsgrad. Wie erwartet erreicht der MK200-Stack bei 1100 W chemischer Energie am Eingang und 65 Vol.-% CH_4 im Biogas eine elektrische Leistung von $\geq 500\text{ W}$, befindet sich mehr Wasser im Reformat ($O/C_{Ref} = 2,5$) werden nur 471 W erreicht. Mehr Wasser in der Brenngasmischung führt zu einem kleineren OCV, bei Stromfluss resultiert durch die Verschiebung der U-I-Kennlinie eine niedrigere elektrische Leistung, wenn die gleiche Betriebsspannung gewählt wird. Der Wirkungsgrad verhält sich gegenläufig zur elektrischen Leistung, mit steigender chemischer Eingangsleistung fällt dieser für alle Methankonzentrationen. Die erreichbaren elektrischen Leistungen für die simulierten Betriebspunkte ohne Volumenstromvariation betragen 463 bis 524 W , die für den Systembetrieb mit zwei MK200-Stacks anvisierten 1 kW werden bei 65 bis 80 Vol.-% Methan problemlos erreicht. Die Betriebsspannung des Stacks wurde mit $\geq 21\text{ V}$ (42 V ISM) sehr konservativ gewählt, im Systembetrieb kann die Spannung bis auf 39 V gesenkt und somit das FU und die erreichbare Leistung noch gesteigert werden. Dies ermöglicht auch bei kleineren Methankonzentrationen als 65 Vol.-% und/oder höheren O/C_{Ref} -Werten Leistungen von 500 W pro Stack.

Die Wirkungsgrade der MK200-Versuche bewegen sich zwischen 39 und 65 \% . Betrachtet

6 Untersuchung der Systemkomponenten

man den Systemwirkungsgrad und die Brenngasausnutzung (Abbildung 6.1.6) in Abhängigkeit von der chemischen Eingangsleistung zeigt sich, dass der Wirkungsgrad in erster Linie vom Brenngasnutzungsgrad abhängt. Bei sehr großen chemischen Eingangsleistungen können zwar hohe Leistungen aber keine hohen FUs erreicht werden und der Wirkungsgrad sinkt. Für den Systembetrieb mit hohen Wirkungsgraden muss es also Ziel sein, einen Betriebspunkt zu wählen, bei dem der Brenngasnutzungsgrad möglichst hoch ist, die erzeugte elektrische Leistung aber trotzdem dem Auslegungswert von $500 W_{el}$ pro Stack entspricht.

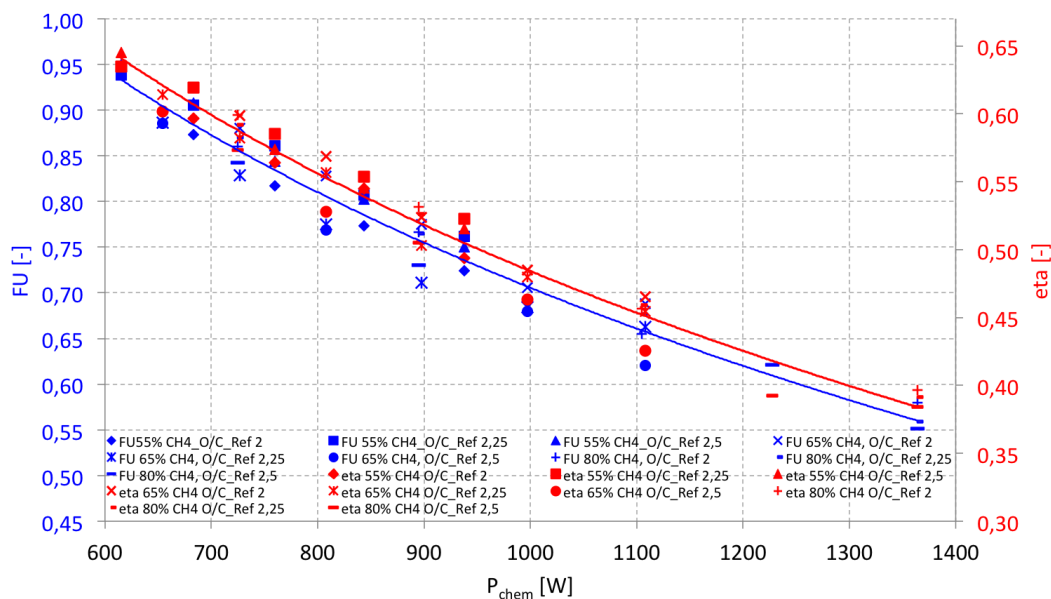


Abbildung 6.1.6: elektrischer Wirkungsgrad und FU der Versuche mit simuliertem Biogasreformate

Der limitierende Faktor im SOFC-Biogas-System ist die chemische Energie, die dem Nachbrenner zugeführt wird. Es muss soviel Energie auf den Brenner gelangen, dass die in den Reformier eingekoppelte Wärmemenge mindestens den Wärmebedarf der endothermen Reformierungsreaktionen kompensiert. Die benötigte Wärmemenge des Reformers variiert mit der Methankonzentration. Für den Designbetriebspunkt mit $5,7 \text{ l}_N/\text{min}$ Biogas bei 55 bis 80 Vol.-% CH₄, $T_{Ref} = 630 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Annahme, dass die Produkte mit $550 \text{ }^\circ\text{C}$ in den Reformier eintreten, liegt der mit CHEMCAD® ermittelte Wärmebedarf zwischen 420 bis 616 W (Tabelle 6.1.1). Betrachtet man die chemische Energie, welche nach der Umsetzung des Reformats im Stack ($FU = 0,7$) noch für die Wärmeerzeugung im Brenner zur Verfügung steht, zeigt sich, dass selbst bei niederkalorischem Biogas mit 55 Vol.-% Methananteil ausreichend Wärme eingekoppelt werden kann.

Nach den Voruntersuchungen am MK200-Stack wurde der Designbetriebspunkt angepasst und auf nunmehr $5,09 \text{ l}_N/\text{min}$ Biogas (65 Vol.-% CH₄) festgelegt, die chemische Eingangsleistung für das SOFC-Biogas-System beträgt dann 1980 W und entsprechend 990 W für einen MK200-Stack. Die Versuchspunkte 23,1; 26,1 und 29,1 entsprechen dem neuen Designbetriebspunkt. Diese Betriebspunkte lieferten 462 – 484 W und einen elektrischen Wirkungsgrad von 46 – 49 % bei FUs von 68 – 71 %. Erhöht man im Systembetrieb später das FU durch Herabsetzen der Spannung, ist eine elektrische Leistung von 1 kW bei Wirkungsgraden $\geq 50 \%$ darstellbar.

Versuch	CH ₄ Vol.-%	P _{chem} Eingang W	O/C _{Ref}	P _{chem} auf NBK W	Wärmebedarf Reformie- rung W	Abwärme ISM W
8	55	1875	2	638	420	751
11	55	1875	2,25	561	433	817
14	55	1875	2,5	585	445	791
23	65	2216	2	841	479	825
26	65	2216	2,25	925	497	813
29	65	2216	2,5	1046	512	766
38	80	2738	2	1403	570	856
41	80	2738	2,25	1490	594	819
44	80	2738	2,5	1504	616	803

Tabelle 6.1.1: Im SOFC-Biogas-System für die Nachverbrennung nutzbare chemische Energie, Wärmebedarf der Reformierung und ISM-Abwärme der vom ZBT simulierten Betriebspunkte

Der experimentell ermittelte elektrochemische Wirkungsgrad der SOFC (Definition siehe Kapitel 2.3.2) bewegte sich in den untersuchten Betriebspunkten zwischen 54 und 58 %. Die Betriebspunkte der Simulation des ZBT (ohne Volumenstromvariation, siehe Tabelle 6.1.1) ergaben elektrochemische Wirkungsgrade von 55 – 56 %, d.h. 44 – 45 % der chemischen Energie des im Stack umgesetzten Reformats wurden in Wärme umgewandelt. Diese Wärme wird zum größten Teil über die Kathodenluft abgeführt und im geplanten SOFC-Biogas-System nicht genutzt (siehe Tabelle 6.1.1 Abwärme ISM) . Würde man diese Wärme durch den Einsatz eines Wärmetauschers zur Vorheizung der Kathodenluft einsetzen, könnten im Gesamtsystem je nach Betriebspunkt 750 – 856 W genutzt werden und so bis zu 45 l_N/min Kathodenluft von 20 °C auf 800 °C vorgeheizt werden. Die Nutzung der Abwärme erhöht den Nettosystemwirkungsgrad, das im Projekt konzipierte und realisierte System soll aber dem reinen Funktionsnachweis dienen, deshalb sind alle angegebenen Systemwirkungsgrade elektrische Bruttowirkungsgrade und von der Nutzung der Abwärme wurde abgesehen.

6.1.3 Referenzversuch

Während des Versuchsbetriebes muss durch Anfahren eines Referenzpunktes überprüft werden, dass der Stack nicht degradiert ist. Als Referenzpunkt diente der bei Auslieferung von Sunfire durchgeführte Versuchspunkt mit 10 l_N/min Brenngas (40 Vol.-% H₂, 60 Vol.-% N₂) bei 10 A Stromfluss und einer Stacktemperatur von 850 °C (top plate). Dieser Referenzpunkt wird zu Beginn jedes Versuchstages eingestellt und die resultierende Spannung notiert (Abbildung 6.1.7). Die Spannung am 08.07. wurde bei 850 °C gemessen und liegt aufgrund der niedrigeren Temperatur niedriger als an den anderen Versuchstagen. Die Stackspannung bewegt sich durchgehend zwischen 24,8 und 25,3 V. Eine Degradation konnte nicht festgestellt werden, die leicht schwankenden Werte sind der Stacktemperaturverteilung geschuldet. Die minimale und maximale Stacktemperatur ist in Abbildung 6.1.7 ebenfalls eingetragen. Durch den Aufbau im Ofen kann die Temperatur zwar relativ gut gesteuert werden, aber durch das von unten in den Stack mit 750 °C eintretende Brenngas nimmt die Stacktemperatur nach oben zu. Eine exakt gleiche Temperaturverteilung bei den einzelnen Versuchen kann nicht sichergestellt werden.

6 Untersuchung der Systemkomponenten

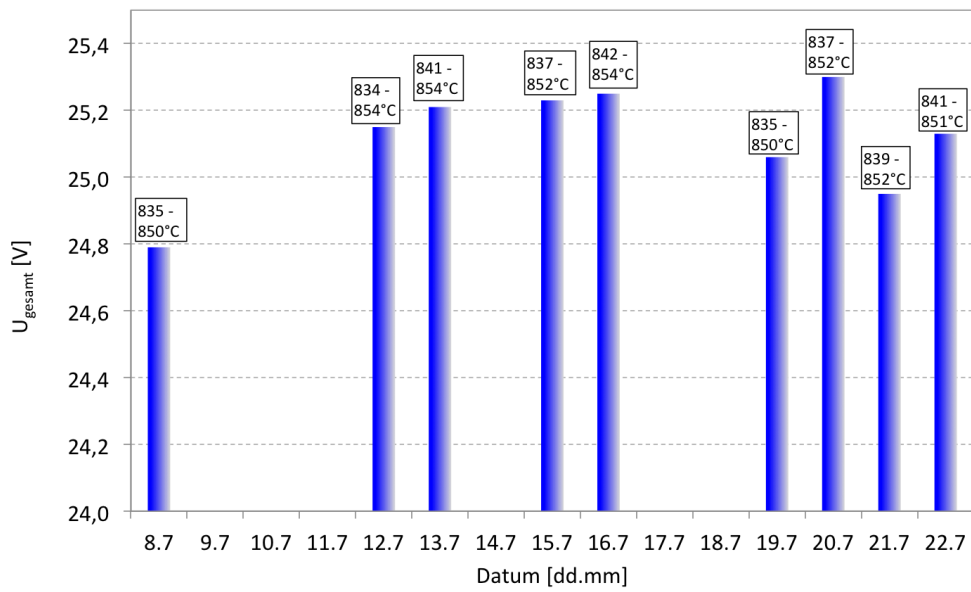


Abbildung 6.1.7: Stackspannung am Sunfire Referenzpunkt, I = 10 A

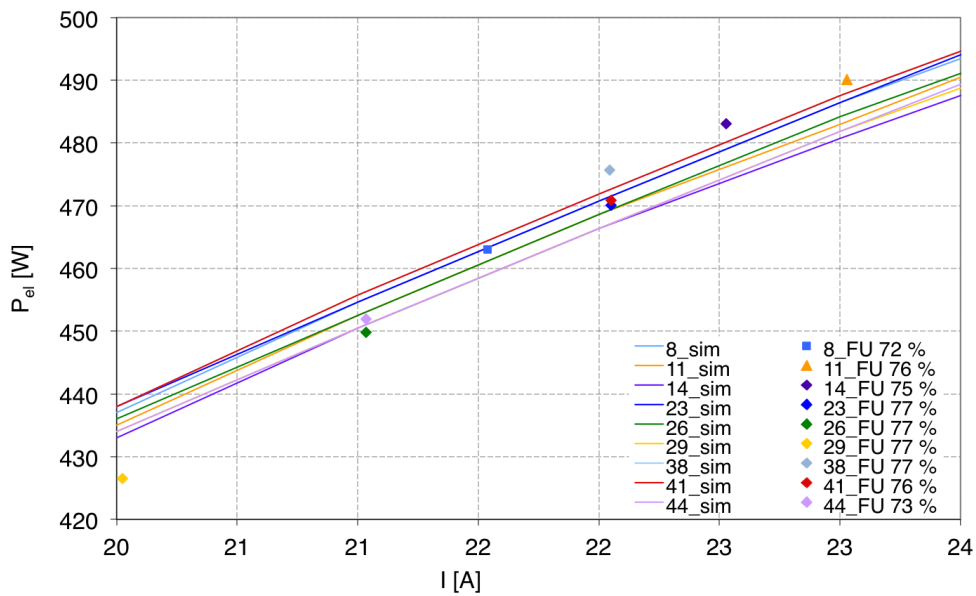


Abbildung 6.1.8: Vergleich der bei sunfire für einen MK200-Stack simulierten Stackleistung bei 75 % FU mit den experimentellen Daten des CUTEC

6.1.4 Vergleich Stackleistung mit Sunfire-Simulation

Beim Stackhersteller sunfire ist ein Berechnungstool vorhanden, mit dem zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen, die zu erwartende Stackleistung für die simulierten Reformatgasmischungen berechnet wurde. Für diese Simulation wurde ein FU von 75 % angenommen. Die Simulationsergebnisse wurden CUTEK zur Verfügung gestellt und sind in Abbildung 6.1.8 dargestellt. Die experimentell ermittelten Werte bei annähernd gleichen FUs wurden ebenfalls in das Diagramm eingetragen und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen. Die Abweichung der experimentellen Daten zu den Simulationsergebnissen lag bei ca. 5 %, die Voraussage der Stackleistung mit Biogasreformat wurde somit bestätigt.

6.1.5 Interne Reformierung

Zusätzlich zur Untersuchung des Stackverhaltens bei Betrieb mit verschiedenen Reformatgasmischungen wurde der MK200-Stack mit reinem Methan in Anwesenheit der Reformierungsmittel H_2O und CO_2 betrieben.

Da die Methanreformierung nickelkatalysiert ist und im Temperaturbereich von 650 – 1000 °C abläuft, ist aus reaktionstechnischer Sicht auch eine direkte Umsetzung von Methan mit CO_2 und H_2O am Nickel der Anode möglich. Damit würde eine dem Stack vorgeschaltete Reformierung überflüssig und die Komplexität des Systemkonzeptes deutlich verringert. Beide Reaktionen sind endotherm und führen bei unzureichender Wärmezufuhr zu einer deutlichen Abkühlung des Stacks.

Erfahrungen der CUTEK mit der vorherigen Stackgeneration MK100 zur internen Methanreformierung zeigten, dass die Wärmefreisetzung im Stack auch unter Vollast (bei 850 °C Ofentemperatur) nicht ausreicht, um die Endothermie der Reformierungsreaktionen zu kompensieren und es zu für die Zelle schädlichen Temperaturgradienten kommen kann. Da der MK200-Stack deutlich höhere Leistungen erzielt, sollte geprüft werden, ob bzw. bis zu welchen Methananteilen der Stack ausreichende Wärmemengen für die interne Reformierung liefern kann. Relevant wird dies im späteren Systembetrieb bei einem Ausfall der Reformierung bzw. einer Degradation des Reformerkatalysators, denn dann gelangen deutlich größere Methanvolumenströme in das ISM-Modul. Die Kenntnis des Stackverhaltens bei der Beaufschlagung mit größeren Methanmengen ist außerdem für die Abfahrstrategie des SOFC-Biogas-Systems notwendig.

Um Rußbildung zu unterdrücken, wurde für alle Versuche ein S/C-Verhältnis von 2 am Stackeingang eingestellt, also größere Wassermengen zugeführt, als stöchiometrisch für die Reformierung benötigt werden. Mit einem S/C von 2 kann wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben die Rußbildung wirkungsvoll unterdrückt werden. Zusätzlich wird bei Stromfluss Wasser produziert, wodurch das lokale S/C in der Zelle deutlich höher ist. Als Grundlage für den Versuchsplan dienten wiederum die Biogasmessungen aus der Kampagne 2009/2010 (Kapitel 5.2.3.1). Im Mittel über den gesamten Zeitraum wurden 66 % Methan und 32,5 % Kohlendioxid gemessen. Die Biogasmenge von 2,85 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$ entspricht somit einem Methanvolumenstrom von 1,88 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$.

Im Rahmen der Versuche wurde die Gasmischung (Biogas plus Wasser) mit Stickstoff verdünnt und dann auf den Stack gegeben. Es wurde bei jedem Versuch soviel Stickstoff dosiert, dass dem Stack immer 12,6 $\text{l}_\text{N}/\text{min}$ Brenngas zugeführt wurde. Tabelle 6.1.2 zeigt die untersuchten Betriebspunkte und Ergebnisse.

6 Untersuchung der Systemkomponenten

Biogas l_N/min	CH_4 l_N/min	CO_2 l_N/min	N_2 l_N/min	H_2O l_N/min	P_{chem} W	FU	P_{el} W	η_{el}
0,56	0,38	0,19	11,32	0,75	225	0,95	152	0,68
1,12	0,75	0,37	9,95	1,50	450	0,90	281	0,62
1,68	1,13	0,56	8,69	2,26	675	0,74	356	0,53
2,25	1,5	0,74	7,31	3,01	900	0,75	468	0,52
2,81	1,88	0,93	6,05	3,76	1125	0,65	511	0,45
3,37	2,26	1,11	4,76	4,51	1350	instabil		

Tabelle 6.1.2: Versuchspunkte und Ergebnisse der internen Reformierung in einem MK200-Stack

Bei Methanvolumenströmen größer $1,88 \text{ l}_N/\text{min}$ wurde keine Leistungssteigerung mehr beobachtet und das FU sank. Gleichzeitig sank die Stacktemperatur beim Überschreiten dieser Methanmenge trotz Vollastbetrieb und Ofenumgebung kontinuierlich ab, so dass der Versuchspunkt mit $2,26 \text{ l}_N/\text{min}$ Methan nach 5 Minuten abgebrochen und ein stabiler Betrieb mit $1,88 \text{ l}_N/\text{min}$ Methan angefahren wurde. Die Stickstoffverdünnung für diesen Betriebspunkt wurde schrittweise reduziert bis auf Null reduziert und der Stack wurde mit $1,88 \text{ l}_N/\text{min}$ Methan und einem S/C von 2 betrieben. Dieser Betriebspunkt wurde bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ Ofentemperatur für 20 Minuten gehalten (Abbildung 6.1.9), dabei stellte sich nach zehn Minuten eine konstante mittlere Stacktemperatur von $851 - 852 \text{ }^\circ\text{C}$ ein.

In der Ofenumgebung kann der MK200 demnach stabil mit reinem Methan bzw. einer Biogasmischung betrieben werden, außerhalb des Ofens wird trotz Vollastbetrieb die Stacktemperatur absinken, da die Betriebstemperatur nicht ausschließlich durch die Kathodenluftzufuhr aufrecht gehalten werden kann. Der Betrieb einer SOFC mit Biogas ohne Reformierstufe benötigt demnach Stacks mit einer höheren Leistungsdichte.

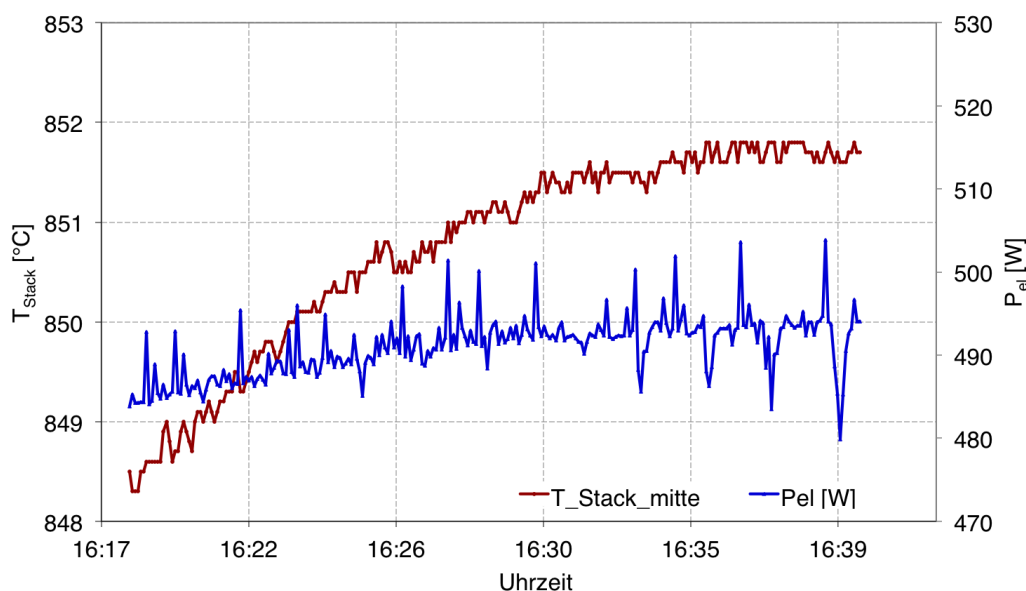


Abbildung 6.1.9: Temperaturverlauf der mittleren Stacktemperatur im Vollastbetrieb mit $1,88 \text{ l}_N/\text{min}$ Methan

6.2 Langzeitversuch MK200 mit synthetischem Biogasreformat

Anhand der CHEMCAD® Simulation wurde der Wärmebedarf der internen Reformierung für jeden Betriebspunkt berechnet. Für die Berechnung wurde die Eintrittstemperatur der Biogasmischung in den Stack auf 660 °C und die Reformierungstemperatur auf 850 °C festgelegt. Der Wärmebedarf für das Aufheizen des Brenngases auf 850 °C ist im Wärmebedarf der Reformierung berücksichtigt. In Tabelle 6.1.3 sind die Volumenströme für H₂, CO und CH₄, die sich aus der CHEMCAD® Simulation für die jeweilige Methanzufuhr im thermodynamischen Gleichgewicht ergeben, sowie die chemische Leistung dieses Biogasreformats $P_{chem, Ref}$, die vom Stack umgesetzte chemische Energie $P_{chem, nutz}$, der elektrochemische Wirkungsgrad η_{el} , die Abwärme des Stacks Q_{Stack} und der Wärmebedarf der Reformierung Q_{Ref} dargestellt.

Biogas l _N /min	H ₂ l _N /min	CO l _N /min	CH ₄ l _N /min	η_{chem}	$P_{chem, Ref}$ W	$P_{chem, nutz}$ W	Q_{Stack} W	Q_{Ref} W
0,56	1,08	0,42	0,0006	0,56	283	269	117	74
1,12	2,16	0,83	0,0013	0,55	565	508	227	148
1,68	3,25	1,25	0,0019	0,56	848	630	274	222
2,25	4,35	1,67	0,0026	0,55	1136	852	384	297
2,81	5,43	2,09	0,0032	0,55	1419	920	410	369
3,37	6,51	2,51	0,0038	0,55	1701	922	412	445

Tabelle 6.1.3: Simulationsergebnisse für die Versuche zur internen Reformierung: thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung des Reformats, elektrochemisch umgesetzte chemische Energie, Wärmeproduktion des Stacks und Wärmebedarf der Reformierung

Das experimentelle Ergebnis, dass bei Überschreitung der 1,88 l_N/min CH₄ der Wärmebedarf der Reformierung die Wärmeproduktion der Zellreaktion überschreitet, wurde durch die Berechnung bestätigt. Im Falle eines Totalausfalls der Reformierung im späteren Systembetrieb muss das SOFC-Biogas-System demnach heruntergefahren werden, um eine Stackschädigung durch Temperaturgradienten zu verhindern.

6.2 Langzeitversuch MK200 mit synthetischem Biogasreformat

Nachdem die Voruntersuchungen mit synthetischem Biogasreformat abgeschlossen waren, wurde ein Langzeitversuch mit dem MK200-Stack über 1400 Stunden zur Degradationsabschätzung im Reformatgasbetrieb durchgeführt. Als Versuchspunkt wurde V29 gewählt, dies entspricht dem Reformat bei 65 Vol.-% CH₄ bei einem O/C_{Ref} von 2,5 und somit dem Designbetriebspunkt für das SOFC-Biogas-System. Die Reformatgaszusammensetzung ist in Tabelle 6.2.1 dargestellt, die Brenngasmenge betrug 9,97 l_N/min.

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O
c [Vol.-%]	52,3	17,7	1,1	9,8	19,2
V [l _N /min]	5,21	1,76	0,11	0,98	1,91

Tabelle 6.2.1: Brenngaszusammensetzung des Langzeitversuches mit dem MK200 Stack

6 Untersuchung der Systemkomponenten

Es wurde ein Strom von 20 A eingestellt, dies entspricht nicht dem Vollastbetrieb, gewährleistet aber zu jedem Zeitpunkt die Einhaltung der minimalen Einzelzellspannung von 0,7 V an Zellblock eins. Grund für diese Vorgehensweise ist die Gasanalyse, welche 0,5 l_N/min Messgas benötigt, sobald eine Analyse am Anodeneingang durchgeführt wird, entzieht diese dem Stack Brenngas und die Einzelspannungen sinken. In Abbildung 6.2.1 ist der Verlauf der elektrischen Leistung, der Stackspannung und das FU dargestellt. Im gesamten Versuchszeitraum betrug die elektrische Leistung bei 20 A und dem oben genannten synthetischen Biogasreformat 460 bis 464 W bei einem FU von 0,55 bis 0,57. Die Stacktemperatur betrug konstant 854 bis 856 °C, dies wurde durch Regelung des Ofens auf 820 °C erreicht. Nach 546 Stunden Dauerbetrieb fiel die Wasserversorgung aus und der Stack wurde für 55 Stunden mit Wasserstoff bei 20 A betrieben. Im Diagramm ist dies durch den Anstieg des FU auf 0,7 und einen leichten Anstieg der elektrischen Leistung auf 469 W zu erkennen. Nachdem der Wasser-Mass-Flow-Controller repariert war, wurde der Reformatgasbetrieb fortgesetzt.

Der Stack wurde mit Reformatgas über 1400 Stunden stabil und ohne messbare Degradation betrieben. Der Sunfire-Referenzpunkt nach 1000 Stunden Dauerbetrieb ergab keine Degradation, die Spannung bei 10 A Stromfluss betrug exakt die 25,4 V des Auslieferungszustandes.

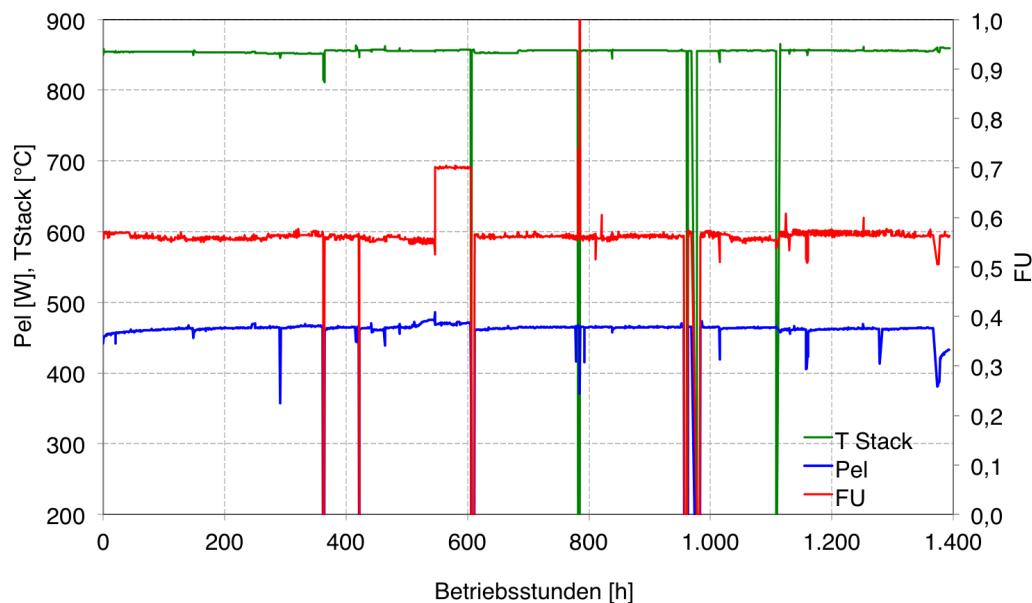


Abbildung 6.2.1: MK200 Langzeitversuch mit synthetischem Biogasreformat

Nach 1400 Stunden musste der SOFC-Prüfstand aufgrund eines Stromausfalles im gesamten Clausthaler Stadtgebiet unplanmäßig heruntergefahren werden. Der Prüfstand verfügt über eine USV, welche den Steuerrechner, die MFC und die Messtechnik für 20 Minuten versorgt. Das heißt, dass nach 20 Minuten keine adäquate Gasversorgung mehr sichergestellt werden kann. Die Thyristorsteller der Heizungen funktionieren ebenfalls nicht mehr, außerdem fällt die Raumabsaugung aus. Aus diesem Grund wurde die Kathodenluft abgestellt und die Formiergasspülung, welche beim Stromausfall automatisch über ein Nadelventil aktiviert wurde, deaktiviert und durch Stickstoff ersetzt, um keine brennbaren Gase

in das nunmehr unbelüftete Absaugrohr zu leiten. Im Normalbetrieb wird die Anlage unter Formiergas und Kathodenluft mit einer Abkühlrate von 4 K/min heruntergefahren.

Der Thermozyklus durch den Stromausfall ergab eine deutlich schnellere, unkontrollierte Abkühlung, mit Stickstoff auf der Anode und ohne Kathodenluft, was zu einer Degradation des Stacks von 8 % bezogen auf den Auslieferungszustand ($25,4 \text{ V}$) führte.

Der Langzeitbetrieb mit Biogasreformat zeigte keine Degradation des MK200-Stacks, eine beschleunigte Alterung durch Einsatz einer Reformatgasmischung tritt nicht auf. Das SOFC-Biogas-System kann dauerhaft mit Biogas betrieben werden ohne, dass Leistungseinbußen der MK200-Stacks zu erwarten sind.

6.3 Reformerentwicklung

Die Entwicklung der Reformer- und Nachbrennereinheit oblag, wie eingangs erwähnt, dem ZBT. Die nachfolgenden Bilder sind dem Schlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 16126N “Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle” [85] entnommen. Weitergehende Untersuchungen und detaillierte Ergebnisse sind dem Abschlussbericht [85] und der Literatur [86], [88], [87] zu entnehmen.

Das Reformermodule besteht aus Reformer, Nachbrenner, Wasserverdampfer und Überhitzer. Ausgelegt wurde es anhand von Katalysatoruntersuchungen und einer Gesamtsystemsimulation, welche ein breites Spektrum von Betriebspunkten abdeckte. Der Reformer muss bei Methankonzentrationen von 40 bis 80 Vol.-%, einem O/C_{Ref} von 2,0 bis 2,5 und einer Temperatur von 550 bis $650 \text{ }^\circ\text{C}$ zuverlässig arbeiten. Dabei sollte eine Raugeschwindigkeit von 10000 l/h nicht überschritten werden. Die Raugeschwindigkeit für den Brennerkatalysator im Betrieb mit Anodenabgas wurde vom Hersteller mit 200000 l/h angegeben. Damit ergab sich ein Reaktorvolumen von 94 ml für den Reformer und 62 ml für die Nachbrennkammer. ([85], S. 81-82) Beide Reaktoren wurden in einem Rohr-in-Rohr-Konzept vereint, um eine optimale Wärmeübertragung zu gewährleisten. Es wurde ein 3D-Modell erstellt und der An- und Abströmbereich konstruiert, anschließend wurde der Reformer-Brenner-Reaktor im ZBT gefertigt. Abbildung 6.3.1 zeigt den fertigen Reformer-Brenner-Reaktor und die Simulation der Strömungsgeschwindigkeiten im Anströmbereich des Nachbrenners.

Der Reformer wurde anschließend am ZBT-Prüfstand getestet ([85], S. 86). Der Brenner wurde mit synthetischem Anodenabgas beaufschlagt, die Anodenabgaszusammensetzung ergab sich aus den Stackversuchen des CUTEK-Institutes. Gemessen wurden die Gaskonzentration am Reformerausgang, das Temperaturprofil und der Druckverlust.

Der Reformer arbeitete im thermodynamischen Gleichgewicht und es stellten sich Reformeraustrittstemperaturen zwischen $635 - 660 \text{ }^\circ\text{C}$ ein ([85], S. 89). Die ermittelten Druckverluste betragen für die Verdampfer-Überhitzer-Reformer-Strecke 12 mbar und 30 bis 32 mbar für die Nachbrennkammer ([85], S. 89). Der hohe Druckverlust der Nachbrennkammer ist nachteilig für den Betrieb des SOFC-Biogas-Systems, denn dort sollte anodenseitig ein Druck von 30 mbar nicht überschritten werden.

6 Untersuchung der Systemkomponenten

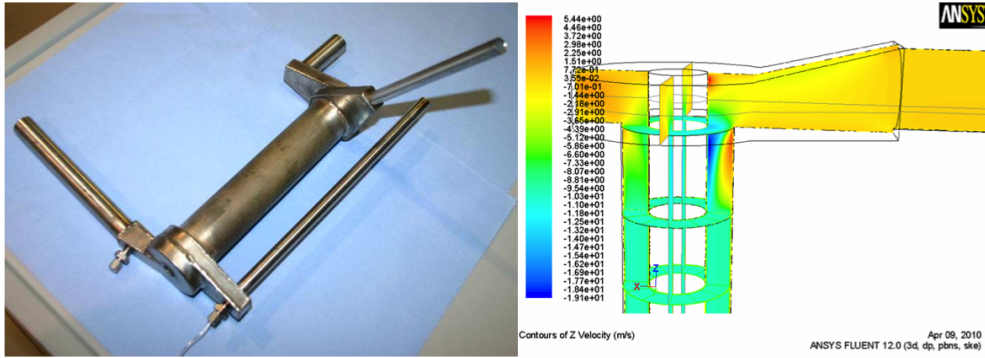


Abbildung 6.3.1: Reformer-Brenner-Reaktor und Strömungssimulation des Brenneranströmbereiches (Quelle: [85], S.83)

Nach Abschluss der Charakterisierung wurde das Reformermodul eingehaust und zum CUTEC transportiert. Abbildung 6.3.2 zeigt das fertige Reformermodul wie es auch im SOFC-Biogas-System eingesetzt wurde.

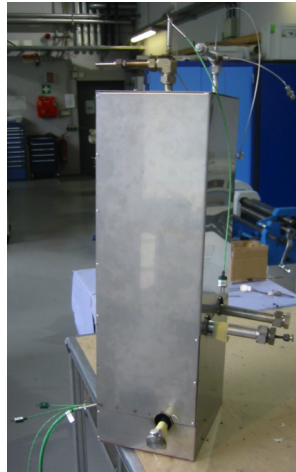


Abbildung 6.3.2: Reformermodul mit Isolierung und Einhausung (Quelle: [85], S. 94)

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

Nachfolgend werden die dem CUTEK obliegenden Arbeitspakete zum Aufbau und Betrieb des SOFC-Biogas-Systemes beschrieben. [85] Die Erstinbetriebnahme des SOFC-Biogas-Systems erfolgte in Zusammenarbeit mit dem ZBT, dabei erfolgte gleichzeitig eine detaillierte Einweisung zum Betrieb der Reformier-Brenner-Einheit.

7.1 Entwicklung RI-Fließbild, Messstellenspezifikation

Das Fließbild wurde im Rahmen des Projektes in Zusammenarbeit mit dem ZBT entwickelt, welches die Messstellenliste für das Reformiermodul lieferte. Nach mehreren Iterationsschritten, wurde das in Abbildung 7.1.1 dargestellte RI-Fließbild für das Systemkonzept festgelegt. Die ursprünglich vorgesehene Gasdosierung mit drehzahlgeregelten Pumpen wurde für alle Feedströme durch MFC ersetzt, um eine möglichst genaue Regelung zu gewährleisten. Außerdem ersetzte die elektrische Heizung der Kathodenluft den im ersten Entwurf vorgesehenen Wärmetauscher, um den Anfahrbetrieb zu beschleunigen und Hochtemperaturnadelventile für die Regelung der Kathodenluft, zur Versorgung der Nachbrennkammer und des Wärmetauschers, zu umgehen. Eine präzise Regelung der 850 °C heißen Kathodenluft ist technisch bei den vorliegenden Volumenströmen nicht zu realisieren. Durch den Einsatz einer elektrischen Zuheizung kann der Stack separat geheizt bzw. gekühlt werden und die Regelung der Nachbrennerluft erfolgt präzise durch einen gesonderten MFC. Des Weiteren bietet sich die Möglichkeit der Nachbrennkammerkühlung durch die Zuführung kalter Luft. Für den Fall, dass die Nachbrennerluft vorgeheizt werden muss um ausreichend Wärme für die Reformierung zur Verfügung zu stellen, wurde ein Heizschlauch eingeplant.

Die Gaslaufwege für den Standardbetrieb sind im Fließbild rot für energiereiches Brenngas und rotbraun für abgereichertes Brenngas nach der SOFC und der Nachbrennkammer gekennzeichnet. Kaltes Abgas ist blau markiert. Das gekühlte und entfeuchtete Biogas passiert zunächst die Schwefelfalle und wird in einen Gasspeicher gepumpt. Ein MFC (FIRC3) dosiert das Biogas, welches vor dem Verdampfer mit dem vom Wasser-MFC (FIRC2) geförderten Wasser gemischt wird. Das Biogas-Wasser-Gemisch passiert den Verdampfer, in dem das Wasser in die Gasphase überführt wird. Anschließend wird das befeuchtete Biogas auf die Reformereintrittstemperatur überhitzt und im Reformier umgewandelt. Das Reformiergas passiert dann die Anode, wird verstromt und gelangt anschließend in die Nachbrennkammer. Dort wird das Anodenabgas mit kalter Luft (FIRC6) gemischt und katalytisch verbrannt. Eine gesonderte Biogasdosierung auf die Nachbrennkammer wird durch FIRC4 ermöglicht, dies ist bei Methankonzentrationen < 50 Vol.-% notwendig, um der Reformierung ausreichend Wärme zur Verfügung zu stellen. Der heiße Nachbrennerabgasstrom passiert wiederum den Überhitzer und Verdampfer und stellt die erforderliche Wärme für diese Komponenten im Gegenstrom zur Verfügung, bevor er das System verlässt. Die Kathode wird durch FIRC1 gesondert mit Luft versorgt und durch einen elektrischen Vorheizer auf 650 bis 850°C vorgewärmt, hinter dem Stack wird sie direkt in die Absaugung

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

abgeführt. Eine Gasanalyse des Reformats und Anodenabgases wird durch Abzweige vor (V2) und nach (V3) dem ISM-Modul ermöglicht. Messstellen für Druck (PIR), Temperatur (TIR), Spannung (UIR) und Strom (IIR) komplettieren das SOFC-Biogas-System und ermöglichen die Regelung und Beurteilung des Betriebsverhaltens der Einzelkomponenten.

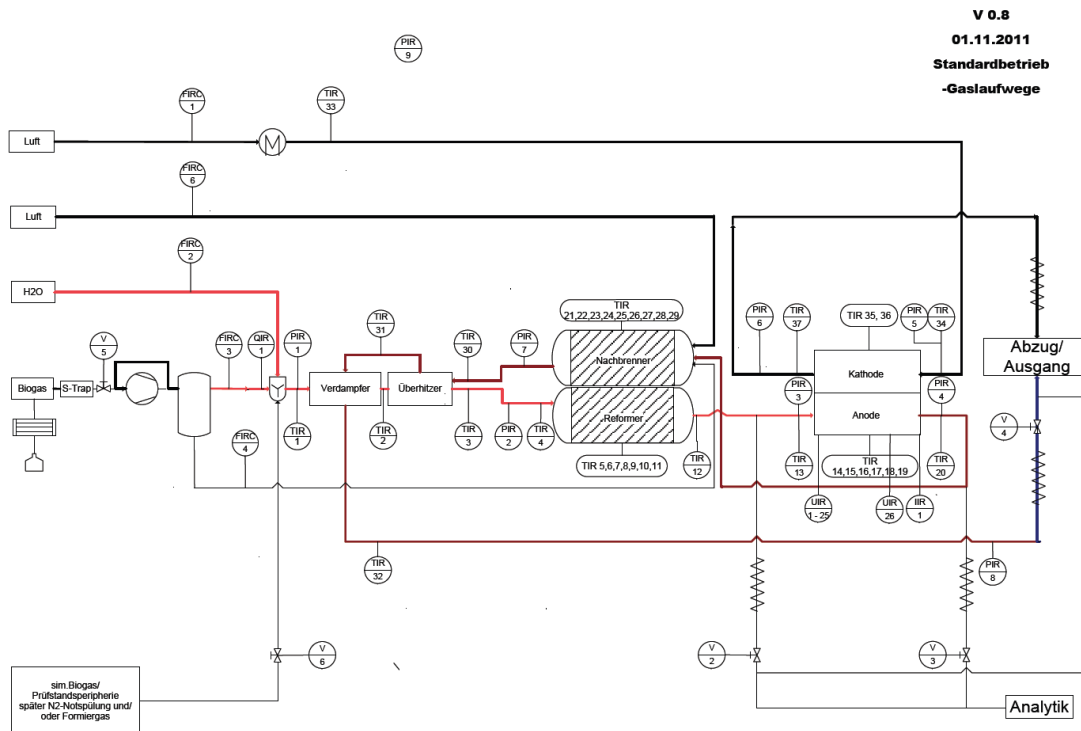


Abbildung 7.1.1: RI-Fließbild SOFC-Biogas-System, Gaslaufwege im Standardbetrieb

Anhand des Fließbildes wurden die Messstellen aufgelistet und die benötigten Mess- und Regelbereiche festgelegt. Die komplette Messstellenliste ist im Anhang dargestellt. Die notwendige Hardware für die Steuerung des Systems wurde anhand der Messstellenliste ausgewählt und beschafft. Es wurde ein modulares Compact-RIO-System von National Instruments gewählt, welches in Echtzeit arbeitet und bei einem Rechnerausfall das System autark steuert. Für die Programmierung und Bedienung wurde Lab-View 10 als Steuerungssoftware eingesetzt und eine Workstation mit redundanter Raid-Festplattenarchitektur verwendet.

7.2 Systemkomponenten

7.2.1 Kathodenluftvorheizung

Die Kathodenluftvorwärmung muss 40 bis 200 l_N/min Luft von 20 °C auf 850 °C erwärmen können. Die vom Stackhersteller angegebene maximale Aufheizrate im Anfahrbetrieb liegt bei 10 K/min [36], diese Aufheizrate muss der Vorwärmer mindestens besitzen. Recherchen ergaben, dass elektrische Luftvorwärmer mit dem geforderten Temperaturbereich und den kleinen Volumenströmen kaum lieferbar sind. Das EBZ Dresden stellt speziell für Brennstoffzellenanwendungen einen geeigneten Lufterhitzer her. Die Aufheizrate beträgt 20 K/min

von 20 bis 750 °C und 10 K/min von 750 bis 850 °C. Dieser Lufterhitzer wurde inklusive Steuerung beschafft und im System integriert. In Abbildung 7.2.2 ist der Lufterhitzer dargestellt. Der Weg zum Kathodeneingang sollte möglichst kurz sein, um Wärmeverluste gering zu halten, deshalb wurde der Luftvorwärmer direkt auf dem ISM platziert.

7.2.2 Mediendosierung

Biogas

Biogas muss im Systembetrieb auf den Anodenpfad (FIRC3) und bei Auskühlung des Reformers zusätzlich auf die Nachbrennkammer (FIRC4) dosiert werden. Die Dosierung muss exakt und fluktuationsfrei geschehen. Aus diesem Grund wurden MFC im SOFC-Biogas-System eingesetzt. Um das System von den Druckschwankungen auf der Biogasleitung zu entkoppeln und eine Abfahrreserve beim Ausfall des Biogas bereitzustellen, wurde das Biogas mit einer Membran-Gasförderpumpe, M&C Tech Group N9KPE, in einen Pufferbehälter (50 l) gefördert. Der mit 1,5 bar beaufschlagte Pufferbehälter speist die Biogas-MFC. Hier wurden low delta p Ready-Smart MFC der Firma Vögtlin, speziell für Biogas (70 Vol.-% CH₄, 30 Vol.-% CO₂) mit einem Regelbereich von 0,1 bis 10 l_N/min für den Reformer und 0,05 bis 5 l_N/min für die Nachbrennkammer eingesetzt. Der Fehler beim Einsatz von Biogasen mit 50 bis 80 Vol.-% CH₄ in diesen MFC ist mit 0,3 bis 0,6 % zu vernachlässigen.

Wasser

Am Auslegungspunkt mit 5,09 l_N/min Biogas werden 6,74 l_N/min Dampf für die Reformierung benötigt. Um einen möglichst weiten Bereich an Betriebspunkten zu ermöglichen, wurde ein Brooks Flomega 5892 MFC (FIRC2) mit 1,8 bis 16,6 g/min Flüssigdosierung (entspricht 2,2 bis 20 l_N/min Dampf) eingesetzt.

Luft

Luft wird als Kathodenluft mit 0 bis 200 l_N/min und für die Kühlung der Nachbrennkammer mit 0 bis 50 l_N/min benötigt. Auch hier wurden Ready-Smart-MFC der Firma Vögtlin eingesetzt. Beide MFC benötigen entölte Druckluft, um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Im CUTEC ist eine Druckluftaufbereitung mit Ölabscheider und Partikelfilter direkt an der Druckluftleitung installiert. Nach Auskunft der Nordzucker AG ist die dort vorhandene Druckluft nicht entölt. Aus diesem Grund wurde das SOFC-Biogas-System mit einer Futura Wartungsstation der Firma Riegler, bestehend aus Kugelhahn, Druckregler, Vorfilter zum Abscheiden fester Partikel, Ölabscheider und einem Aktivkohlefilter zur Absorption von Öldampf bis zu einem Restölgehalt von 0,005 mg/m³, ausgestattet.

7.2.3 Elektronische Last

Als Verbraucher für den elektrischen Strom wurde eine ET-Systems ELP/SLM80 Gleichspannungslast mit 8 kW Maximalleistung eingesetzt. Die Last erlaubt die Betriebsmodi konstant Strom, Spannung und Widerstand. In diesem System wurde mit konstant Strom gearbeitet. Beim Betrieb mit der im LabView implementierten Spannungsregelung wurde das SOFC-Biogas-System mit einer konstanten Spannung betrieben, der Betriebsmodus in der elektronischen Last wurde dabei nicht umgeschaltet.

7.2.4 Messtechnik

Drucksensoren

Im SOFC-Biogas-System kamen CTE8000 Differenzdrucktransmitter mit einem Messbereich von 0 bis 100 *mbar* zum Einsatz. Die Sensoren besitzen eine widerstandsfähige Keramik-Druckmesszelle in einem Edelstahlgehäuse und sind für korrosive Gase und Flüssigkeiten geeignet. Die Drucktransmitter sind kalibriert und temperaturkompensiert. Sie liefern ein verstärktes analoges Ausgangssignal mit 4 bis 20 *mA* und benötigen eine Versorgungsspannung von 12 bis 32 *V*.

Temperatursensoren

Es wurden zwei Thermoelementtypen eingesetzt. Das ISM besitzt bereits im Auslieferungszustand sieben Typ N (Ni-Cr-Si/Ni-Si-Mg) Mantelthermoelemente mit einem Temperaturmessbereich von -200 bis 1300 °C. Im Lufterhitzer kamen zwei Typ N-Thermoelemente zum Einsatz. Die Reformier-Brenner-Einheit ist mit zwei Typ K (Ni-Cr/Ni-Al) Stufenthermoelementen mit einem Messbereich von -200 bis 1372 °C und vier Typ K Mantelthermoelementen ausgestattet.

7.2.5 Steuerung

Die Steuerung des SOFC-Biogas-Systems erfolgte mit einem National Instruments, Compact NI cRIO 9022 mit Erweiterungschassis NI 9144 mit insgesamt 16 Steckplätzen für I/O-Module. Die Messtechnik wurde sukzessiv angeschlossen, getestet und in die Programmierung implementiert. Die Steuerung der MFCs erfolgte analog über 4 bis 20 *mA* mit NI 9203 (Analogeingang) und NI 9265 (Analogausgang) Module. Die Thermoelemente und Spannungsmessungen des ISM-Moduls wurden durch ein NI 9219 Modul mit 250 *V* galvanischer Trennung gemessen, da diese Thermoelemente im Betrieb potentialbehaftet sind. Die Verwendung herkömmlicher Thermoelementeingangsmodule führt zum Ausfall der Temperaturmessung im Systembetrieb. Alle übrigen Thermoelemente wurden mit einem Thermoelementeingangsmodule NI 9213 ausgelesen. Die Registrierung der Druckmesswerte übernahm ein NI 9208 Stromeingangsmodule. Zusätzlich wurde ein NI 9485 Relais eingesetzt, um die Heizpatrone des Nachbrenners und die Biogaspumpe zu schalten.

7.2.6 Programmierung der Steuerung

Vor der Programmierung der Steuerung wurde eine grafische Oberfläche zur Bedienung des Systems entworfen. Die Bedienoberfläche wurde in Anlehnung an das Fließbild konzipiert und ist in Abbildung 7.2.1 dargestellt. Sie ermöglicht die Einstellung und Überwachung aller Volumenströme, des elektrischen Stroms und der Betriebsgrenzen für den Fehlerstatus gelb. Zusätzlich wurde eine Spannungs- und Wasserregelung erarbeitet und programmiert. Diese können vom Bediener im Systembetrieb aktiviert und deaktiviert werden. Sind beide Regelungen aktiv, lässt sich nur der Biogasvolumenstrom einstellen, die Wasserdosierung erfolgt dann anhand des eingestellten O/C_{Ref} und des Methangehalts, welcher von der Biogasanalytik gemessen wird. Die Spannungsregelung erlaubt, wenn aktiv, keinen Eingriff auf den Sollwert des Stromes. Der Sollwert für die Spannungsregelung ist auch bei aktiver Regelung einstellbar und kann vom Bediener jederzeit geändert werden. Die implementierten Regelungen erleichtern den Systembetrieb erheblich, besonders im An- und Abfahrbetrieb. Es besteht keine Gefahr der Rußabscheidung, da jederzeit ein ausreichendes,

voreingestelltes O/C_{Ref} eingehalten wird. Selbst Schwankungen der Biogaszusammensetzung werden durch eine Anpassung der Wasserdosierung ausgeglichen. Die Regelung auf eine voreingestellte Stackspannung schützt einerseits den Stack vor Unterschreitung der Einzelzellspannung von 0,6 V und erhöht andererseits den Stromfluss, wenn mehr Biogas dosiert wird. Durch den erhöhten Umsatz in der Zelle wird die Nachbrennkammer geschützt. Der Nachbrennkammer würde bei Erhöhung des Biogaskvolumenstromes und gleichem Stromfluss mehr chemische Energie zugeführt werden, was zu einem deutlichen Temperaturanstieg führt und die NBK durch Deaktivierung des Katalysators irreversibel schädigt.

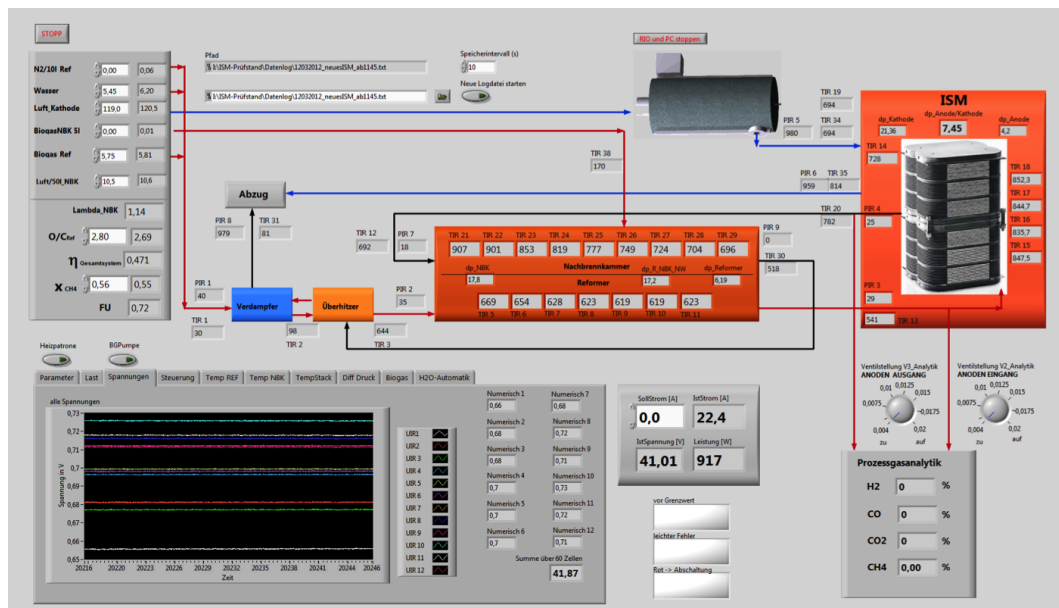


Abbildung 7.2.1: Bedieneroberfläche SOFC-Biogas-System LabView 10.0

Zusätzlich zur Anzeige der Temperaturen, Drücke, Spannungen und Volumenströme wurden Berechnungen für das Lambda der Nachbrennkammer, das FU und den Systemwirkungsgrad eingefügt, um diese Systemparameter während des Versuchsbetriebes direkt ablesen zu können. Die Ventilsteuerungen für die Gasprobenahme wurden ebenfalls in die Bedienoberfläche integriert. Für eine bessere Übersicht kompletieren Diagramme der Reformer-, Stack- und Nachbrennkammertemperaturen sowie der Differenzdrücke die grafische Oberfläche.

Um die Datenmengen der Logdatei im Standby-Betrieb zu minimieren, besteht die Möglichkeit, das Logintervall im Systembetrieb anzupassen.

7.2.7 Sicherheitskonzept

Zeitgleich zur Programmierung der Steuerung wurde ein Sicherheitskonzept entwickelt, welches drei Fehlerzustände, grün, gelb und rot, beinhaltet. Die Grenzwerte für die Reformer- und Brenneinheit wurden mit dem ZBT abgestimmt, die Grenzwerte für den Stackbetrieb ergeben sich aus den von Staxera festgelegten Betriebsgrenzen für das ISM-Modul.

Status grün wird beim Erreichen der parametrisierten Grenzen ausgelöst und dient lediglich der Warnung des Bedieners. Der Bediener hat weiterhin den vollen Zugriff auf alle Bedienelemente. Überschreitet ein Messwert die als betriebssicher eingestuft Grenzwerte,

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

greift Status gelb. Hier wird automatisch die Biogaszufuhr verringert, die Spannungs- und Wasserregelungen werden aktiviert, um das System in einen sicheren Betriebszustand zu versetzen. Der Bediener hat keinen Zugriff auf die Bedienelemente bis die Grenzwerte von Status gelb unterschritten und der Fehlerzustand quittiert wurde. Die Betriebsgrenzen für Status gelb sind im Betrieb einstellbar, in Tabelle 7.2.1 sind lediglich die vorab festgelegten Grenzwerte aufgezeigt.

Fehlerzustand	grün	gelb	rot
Reformertemperatur [°C]	800	850	850
Stacktemperatur [°C]	855	860	880
Nachbrennkammertemperatur [°C]	900	910	950
Differenzdruck Stack Anode/Kathode [mbar]	25	30	50
Druck Anode [mbar(ü)]	30	35	50

Tabelle 7.2.1: Parameter Fehlerzustände SOFC-Biogas-System

Erreicht das System trotz verringerter Biogaszufuhr die Grenzwerte von Status rot, wird es automatisch heruntergefahren, um die Zerstörung der Komponenten zu verhindern. Alle Volumenströme, außer der Kathodenluft, und die Biogaspumpe zur Befüllung des Pufferspeichers werden abgeschaltet und eine Stickstoffspülung mit 1 l_N/min wird aktiviert. So wird das System vor eintretendem Sauerstoff und damit einhergehender Oxidation der Anode geschützt. Die Spannungsregelung wird automatisch aktiviert. Die Last wird erst abgeschaltet, wenn das sich noch im System befindliche Brenngas umgesetzt ist und die Spannung unter 18 V fällt. Ein Lastabwurf, zeitgleich mit der Abschaltung der Volumenströme, erhöht schlagartig die chemische Energie im Brenner und kann dort zu Übertemperaturen führen, die den Katalysator schädigen. Die Spannungsregelung mit einem Nachlauf kompensiert dieses Problem, da weiterhin Brenngas umgesetzt wird. Der Bediener wird im Status rot per SMS benachrichtigt, so kann das System über Nacht im Volllastpunkt betrieben werden. Die Kathodenluft wird zu keinem Zeitpunkt automatisch abgeschaltet, um den Stack auf Betriebstemperatur zu halten und unnötige Thermozyklen zu verhindern. Liegt ein Problem vor, welches der benachrichtigte Bediener nicht umgehend beheben kann, muss die Kathodenluftvorheizung manuell am Eurotherm-Regler auf Abfahrbetrieb gestellt werden.

7.2.8 Gasanalytik

Die Analyse der Reformatgas- und Anodenabgaszusammensetzung wurde mit Siemens Online-Analysatoren und zusätzlich mit einem Varian Mikro-GC durchgeführt. Zur Wasserabscheidung aus dem Messgas wurde eine tragbare Gasaufbereitung PSS-5 für maximal 150 l_N/h Gasdurchfluss der Firma M&C TechGroup eingesetzt. Die Gasaufbereitung wurde zusätzlich mit einer Sun-Control WT 20.5-Wasserfalle zur Abscheidung von Kondensat und Staub versehen. Die eingesetzten Siemens-Analysatoren umfassten einen Calomat 6 Wasserstoffanalysator, einen Ultramat 6 und einen Ultramat 23 zur Analyse von CH₄, C₃H₈, CO und CO₂. Die Ultramatanalysatoren arbeiten nach dem NDIR-Zweistrahlgegentaktverfahren und die verwendeten Mehrschichtdetektoren gewährleisten eine hohe Selektivität und geringe Wasserdampfquerempfindlichkeit [81, 82].

Zusätzlich zur Online-Analytik wurde ein diskontinuierlich arbeitendes Varian Micro-GC mit 10 m Molsieb 5 Å und 10 m Pora-PlotQ-Säule zur Analyse von Permanentgasen, speziell H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H_{6,4,2} und C₃H_{8,6,4} eingesetzt. Das Mikro-GC erlaubt eine

gaschromatographische Trennung und Analyse mittels WLD-Detektor innerhalb von drei Minuten und ist damit zum Einsatz in der Prozessgasanalytik prädestiniert.

7.2.9 Systemaufbau

Das System wurde mit AutoCAD Inventor geplant, die Anschlussmaße des ISM-Moduls, die Anschlüsse für die Gasversorgung und das Abgas wurden mit dem ZBT abgestimmt. Es wurde ein Gestell aus Rose+Krieger-Aluminiumprofilen gebaut und die Komponenten sukzessive eingebaut. Zur Kompensation der thermischen Ausdehnung der Anodenein- und -ausgangsstrecke im Systembetrieb kamen Rohrkompensatoren aus 1.4841 Thermax zum Einsatz. Zwischen dem Lufterhitzer und dem Kathodeneingang wurde ebenfalls ein Kompensator installiert. Die Verbindungen wurden weitestgehend mit Swagelok-Verschraubungen realisiert, um eine spätere Lösbarkeit und den Austausch des ISM-Moduls zu ermöglichen. In Abbildung 7.2.2 ist der Systemaufbau dargestellt. Die Isolierung zwischen ISM-Modul und Reformer wurde dabei entfernt, zu sehen sind die Verschraubungen und Kompensatoren. Die Isolierung zwischen Reformer und ISM-Modul erfolgte zunächst mit Insulfrax-Dämmmatten und wurde später durch eine Hotbox mit Porextherm Ultramat-Isolierblöcken ersetzt.



Abbildung 7.2.2: SOFC-Biogas-System ohne Isolierung

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

Die Probenahmeleitungen für die Anodenein- und Anodenausgangsmessung sind im Bild ebenfalls demontiert, die Zuleitung ist zwischen ISM-Modul und Reformier-Brenner-Einheit zu sehen. Dort schlossen sich Rohrwendeln an, die zu den Entnahmeventilen auf der Rückseite des Systems führen. An den Abgasstrang (20 mm Winkelstück rechts oben auf der Reformier-Brenner-Einheit) wurde ein Wasserabscheider mit Siphon montiert, um Kondensatansammlungen in der Abgasleitung zum Abzug und damit einhergehende Druckschwankungen im System zu verhindern. Die Biogaspumpe und MFCs für die Gasversorgung befinden sich an der Rückseite der Steuereinheit auf einem Lochblech, von dort führen 6 mm-Rohrleitungen zum Eingang (links oben auf der Reformier-Brenner-Einheit) Die Luftzufuhr des Brenners befindet sich an der Rückseite des Reformier-Brenner-Moduls, dort wurde ein Heizschlauch (Bildmitte, schwarz) installiert, um die Luft bei Bedarf vorheizen zu können. Im unteren Teil des Gestells befinden sich der Steuerungsschrank mit Compact-RIO und Netzteil zur Versorgung der MFCs, Drucksensoren, Heizpatrone und Biogaspumpe, die elektrische Last und die Steuerung für den Lufterhitzer.

7.3 Inbetriebnahme Gesamtsystem im CUTEK

Die Erstinbetriebnahme des SOFC-Biogas-Systems erfolgte mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch. Der katalytische Nachbrenner vermag Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur umzusetzen. Auf diesem Weg wurde die Reformier-Brenner-Einheit auf Betriebstemperatur aufgeheizt und gleichzeitig das Brenngas auf $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgewärmt, bevor es in die Anode gelangte. Da die Anode zunächst reduziert werden muss, bietet sich ein Wasserstoff-Betrieb für eine möglichst schonende Inbetriebnahme an. Die Vorheizung der Kathode erfolgte mit $100\text{ l}_\text{N}/\text{min}$ Luft über den elektrischen Lufterhitzer, welcher die Luft mit $10\text{ K}/\text{min}$ bis auf $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorheizt. Nachdem die SOFC und der Gasprozess auf Betriebstemperatur waren, wurde ein Methan-Wasser-Gemisch auf den Reformier dosiert und das System zunächst mit Steam-Reforming getestet.

7.3.1 Anfahrstrategie

Die Erstinbetriebnahme mit Wasserstoff zeigte, dass die Aufheizung des Systems, speziell des ISM, aufgrund der großen thermischen Massen, sehr viel Zeit in Anspruch nimmt. Ziel war es, das System so aufzuheizen, dass Tagesversuche möglich sind. Das Aufheizen des Systems von Raumtemperatur auf $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ Betriebstemperatur benötigt ca. 8 bis 10 Stunden. Aufgrund dessen wurde das ISM über Nacht mit Hilfe des elektrischen Vorheizers und $100\text{ l}_\text{N}/\text{min}$ Kathodenluft auf ca. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgewärmt. Es wurde ein Stickstoffperrstrom von $1\text{ l}_\text{N}/\text{min}$ auf die Anode dosiert, um deren Oxidation zu verhindern. Der Lufterhitzer wurde mit $10\text{ K}/\text{min}$ auf $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgeheizt, so wird sichergestellt, dass der Lufterhitzer bei einem Ausfall der Luftdosierung durch eine Sicherheitsabschaltung nicht beschädigt wird. Höhere Betriebstemperaturen würde ein Durchglühen der Heizwendeln beim Ausfall des Luftvolumenstromes trotz Sicherheitsabschaltung nach sich ziehen. Die Reformier-Brenner-Einheit besitzt eine wesentlich kleinere thermische Masse und kann bei Inbetriebnahme des Brenners innerhalb von 30 bis 60 Minuten auf Betriebstemperatur des Systems vorgewärmt werden. Dazu wurden Biogas und Luft auf die Nachbrennkammer dosiert und der Stickstoffstrom auf dem Anodenpfad so eingestellt, dass aufgrund der Druckverhältnisse keine Rückströmung des Nachbrennerabgases auf die Anode möglich war. Sowie die Verdampfertemperatur $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreichte, wurde Wasser auf den Anodenpfad dosiert und nach Erreichen von $600\text{ bis }650\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Reformier die Reformierung gestartet. Zu diesem Zeitpunkt betragen die Stacktemperaturen ca. $720\text{ bis }750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mit Start der Reformierung

wurde umgehend Strom an der SOFC abgenommen und dieser solange schrittweise erhöht, bis die Betriebstemperatur von $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht war.

7.3.2 Methanbetrieb

Der Systemtest mit reinem Steam-Reforming erfolgte gemeinsam mit dem ZBT. Da die Reformier-Brenner-Einheit vom ZBT vorab getestet wurde, diente die Inbetriebnahme gleichzeitig der Einweisung des CUTEC-Personals im Umgang mit Reformier und Nachbrenner. Es wurde ein S/C von 3 festgelegt, um die Rußbildung sicher zu unterdrücken. Die Umschaltung von Wasserstoff auf Methan als Brenngas fand schrittweise statt, zusätzlich wurde der Brenngasstrom mit Stickstoff gemischt, um einen ausreichenden Volumenstrom auf die Anode zu gewährleisten. Tests mit Einzelstacks (Kapitel 6.1) ergaben einen minimalen Brenngasvolumenbedarf von $5\text{ l}_N/\text{min}$ pro Stack, für das ISM liegt dieser folglich bei $10\text{ l}_N/\text{min}$. Brenngasvolumenströme unterhalb dieser Grenze können bei Stromfluss zu einer lokalen Verarmung auf der Anode führen und eine Oxidation des Nickels verursachen. Zeitgleich mit dem Start der Reformierung wurde an der SOFC Strom abgenommen, um die chemische Energie auf der Nachbrennkammer konstant zu halten. Mit dieser Vorgehensweise wurden Methan und Stromfluss solange erhöht, bis die chemische Eingangsleistung des Systems annähernd der des Auslegungspunktes ($P_{chem} = 1979\text{ W}$) entsprach. Die Steam-Reforming-Versuche wurden an zwei aufeinander folgenden Tagen durchgeführt. Um das System auf Betriebstemperatur zu halten, wurde im Nachtbetrieb der Lufterhitzer auf $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Kathodenluft auf $100\text{ l}_N/\text{min}$ und der Anodengasstrom auf $1\text{ l}_N/\text{min}$ Stickstoff gestellt.

Am ersten Versuchstag wurde mit einem Methanvolumenstrom von $3,16\text{ l}_N/\text{min}$ ($P_{chem} = 1887\text{ W}$) eine elektrische Leistung von 955 W erreicht, das entspricht einem elektrischen Systemwirkungsgrad von 51% . Dieses Ergebnis konnte am zweiten Versuchstag reproduziert werden. In Abbildung 7.3.1 ist der zweite Versuch inklusive Anfahrbetrieb des Steam-Reformings dargestellt. Ab einer Nachbrennertemperatur (orange) von ca. $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Reformertemperatur (oliv) von ca. $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Methan dosiert. Dies führt zunächst zu einem Temperaturanstieg in der Nachbrennkammer und im Reformier. Bei Erreichen der $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Grenze im Nachbrenner wurde an der SOFC Strom gezogen, was zu einem sofortigen Temperatureinbruch führt. Daraufhin wurde der Methanvolumenstrom erhöht und das System sukzessiv durch abwechselnde Erhöhung des Stroms und des Methanvolumenstromes an den Nennbetriebspunkt gefahren. Innerhalb von 90 Minuten konnte der Betriebspunkt angefahren und das System stabil betrieben werden. Mit einer chemischen Eingangsleistung von 1800 W wurde eine elektrische Leistung von 970 W erreicht, dies entspricht einem Systemwirkungsgrad von 54% . Leistung und Wirkungsgrad lagen somit über dem Versuch vom Vortag trotz geringerer chemischer Eingangsleistung, die SOFC erreichte somit ein höheres FU als im ersten Versuch. Dieses Verhalten ist nach Aussagen von sunfire für MK200-Stacks typisch, direkt nach Inbetriebnahme werden oftmals geringere Leistungen und FUs erreicht als im Dauerbetrieb. Zu erklären ist dieses Verhalten durch eine zunehmende Aktivierung der Kathode. An beiden Versuchstagen wurde die prognostizierte Leistung von 920 W übertroffen, auch die erreichten elektrischen Wirkungsgrade von 51 bis 54% lagen über dem Erwartungswert von 47% .

Nachdem das System für 100 Minuten ohne notwendige Eingriffe seitens des Anlagenfahrers stabil lief, wurden Gasproben am Stackausgang genommen, um sicherzustellen, dass der Reformier im Gleichgewicht arbeitet. In Tabelle 7.3.1 sind die Konzentrationen der mit ChemCad ermittelten thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung und der am Reformierausgang gemessenen Konzentrationen dargestellt. Als Berechnungsgrundlage im

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

ChemCad dienten die Volumenströme des Biogases (2,81 l_N/min) und Wassers (7,3 l_N/min), sowie die Reformerausgangstemperatur von 630 °C.

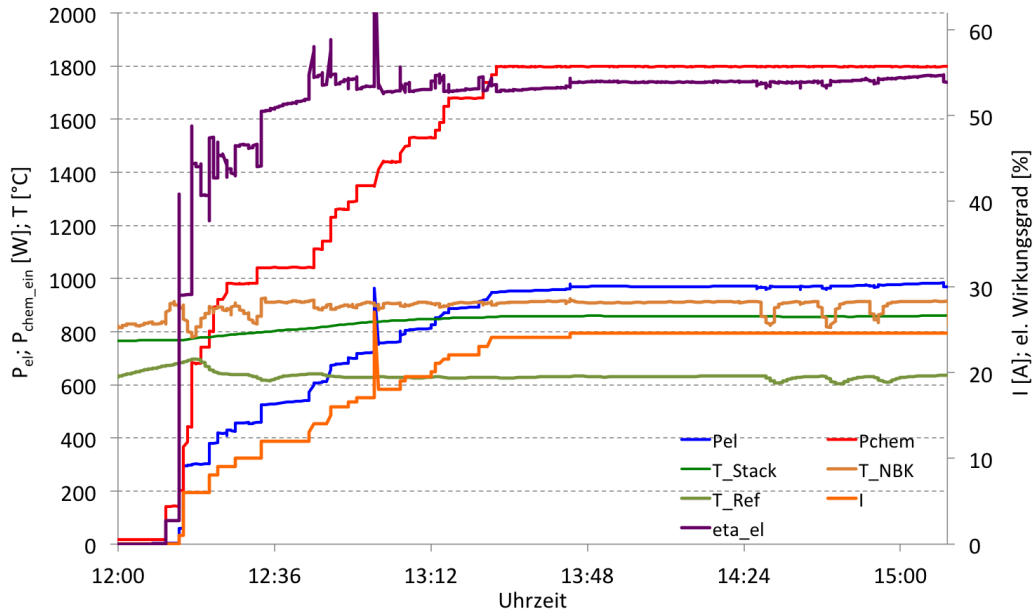


Abbildung 7.3.1: Steam-Reforming Betrieb des SOFC-Biogas-Systems inklusive Anfahrbetrieb

	H ₂ Vol.-%	CO Vol.-%	CH ₄ Vol.-%	CO ₂ Vol.-%
GG-Zusammensetzung (trocken, 630 °C)	74,1	10,2	4,9	10,9
GG-Zusammensetzung (trocken, 603 °C)	69,9	8	7,4	11,5
gemessene Zusammensetzung (trocken, 630 °C)	70,2	12,5	7,1	9,8

Tabelle 7.3.1: Vergleich der gemessenen Reformatgaszusammensetzung mit der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung

Die gemessene Reformatzusammensetzung weicht, besonders beim Methan, von der Gleichgewichtszusammensetzung ab. Der erhöhte Methananteil ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktionstemperatur niedriger ist als die für die Rechnung angesetzte Reformerausgangstemperatur. Da der Reformer kein gleichförmiges Temperaturprofil besitzt, wurde die Gleichgewichtsrechnung mit der gemittelten Reformertemperatur (603 °C) wiederholt. Die Konzentrationen der Gleichgewichtszusammensetzung bei 603 °C zeigen für Wasserstoff und Methan eine sehr gute Übereinstimmung, lediglich Kohlenmonoxid und Kohlendioxid weisen Abweichungen auf. Da diese Online-Analysatoren eine Querempfindlichkeit zum Methan besitzen und zum Zeitpunkt der Messung nicht exakt sichergestellt werden konnte, dass die Querverrechnung fehlerfrei arbeitet, wird davon ausgegangen, dass die ermittelten Konzentrationen fehlerbehaftet sind und der Reformer im Gleichgewicht arbeitet.

7.3.3 Betrieb mit synthetischem Biogas

Nachdem das System mit reinem Methan stabil betrieben und eine Anfahrstrategie entwickelt wurde, folgten Versuche mit synthetischem Biogas. Dazu wurde eine Biogasmischung mit MFCs generiert, in einen Pufferbehälter gefördert und online analysiert, um die gewünschte Methankonzentration exakt einzustellen. Die Biogasmischung wurde aus Methan 3.0 und Kohlendioxid 2.5 generiert, die Entschwefelung entfällt somit für Versuche mit dieser Mischung. Getestet wurden, zusätzlich zum reinen Steam-Reforming (100 % CH₄), Methangehalte von 55 bis 80 Vol.-%. Damit deckt der Versuchsplan Methankonzentrationen wie sie in Biogasanlagen mit verschiedenen Substraten üblich sind (vgl. Kapitel 5) und alle an der Biogasanlage der Nordzucker AG, Werk Uelzen erfassten Konzentrationschwankungen ab.

Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 7.3.2 dargestellt, der Steam-Reforming Versuchspunkt mit 100 Vol.-% Methan ist ebenfalls mit dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Konzentrationssteigerung des Methans im Biogas und dem höheren Wirkungsgrad ist sehr deutlich zu sehen. Bei 55 Vol.-% Methan im Biogas erreicht das System einen elektrischen Wirkungsgrad von 41 % und ab 65 Vol.-% Methan werden 48 % elektrischer Wirkungsgrad erreicht. Ab 80 Vol.-% Methan wird keine Wirkungsgraderhöhung mehr beobachtet. Dieses Verhalten ist durch die SOFC und deren Funktionsweise zu begründen. Bei geringeren Methangehalten muss mehr Biogas für die gleiche chemische Eingangsleistung dosiert werden. Daraus resultieren größere Brenngasvolumenströme, die eine kürzere Verweilzeit in der Zelle haben und zu geringeren Brenngasnutzungsgraden führen. Da weniger Brenngas umgesetzt wird, ist auch der Strom, welcher direkt proportional zum Umsatz ist, geringer und somit resultieren kleinere elektrische Leistungen und elektrische Wirkungsgrade.

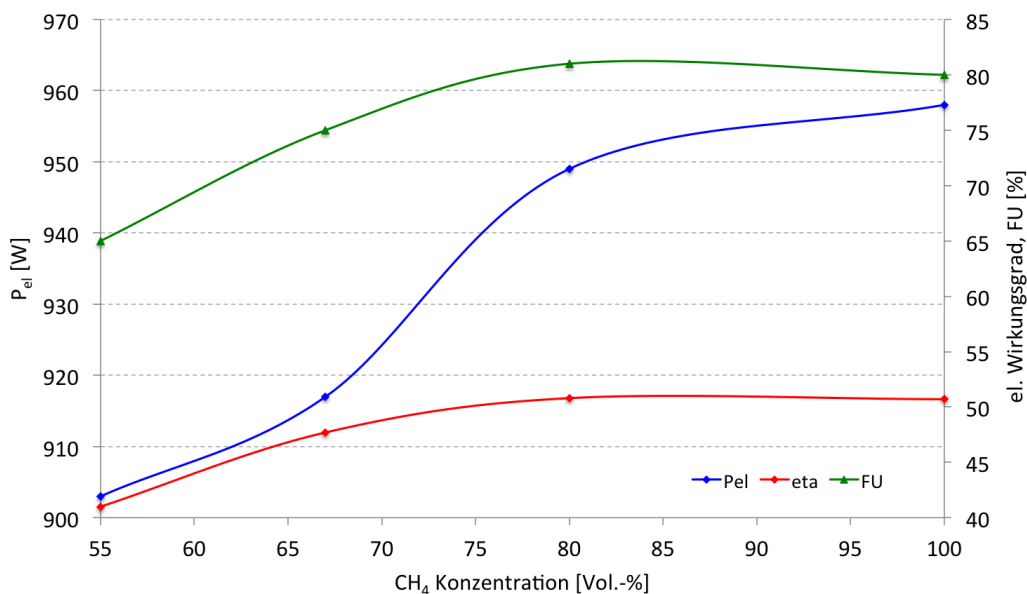


Abbildung 7.3.2: el. Systemleistung und el. Systemwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Methankonzentration

Um die Systemperformance bei fluktuierender chemischer Eingangsleistung zu beurteilen, wurde zusätzlich bei jeder Methankonzentration der Biogasdurchsatz variiert. Außerdem

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

wurde das O/C_{Ref} variiert, um den Einfluss des Wasseranteils im Reformatgas auf die Systemperformance zu untersuchen. Die Ergebnisse bei unterschiedlicher chemischer Eingangsleistung sind in Tabelle 7.3.2 dargestellt. Mit steigender chemischer Eingangsleistung und gleicher Methankonzentration steigt auch die elektrische Leistung, dies führt zu einem nahezu konstanten Systemwirkungsgrad. Höhere Methankonzentrationen liefern bei annähernd gleicher chemischer Eingangsleistung deutlich höhere Leistungen und Systemwirkungsgrade. Betrachtet man die Umsatzgrade (FU) zeigt sich, dass bei gleicher Methankonzentration die FUs relativ konstant sind, aber mit steigendem Methananteil deutlich ansteigen. Da bei höherem Methananteil deutlich weniger Biogas für die gleiche chemische Eingangsleistung dosiert werden muss, die Spannung aber bei allen Versuchen bei konstant 39 V lag, muss der Umsatzgrad steigen.

CH ₄ [Vol.-%]	P _{chem} [W]	P _{el} [W]	η _{el}	FU
55	2162	849	0,393	0,62
55	2204	903	0,410	0,66
55	2291	927	0,405	0,65
67	1860	889	0,478	0,76
67	1884	896	0,475	0,75
67	1926	918	0,476	0,75
80	1675	864	0,516	0,80
80	1771	905	0,511	0,81
80	1866	943	0,505	0,81
80	1962	957	0,488	0,78

Tabelle 7.3.2: el. Leistung, Wirkungsgrad und FU bei Variation der Methankonzentration

Variiert man das O/C_{Ref} , ändert sich der Wasseranteil des Brenngases. Mehr Wasser im Brenngas führt nach der Nernstgleichung (2.2.1) zu einer geringeren Leerlaufspannung und im Betrieb bei gleicher Spannung zu kleineren Strömen, verbunden mit einer geringeren elektrischen Leistung. Um die resultierende Gesamtspannung bei unterschiedlichen Wassermengen beurteilen zu können, wurde der Versuch ohne Spannungsregelung bei einem konstanten Stromfluss von 23 A und somit konstantem FU von 75 % durchgeführt. Wie sich dieses Verhalten der SOFC im Gesamtsystembetrieb auswirkt, wurde durch die Variation des O/C_{Ref} bei einem Methananteil des eingesetzten Biogases von 67 Vol.-% getestet (Abbildung 7.3.3). Das O/C_{Ref} wurde im Bereich 2,0 bis 3,0 variiert, dies entspricht einem Dampfstrom von 5 bis 8,1 l_N/min bei einem konstantem Biogasstrom von 4,8 l_N/min.

Das Gesamtsystem verhält sich wie erwartet: Mit steigendem O/C_{Ref} sinkt die Gesamtspannung und dadurch auch die elektrische Systemleistung und der Wirkungsgrad. Bei Erhöhung des O/C_{Ref} von 2,05 auf 3 sinkt die elektrische Leistung um 19 W, dies führt zu einem Wirkungsgradverlust von einem Prozentpunkt. Erhöht man den Wasservolumenstrom zum Reformier, enthält das Reformatgas ebenfalls mehr Wasser. Die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung des Reformatgases und die daraus resultierende Leerlaufspannung U_{OCV} , berechnet für die unterschiedlichen Wasserkonzentrationen, ist in Tabelle 7.3.3 dargestellt.

Betrachtet man die in Tabelle 7.3.3 dargestellte, mit Hilfe von Formel 7.3.1 und der in Kapitel 2.3.1 ermittelten reversiblen Zellspannung, berechnete Leerlaufspannung $U_{OCV,ges}$, sinkt diese mit steigendem Wasseranteil. Da für alle Versuche ein Strom von konstant

7.3 Inbetriebnahme Gesamtsystem im CUTEC

23 A eingestellt wurde, ist der Umsatz bei jedem Versuch gleich und die resultierenden Gesamtspannungen verhalten sich wie die Leerlaufspannung. Durch die Verschiebung der U-I-Kennlinie zu kleineren U_{OCV} , sinken auch die resultierenden Spannungen bei Stromfluss.

Daraus folgt, dass die resultierende Spannung unter Last mit steigendem O/C_{Ref} sinkt und damit auch die elektrische Leistung geringer ist.

$$U_{rev,OCV} = U_{rev}^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2O}^3 \cdot p_{CO_2}^2}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^3 \cdot p_{CO} \cdot p_{CH_4}} \right) \quad (7.3.1)$$

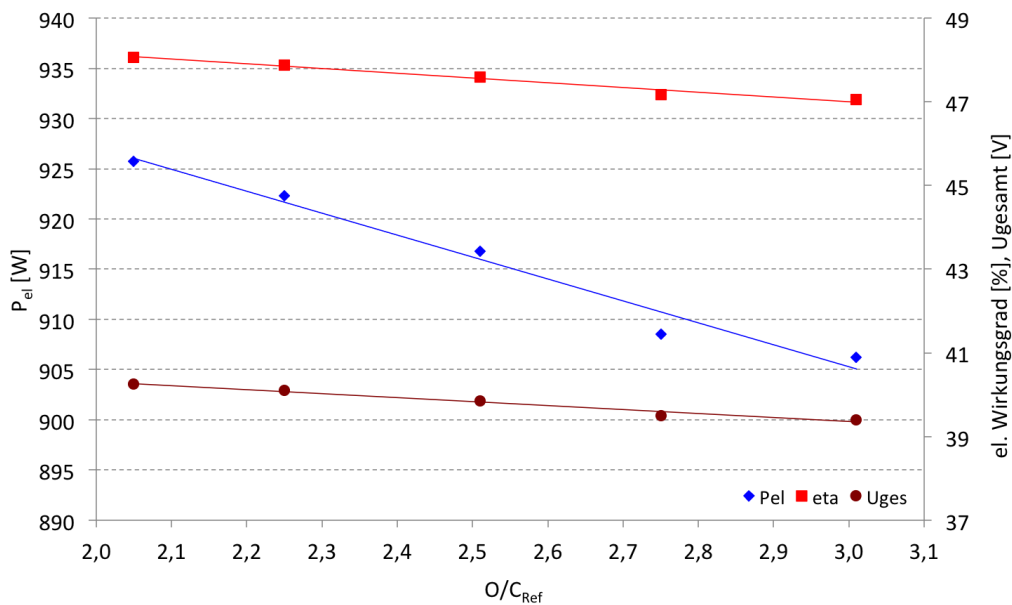


Abbildung 7.3.3: el. Systemleistung, el. Systemwirkungsgrad und Stackspannung in Abhängigkeit vom O/C_{Ref} ; Strom = konst. = 23 A

Biogas l _N /min	Wasser l _N /min	O/C _{Ref}	H ₂ [%]	CO [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	H ₂ O [%]	U _{OCV,EZ} [V]	U _{OCV,ges} [V]
4,8	5	2	44,51	8,48	5,08	13,79	28,14	1,030	61,82
4,8	5,65	2,2	44,78	9,94	7,00	13,92	24,37	1,028	61,67
4,8	6,5	2,5	44,64	10,90	8,35	13,94	22,19	1,023	61,41
4,8	8	3	44,16	11,11	8,92	13,6	20,99	1,016	60,97

Tabelle 7.3.3: Gleichgewichtszusammensetzung Reformat bei Variation der Wassermenge und resultierendes OCV der SOFC

Die Versuchsreihen am CUTEC waren mit diesen Untersuchungen abgeschlossen. Das vorausgesagte Verhalten aus den Stackvoruntersuchungen konnte im Systembetrieb abgebildet werden. Die erwartete elektrische Leistung (920 W) und der prognostizierte Wirkungsgrad (47 %) wurden erreicht und bei geschickter Betriebsführung sogar überschritten.

7.4 Betrieb an der Biogasanlage der Nordzucker AG

7.4.1 Aufbau an der Biogasanlage

Nachdem die Versuche mit synthetischem Biogas erfolgreich abgeschlossen waren, wurde das System nach Uelzen an die Biogasanlage der Nordzucker AG transportiert und dort erneut in Betrieb genommen. Dazu wurden Umbauten an der Gaszuführung vorgenommen und ein zusätzlicher Pufferbehälter installiert. Der Aufbau der Gaszuführung, Schwefelfallen und der Online-Analytik ist in Abbildung 7.4.1 dargestellt. Wie in Kapitel 5.3.3 bereits erläutert, müssen die Schwefelfallen für den Systembetrieb in Reihe geschaltet werden, um einen Eintritt von H_2S in die Reformier-Brenner-Einheit und in die SOFC beim Durchbruch der ersten Falle sicher zu verhindern. Die Fallen wurden so installiert, dass ein Bypass und eine Gasanalyse der Ausgangskonzentration im Reingas im Systembetrieb möglich ist. Die Analyse von H_2S kann, je nach Ventilschaltung, sowohl im Roh- als auch im Reingas durchgeführt werden. Die Analysatoren wurden so verschaltet, dass der CH_4 -Sensor permanent mit Biogas versorgt wird und kontinuierlich die aktuelle CH_4 -Konzentration misst. Die Sensoren für H_2S und CO_2 werden getrennt vom CH_4 -Sensor angeströmt und können über eine Ventilschaltung mit Luft gespült werden, um eine Blindwertanreicherung zu verhindern. So können alle für den Systembetrieb relevanten Biogasparameter jederzeit analysiert werden.

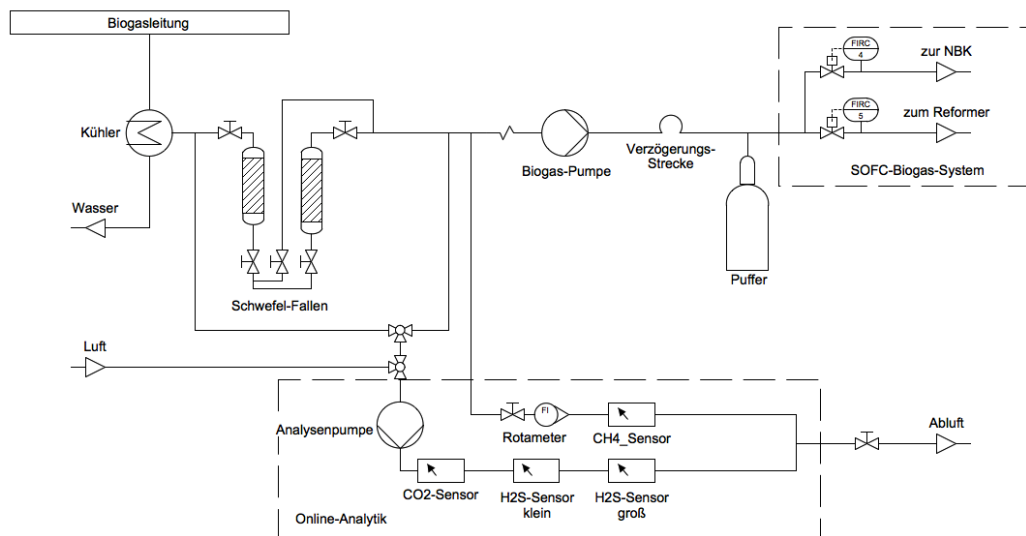


Abbildung 7.4.1: Fließbild Verschaltung Online-Analytik, Schwefelfallen und SOFC-Biogas-System an der Biogasanlage Uelzen

Das entfeuchtete und entschwefelte Biogas wird aufgeteilt und ein Teil passiert zunächst eine Verzögerungsstrecke und gelangt anschließend in den Pufferbehälter, welcher die MFC des SOFC-Biogas-Systems versorgt. Der Pufferbehälter ist so ausgelegt, dass das System aus einem Vollastbetriebspunkt bei plötzlichem Ausfall der Biogasversorgung kontrolliert heruntergefahren werden kann. Der andere Teil des Biogases durchströmt die Online-Analytik und wird vor der Biogaspumpe dem Reingas wieder zugeführt.

Die Zuleitungen für VE-Wasser und Druckluft wurden, nach vorheriger Absprache, von der Nordzucker AG am Aufstellungsort zur Verfügung gestellt. Ein Filtersystem zur Absecheidung von Öl aus der Druckluft wurde seitens CUTEC installiert, um den MFC für die

Kathodenluft nicht zu verunreinigen und einen Öleintrag in den elektrischen Luftherhitzer zu verhindern.

Während des Systemaufbaus wurde die Biogasanalytik bereits 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.

7.4.2 Variation Biogasdurchsatz

Die in Kapitel 7.3.3 bereits stichprobenartig durchgeführte Variation des Biogasdurchsatzes wurde an der Biogasanlage in größerem Umfang wiederholt. Die Versuche wurden alle bei einer konstanten Stacktemperatur von $855\text{ }^\circ\text{C}$, einer Stackspannung von 39 V und einem $\text{O}/\text{C}_{\text{Ref}}$ von 2,3 durchgeführt, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Das zuvor ermittelte Verhalten des Systems konnte auch mit realem Biogas abgebildet werden. Mit steigender chemischer Eingangsleistung (Abbildung 7.4.2) erhöht sich die elektrische Leistung (blau) und der Wirkungsgrad (rot) sinkt aufgrund des sinkenden FUs (grün). Dieses Verhalten wurde, aufgrund des kleineren Bereiches in dem der Volumenstrom reduziert wurde, in den Voruntersuchungen nicht in dieser Deutlichkeit herausgearbeitet. Aus den Messungen geht außerdem hervor, dass kein Betriebspunkt existiert, bei dem sowohl die elektrische Leistung als auch der elektrische Wirkungsgrad maximal sind. 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.

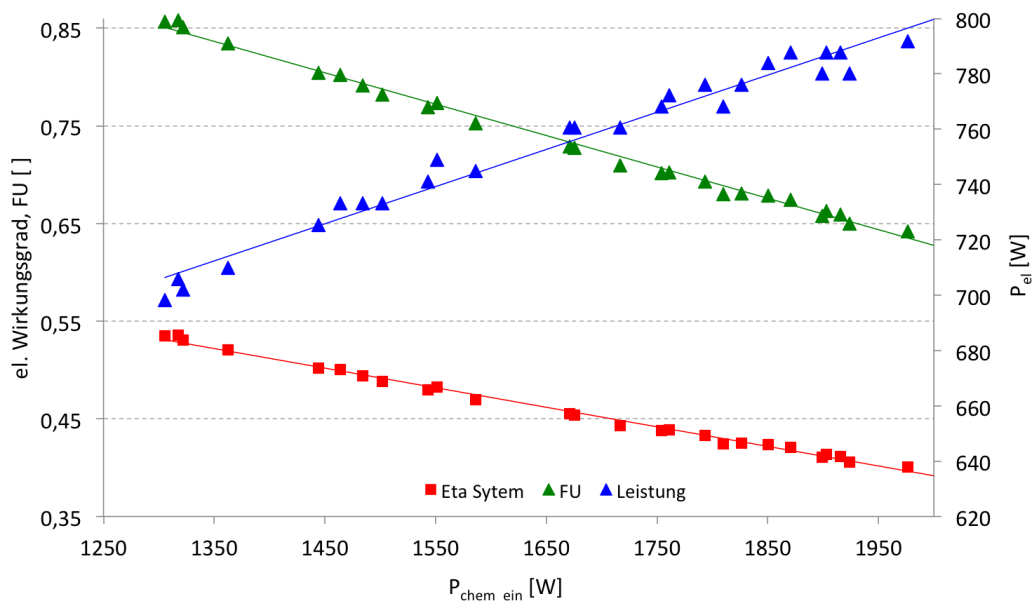


Abbildung 7.4.2: Leistung, Brenngasumsatz und el. Wirkungsgrad bei Variation der chemischen Eingangsleistung an der Biogasanlage Uelzen

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

Beim Betrieb des Systems an der Biogasanlage lieferte das System mit 698 bis 791 W deutlich geringere Leistungen als beim Labor-Betrieb (vgl. Tabelle 7.3.2). Während in den Voruntersuchungen bei $P_{chem} = 1926 W$ und 67 Vol.-% CH_4 918 W und 47,7 % Wirkungsgrad erreicht wurden, lieferte das System an der Biogasanlage lediglich 790 W und 41,1 % Wirkungsgrad. Trotz der Leistungsminderung wurde die Parametervariation an der Biogasanlage fortgesetzt, dass Systemverhalten ist auch bei geringerer Leistungsabgabe beurteilbar.

7.4.3 Variation ISM-Spannung und O/C_{Ref}

Neben der Variation des Biogasdurchsatzes bei einer konstanten Stackspannung von 39 V wurde die Stackspannung variiert. Die Erhöhung der Stackspannung ist gleichbedeutend mit einer geringeren Stromabgabe, wodurch der Umsatz in der Zelle und das FU sinkt. Untersucht wurden 40 V und 41 V Gesamtspannung, höhere Gesamtspannungen konnten aufgrund der steigenden chemischen Leistung in der Nachbrennkammer (NBK) und damit einhergehend einer Überhitzung der NBK nicht realisiert werden.

Betrachtet man in Abbildung 7.4.3 nur eine Spannung, findet sich das bereits 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 jedem Spannungsniveau, nur einen geringen Einfluss. Die erreichten Leistungen bei 39 V Stackspannung und $O/C_{Ref} = 2,3$ sind ca. 25 bis 30 W kleiner als die vom Vortag. Die Ursache wurde in der fortschreitenden Systemdegradation gesehen.

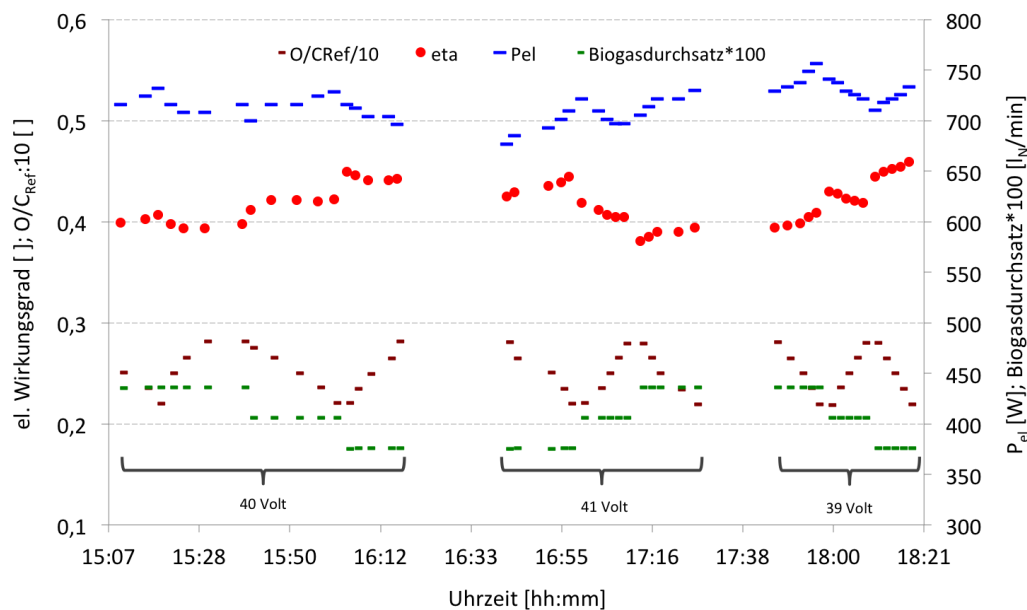


Abbildung 7.4.3: Vergleich von Leistung und Systemwirkungsgrad bei Variation der chemischen Eingangsleistung, der Betriebsspannung und des O/C_{Ref} an der BGA

Fasst man alle Parametervariationen zusammen, ergeben sich Kennfelder für die Leistung und den Systemwirkungsgrad des jeweiligen Spannungsniveaus. Innerhalb dieser Kennfelder kann das System stabil betrieben werden und die zu erwartende Leistung bzw. der Wirkungsgrad können präzise vorausgesagt werden. Setzt man eine nicht degradierte Zelle

ein, oder möchte eine andere Stackspannung als die dargestellten 39 V einstellen, verschieben sich die Kennfelder lediglich parallel zu höheren Leistungen bzw. Wirkungsgraden.

Die ungewöhnlich starke Systemdegradation kann mehrere Ursachen haben. Vermutet wurde, dass die Anodeneingangstemperatur mit 500 bis 550 °C zu niedrig ist und der Stack aufgrund von Thermospannungen Mikrorisse an den Glasloten zur Abdichtung von Anode und Kathode erleidet. Die Leistung ist außerdem sehr stark von der Stacktemperatur abhängig, eine höhere Temperatur im ISM könnte dessen Leistung erhöhen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass der Reformerkatalysator degradiert ist und die Reformatgaszusammensetzung nicht der Gleichgewichtszusammensetzung entspricht. Um zu analysieren, welche Vermutung die Systemdegradation erklärt, wurde ein zusätzliches Heizband zwischen Reformer und Anodeneingang installiert, um die Anodeneingangstemperatur anzuheben und die Stacktemperaturen zu homogenisieren. Erneute Versuche an der Biogasanlage fanden am 17.01.2012 und am 18.01.2012 statt. An diesen 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. Zur Reformatgasanalyse während des Systembetriebes diente eine mobile Gasanalytik des ZBT. Es wurden Gasproben vom Reformatgas und vom Anodenabgas an verschiedenen Betriebspunkten analysiert. Die Analysen zeigen, dass der Reformerkatalysator die Edukte in allen untersuchten Betriebspunkten bis zum thermodynamischen Gleichgewicht umsetzt und auch der Nachbrenner das Anodenabgas vollständig verbrennt. Im Rauchgas konnten weder CO noch H₂ nachgewiesen werden. Somit wurde eine Degradation des Gasprozesses ausgeschlossen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.4.4 den vom 20.12.2011 gegenübergestellt. Alle Versuche wurden mit 855 °C Stacktemperatur und einem O/C_{Ref} von 2,3 durchgeführt.

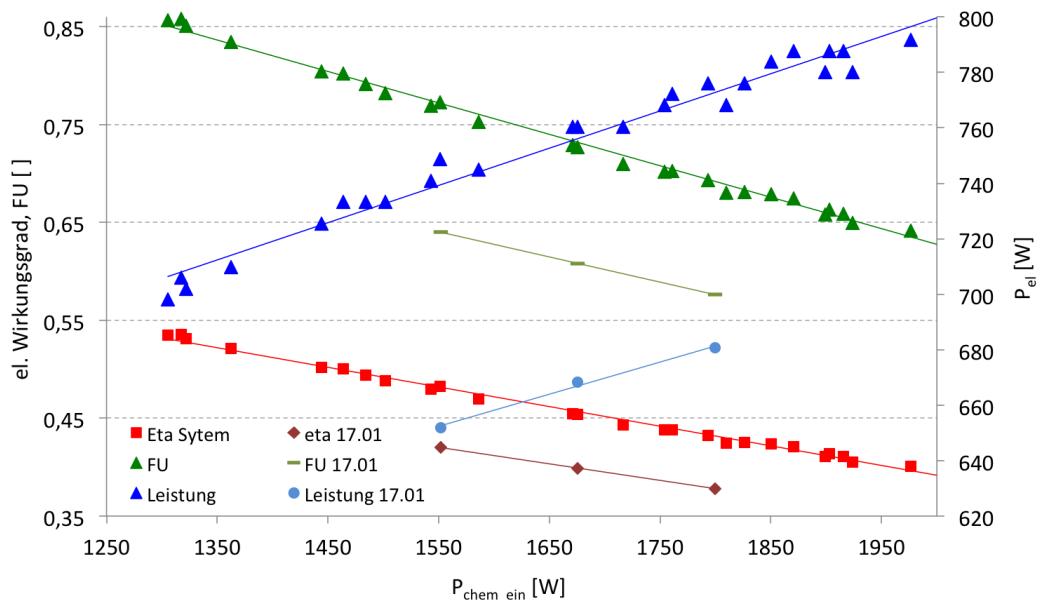


Abbildung 7.4.4: Vergleich von Leistung und Systemwirkungsgrad bei Variation der chemischen Eingangsleistung, der Betriebsspannung und des O/C_{Ref} an der BGA

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

Im Vergleich zum Betrieb am 20.12.2011 war die elektrische Leistung, trotz höherer, homogener Stacktemperaturen, ca. 48 bis 100 W geringer, dies führt zu Wirkungsgradverlusten von 11 bis 13 %. Betrachtet man die dazugehörigen FUs, erhält man Werte $\leq 0,65$. Im gleichen Betriebspunkt konnten im Dezember um 0,1 höhere FUs erzielt werden, die Gasanalyse bestätigte dieses Ergebnis.

Aufgrund der fortschreitenden Degradation des Stacks wurden keine weiteren Versuche an der Biogasanlage durchgeführt und das System wurde zur Analyse ins CUTEC transportiert.

7.5 Degradationsanalyse

Nach dem Rücktransport wurde eine Degradationsanalyse durchgeführt, um die Ursache der Leistungsverluste zu ermitteln. Die Degradationsanalyse beinhaltet einen experimentellen Teil, bei dem nach Sunfire Standardprozeduren die mechanische Dichtigkeit, elektrochemische Dichtigkeit und die Leistung des Stacks mit einem Standardbrenngasgemisch getestet wird. Darüber hinaus erfolgt die Analyse aller bisherigen Versuchsdaten, um stackschädigende Betriebsweisen zu identifizieren.

7.5.1 Datenanalyse

Die Analyse der Daten zeigte eine deutliche Degradation ab dem elften Versuchstag. Berechnet man den flächenspezifischen Widerstand der Zelle, auch ASR genannt, zeigt sich, dass dieser stetig steigt und am 14.12.2011 (13. Versuchstag) von $1,427 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $1,74 \Omega \cdot \text{cm}^2$ springt. Die Berechnung des ASR erfolgt anhand der Steigung der U/I-Kennlinie des Stacks. Da diese im Systembetrieb nicht aufgenommen werden können, stellte Sunfire eine Excel Datei zur Verfügung welche anhand der Methankonzentration im Biogas, der Betriebstemperaturen, der Luft- und Wasservolumenströme, des Stromes und der Spannung das ASR berechnet. Der ASR-Wert der SOFC an den jeweiligen Versuchstagen ist in Tabelle 7.5.1 dargestellt. Steigt der Widerstand der Zelle, sind die ohmschen Verluste größer und die Zellspannung sinkt bei gleichem Stromfluss, was zu geringeren Leistungen führt. Zunächst wurde vermutet, dass Thermozyklen für die fortschreitende Degradation verantwortlich sind, die Anzahl der Thermozyklen wurde in Tabelle 7.5.1 kumulativ dargestellt. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Thermozyklen und dem ASR-Wert konnte nicht ermittelt werden. Auch an Tagen, an denen das System im Standby lief und kein Thermozyklus stattfand, stieg der Widerstand im Verhältnis zum Vortag. Des Weiteren konnte vor dem 23.11.11 trotz sieben Thermozyklen keine Leistungsdegradation festgestellt werden. Die Herstellergarantie umfasst 30 Thermozyklen beim Betrieb der SOFC mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch, während der gesamten Versuchszeit wurden lediglich 13 Thermozyklen durchgeführt.

Die Voruntersuchungen an einem MK200-Stack im Prüfstandssofen (Kapitel 6.1) zeigten, dass eine Mindestbrenngasmenge auf der Anode bereit gestellt werden muss, um eine lokale Brenngasverarmung zu vermeiden. Die in den Voruntersuchungen ermittelte Mindestbrenngasmenge beträgt ca. $5 \text{ l}_N/\text{min}$ pro Stack, für ein ISM demzufolge $10 \text{ l}_N/\text{min}$. Eine Brenngasverarmung bei Stromfluss kann zur Oxidation des Nickels auf der Anode führen. Die durch den Elektrolyten diffundierten O^{2-} -Ionen reagieren bei einer lokalen Brenngasverarmung mit Nickel zu Nickeloxid. Nickeloxid hat eine geringere Dichte als Nickel und damit einen größeren Raumbedarf. Oxidiert man 1 cm^3 Nickel, erhält man für das Nickeloxid ein Volumen von $1,69 \text{ cm}^3$, dadurch entstehen Spannungen im Verbund aus Elektrolyt

und Elektroden und es platzen Teile der Anode ab. Diese werden durch den Brenngasvolumenstrom mitgerissen und aus dem Stack transportiert. Die Anode ist nun irreversibel geschädigt, dieser Vorgang wird auch als Delamination bezeichnet.

Die Datenanalyse zeigte, dass die Mindestbrenngasmenge beim Anfahren vom 17.11.11 bis zum 21.12.11 (11. bis 15. Versuchstag) aufgrund eines Wechsels des Anlagenbedieners unterschritten wurde. Vor dem 11. Versuchstag wurde dem Brenngas im Anfahrbetrieb Stickstoff beigemischt, um den Mindestgasdurchsatz zu und eine homogene Brenngasverteilung zu gewährleisten. Trägt man die Brenngasmengen, die ASR-Werte und die Thermozyklen über die Versuchstage grafisch auf (Abbildung 7.6.1) sieht man, dass der Sprung im ASR-Wert nach deutlicher Unterschreitung der Brenngasmenge ($6 \text{ l}_N/\text{min}$) auftrat.

Datum	Versuchstag	Anzahl Thermozyklen	Leistung [W]	$V_{f,Anode}$ l_N/min	ASR $[\Omega^*\text{cm}^2]$
11.11.11	9	6	894	9,9	1,292
16.11.11	10	7	904	9,9	1,356
17.11.11	11	7	912	7,6	1,419
23.11.11	12	8	815	6	1,427
14.12.11	13	9	727	5,75	1,74
20.12.11	14	10	693	6,2	1,787
21.12.11	15	10	697	5,5	1,909
17.01.12	16	11	656	9,6	1,856
18.01.12	17	12	640	9,75	2,218
01.04.12	PMA sunfire	13	650	-	2,462

Tabelle 7.5.1: el. Leistung, Brenngasvolumenstrom und ASR im Versuchsbetrieb

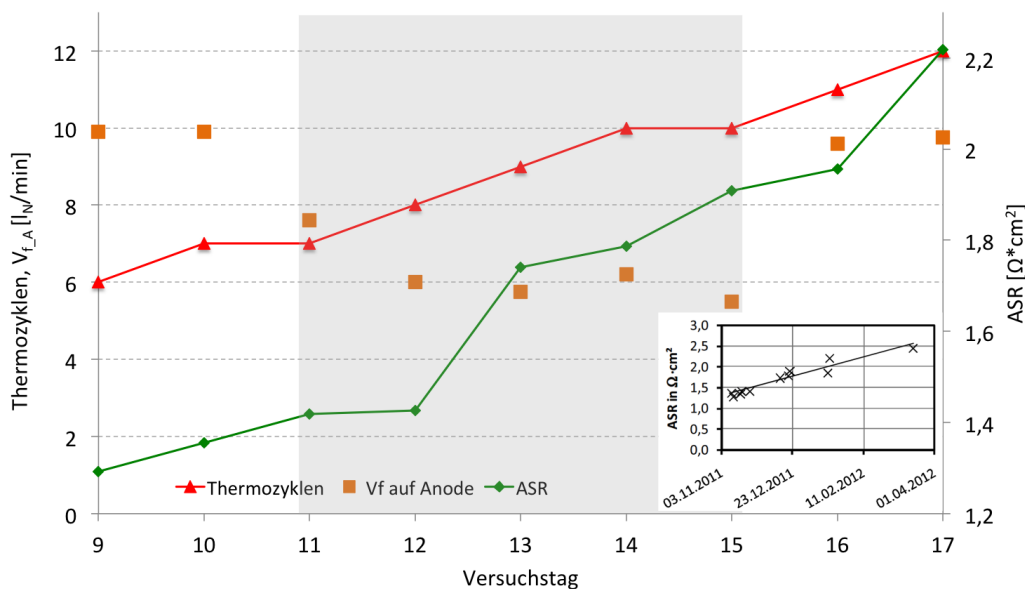


Abbildung 7.5.1: Thermozyklen, ASR und Brenngasvolumenströme des SOFC-Biogas-Systems während der Versuchstage

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

Ab dem 16. Versuchstag (17.01.12) wurde dem Brenngas wieder Stickstoff zudosiert, um die Mindestbrenngasmenge bereitzustellen, die Degradation schritt dennoch weiter fort. Die Vermutung, dass weitere degradationsfördernde Betriebsweisen ursächlich sind, lag folglich nahe. Aufgrund des hohen Druckverlustes der Nachbrennkammer musste das System mehrfach außerhalb der Druckspezifikationen betrieben und die als Grenzwert angegebenen 30 mbar(ü) anodenseitig überschritten werden. Welchen Einfluss dies auf die Degradation hatte, konnte auch im Rahmen der bei Sunfire durchgeführten Post Mortem Analyse (PMA) nicht geklärt werden.

7.5.2 mechanischer und elektrochemischer Dichttest

Der mechanische Dichttest wird im kalten und im heißen Zustand durchgeführt. Das in Abbildung 7.5.2 im Schnitt dargestellte ISM zeigt die Luftbox (1), welche die beiden MK200-Stacks mit offener Kathode (2) umschließt. Weist ein Stack eine Undichtigkeit zwischen Anode und Kathode auf, sammelt sich das der Anode zugeführte Brenngas in der Luftbox und tritt am Kathodenausgang aus. Im kalten Zustand dichten die Glaslote den Anodenraum nicht gasdicht ab, Leckströme sind demnach bei Raumtemperatur immer zu erwarten.



Abbildung 7.5.2: Sunfire integrated stack module (ISM), 1-Luftbox, 2-offene Kathode;
Quelle: Sunfire

Für den mechanischen Dichttest werden $38 \text{ l}_N/\text{min N}_2$ und $2 \text{ l}_N/\text{min H}_2$ auf den Anodeneingang dosiert. Der Grenzwert des am Kathodenausgang zu messenden Wasserstoffes für diese Gasmischung wurde seitens Sunfire mit 1000 ppmv angegeben. Die gemessene Konzentration am Kathodenausgang überschritt innerhalb weniger Sekunden eine Konzentration von 2500 ppmv , was zunächst auf eine mechanische Undichtigkeit durch Risse im Glaslot oder einen MEA-Bruch hinweist. Dieser Test wird nach Aufheizung des ISM auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ wiederholt.

Da das ISM im kalten Zustand eine Undichtigkeit vermuten lies, wurde zunächst Rücksprache mit Sunfire gehalten, ob das ISM gefahrlos aufgeheizt werden kann. Es wurde eine stackschonende, langsame Aufheizprozedur unter Formiergasatmosphäre (5 \% H_2 in N_2) gewählt, damit sich der Stack während des Aufheizvorganges setzen kann. Im heißen Zustand darf am Kathodenausgang kein Wasserstoff detektiert werden wenn keine Undichtigkeit der Glaslote oder ein Bruch der MEA vorliegt. Das ISM wurde durch $150 \text{ l}_N/\text{min}$ Kathodenluft, welche im elektrischen Luftvorwärmer erhitzt wurde, mit $6 \text{ K}/\text{min}$ auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Nachdem die Betriebstemperatur erreicht war, wurde die Kathodenluft abgeschaltet und wiederum $38 \text{ l}_N/\text{min N}_2$ und $2 \text{ l}_N/\text{min H}_2$ auf den Anodenstrang dosiert. Am Ausgang der Kathode konnte im heißen Zustand kein Wasserstoff detektiert werden. Eine mechanische Undichtigkeit wurde somit ausgeschlossen und ist nicht ursächlich für die Systemdegradation.

Gibt der Dichttest im heißen Zustand keinen Hinweis auf eine Undichtigkeit, besteht dennoch die Möglichkeit, dass Mikrorisse vorliegen, welche die Stackspannung reduzieren. Um dies zu überprüfen, empfiehlt Sunfire einen elektrochemischen Dichttest. Bei diesem Test werden auf der Anode $1,5 \text{ l}_N/\text{min H}_2$ und $5 \text{ l}_N/\text{min N}_2$ und auf der Kathode $100 \text{ l}_N/\text{min}$ Luft dosiert bis sich das OCV stabilisiert hat. Dann stoppt man die Brenngas- und die Kathodenluftzufuhr und beobachtet den Verlauf der Einzelzellspannungen für ca. 20 Minuten. Dieser Test wird von Sunfire vor Auslieferung an jedem Stack durchgeführt und im Stackdatenblatt dokumentiert. Die Werte des Auslieferungszustandes für die Stacks im ISM und die im CUTEC erzielten Werte sind in Tabelle 7.5.2 dargestellt. Bei der Berechnung der mittleren Zellspannung wurden die Zellblöcke neun und zehn nicht berücksichtigt, da diese bereits vor dem Test eine deutlich zu geringe Zellspannung aufwiesen. Dies weist auf eine massive Schädigung oder auf einen Kurzschluss der Blöcke neun und zehn hin.

Stack		$U_{EZ,Start}$ [V]	$U_{EZ,Ende}$ [V]	ΔU_{20min} [V]
1	Sunfire	1,267	1,100	0,167
2	Sunfire	1,200	1,100	0,100
1	CUTEC	1,125	1,072	0,054
2	CUTEC	1,119	1,048	0,071

Tabelle 7.5.2: Vergleich der Einzelzellspannungen des elektrochemischen Dichttestes von Sunfire und CUTEC

Der Test ergab keine signifikante Undichtigkeit, der Spannungsabfall innerhalb von 20 Minuten lag sogar deutlich unter den von Sunfire vor Auslieferung gemessenen Werten. Während die Zellspannung vor der Auslieferung um $0,167 \text{ V}$ und $0,100 \text{ V}$ abfiel, sanken die Spannungen im CUTEC-Versuch lediglich um $0,054 \text{ V}$ und $0,071 \text{ V}$. Auffällig ist dennoch, dass das OCV unterhalb der von Sunfire mit der gleichen Gasmischung erreichten Spannung lag. Die Ursache für die Stackdegradation ist nicht durch Undichtigkeiten oder Mikrorisse begründet. Stellt man den Spannungsverlauf grafisch dar (Abbildung 7.5.3),

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

zeigen sich ebenfalls keine Auffälligkeiten. Der Spannungsabfall verläuft für alle Zellen relativ gleichmäßig, die größer werdende Spreizung entsteht durch die inhomogen sinkende Temperatur während des Tests. Dieser Test wird bei der Sunfire GmbH bereits auf der Fügestation durchgeführt, das Temperaturprofil der Stacks ist durch die dort vorliegende Ofenumgebung deutlich homogener als im ISM.

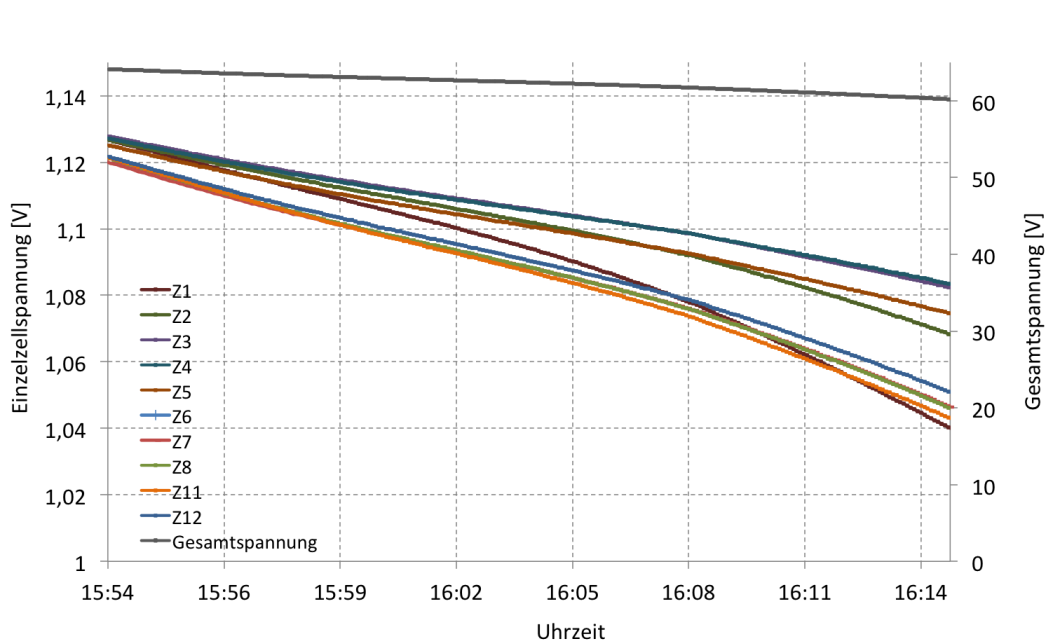


Abbildung 7.5.3: elektrochemischer Dichttest, Spannungsverlauf ohne Brenngaszufuhr

7.5.3 Stackspannung im Referenzversuch

Der Referenzversuch ist ein Betrieb unter definierten Betriebsbedingungen und wird vor Auslieferung der Stacks in der Fügestation der Firma Sunfire durchgeführt. Dazu wird der Stack mit $4 \text{ l}_N/\text{min}$ H_2 , $6 \text{ l}_N/\text{min}$ N_2 und $100 \text{ l}_N/\text{min}$ Luft beaufschlagt und ein Strom von 10 A eingestellt. Die sich einstellenden Spannungen werden aufgezeichnet und dienen als Referenzspannungen, um eine Degradation zu messen.

Vor dem Referenzversuch wurde das System im heißen Zustand ohne Stromfluss solange mit Wasserstoff beaufschlagt, bis die Reduktion der Anode abgeschlossen war. Dazu wurden vergleichende Analysen der Anodenein- und -ausgangszusammensetzung durchgeführt. Erst als die Ein- und Ausgangskonzentration des Wasserstoffes übereinstimmten wurde der Versuch durchgeführt. Tabelle 7.5.3 zeigt den Vergleich der Stackspannungen am Referenzpunkt vor Auslieferung der Stacks und nach den Biogasversuchen. Die Degradation der beiden Stacks ist sehr unterschiedlich, Stack 2, mit den Zellblöcken neun und zehn, weist eine deutlich geringere Gesamtspannung auf.

Stack		$U_{EZ,10A}$ [V]	U_{ges} [V]	Degradation [%]
1	Sunfire	0,86 - 0,89	26,2	-
2	Sunfire	0,85 - 0,88	26,0	-
1	CUTEK	0,84 - 0,87	25,6	2,3
2	CUTEK	0,73 - 0,81	23,3	10,4

Tabelle 7.5.3: Vergleich der von CUTEK und Sunfire gemessenen Stackspannungen am Referenzpunkt mit 10 A Stromfluss

Zusätzlich zum Referenzversuch wurde das System nochmals mit einer Biogasmischung angefahren um zu überprüfen welche Leistung im Vergleich zu den Voruntersuchungen im CUTEK (vgl. Kapitel 7.3.3) erreicht wird. 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 die NBK geführt wurde. Bereits bei 3,56 l_N/min Biogas musste die Nachbrennerluft deutlich erhöht werden, um eine Überhitzung der NBK zu verhindern. Der große Druckverlust der NBK führte zu einem Anstieg des Systemdrucks auf $> 30 \text{ mbar}$. Um die Betriebsgrenze für den Anodendruck nicht dauerhaft zu überschreiten, wurde die Spannungsregelung von 41 V auf 39 V eingestellt und so der Umsatz auf der Zelle erhöht. Der Versuch musste bei einer Biogasmenge von 4,36 l_N/min abgebrochen werden (entspricht einer chemischen Eingangsleistung von 1436 W), da das System nicht länger thermisch stabil betreibbar war. Ein Vergleich der maximal erreichbaren Leistung im Biogasbetrieb konnte somit nicht angestellt werden.

7.5.4 Brenngasverarmung

Wie in Kapitel 7.5.1 beschrieben, existiert eine Mindestbrenngasmenge, die dem ISM zugeführt werden muss, um eine Oxidation der Nickelanode bei Stromfluss zu verhindern. Um diese Brenngasmenge für das ISM exakt zu bestimmen, wurde das auf 850°C aufgeheizte System mit 12 l_N/min N_2 und 10 l_N/min H_2 beaufschlagt und ein Strom von 10 A eingestellt. Nachdem sich die Spannungen stabilisiert hatten, wurde die Brenngasmenge schrittweise um je 1 l_N/min H_2 und 1 l_N/min N_2 reduziert, bis die Zellspannungen einbrechen. Der Verlauf der Spannungen der Zellblöcke ist Abbildung 7.5.4 dargestellt.

Sinkt die Brenngasmenge unter 10 l_N/min , fallen die Zellspannungen rapide ab. Besonders auffällig ist die Spannung des Zellblockes sieben (blau) welche sofort auf Null fällt während die Spannung des Zellblockes sechs nur um 0,1 V abfällt. Zellblock neun (rot) zeigt ebenfalls einen sehr starken Spannungsabfall, dies wurde in vorangegangenen Untersuchungen bereits festgestellt. Weist eine Zelle einen höheren Strömungswiderstand auf, so erhält diese durch die gasseitig parallele Verschaltung weniger Brenngas, dies macht sich durch einen höheren Abfall der Einzelzellspannungen mit steigendem FU bemerkbar. Es ist festzuhalten, dass bei Betrieb mit $< 10 \text{ l}_N/\text{min}$ Brenngas keine ausreichende Versorgung aller Zellbereiche mit Brenngas sichergestellt ist, wodurch es zu einer lokalen Oxidation der Anode kommt und diese Zellbereiche dauerhaft geschädigt werden. Die Untersuchungen des Einzelstacks wurden mit diesem Test bestätigt. Das Anfahren des SOFC-Biogas-Systemes mit Brenngasvolumina $< 10 \text{ l}_N/\text{min}$ führte somit nachweislich zu einer Schädigung der Zellen.

Nachdem die Degradationsanalyse abgeschlossen war, wurde das ISM ausgebaut und zur PMA zu Sunfire geschickt.

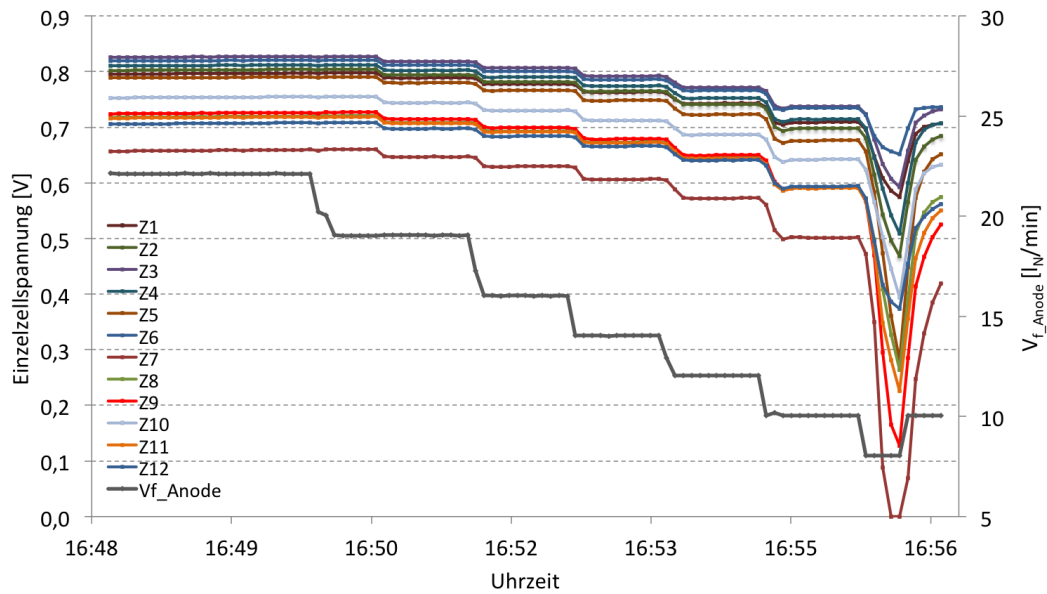


Abbildung 7.5.4: Test der Brenngasverarmung bei 10 A und schrittweise Reduzierung der Brenngasmenge

7.5.5 Degradationsuntersuchungen der Sunfire GmbH

Die experimentellen Untersuchungen wurde bei Sunfire wiederholt und deckten sich weitestgehend mit den Untersuchungen am CUTEC. Der elektrochemische Dichttest zeigte ebenfalls Auffälligkeiten der Blöcke neun und zehn, weshalb Sunfire eine massive Schädigung dieser Zellblöcke annahm. Der Test der Brenngasverarmung zeigte die Gleichen Auffälligkeiten in den Blöcken sieben und neun, dort fiel die Zellspannung beim Erreichen des maximalen Brenngasumsatzes aufgrund einer aktiven Nickeloxidation rapide ab. Zellblock sieben ist der unterste Block des Topstacks. Der höhere Spannungsabfall erklärt sich aus einer nicht idealen Dichtung zwischen Top- und Substack . Topstack bezeichnet den oberen MK200 und Substack den unteren MK200 im ISM. Dieses Verhalten ist bekannt. Die restlichen Zellblöcke wurden ausreichend mit Brenngas versorgt. [91]

Die Lastanalyse, bei der im Wasserstoffbetrieb die maximal erreichbare elektrische Leistung ermittelt wird, bestätigte die im CUTEC ermittelte starke Degradation und ergab einen nochmals gestiegenen Widerstand der Zelle von $2,45 \Omega/\text{cm}^2$ und eine maximale Leistung von 650 W [91]. Das ISM erreichte im gleichen Lastpunkt bei Auslieferung $> 1000 \text{ W}$ elektrische Leistung.

Nachdem die experimentellen Untersuchungen abgeschlossen waren, wurde das ISM demontiert. Die genaue Betrachtung der Einzelstacks zeigte eine ausgeknickte Verspannschraube (Abbildung 7.5.5) im Top-Stack, welche zu einem Kurzschluss in Zellblock neun und zehn führte und deren geringe Zellspannung erklärt. Die PMA ergab außerdem eine Delamination der Anodenkontaktschicht über alle Zellen, was den starken Widerstandsanstieg während des Betriebs erklärt. Ursache hierfür sind die bereits in Kapitel 7.5.1 beschriebenen RedOx-Zyklen. In Block neun ist das MEA-Glas (Glaslot zur Abdichtung der Membran-Elektrodeneinheit) vollständig zersetzt, zu erkennen ist dies an der Graufärbung links und rechts neben der Anodenbeschichtung. Intaktes Glaslot ist weiß, wie oben und unten an der Anodenbeschichtung. Der Grund hierfür kann eine lokale Überhitzung

infolge des Kurzschlusses sein. Die Anode ist aufgrund des Kurzschlusses und damit einhergehender Brenngasverarmung nahezu vollständig oxidiert (grün) und teilweise delaminiert.

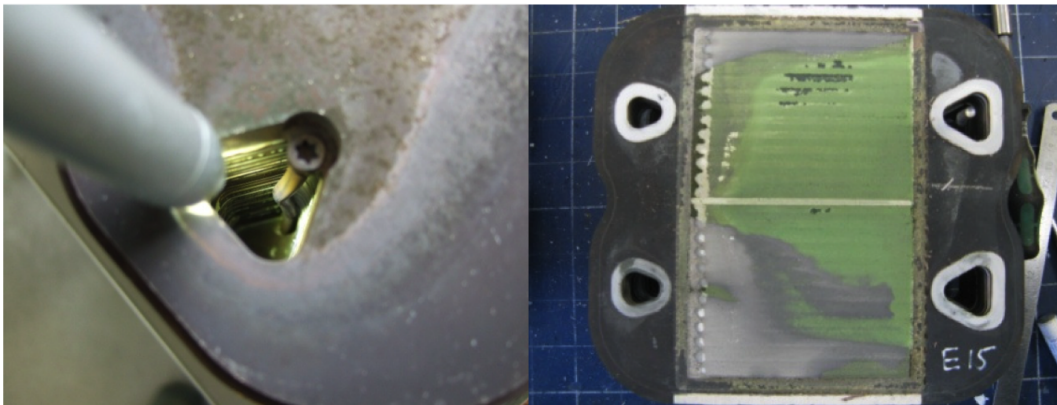


Abbildung 7.5.5: links: ausgeknickte Verspannschraube; rechts: delaminierte, oxidierte Anode in Zellblock neun; Quelle:[91]

7.6 Langzeitbetrieb mit neuem ISM im CUTEC

Das SOFC-Biogas-System wurde mit einem neuen, baugleichen ISM bestückt und anschließend einem Langzeitversuch unterzogen, um eine Degradationsabschätzung im Dauerbetrieb vorzunehmen. Nach den Erfahrungen mit dem ersten ISM, wurde besonders darauf geachtet das System schonend mit einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch aufzuheizen. Durch GC-Analysen wurde die Wasserstoffkonzentration am Ein- und Ausgang des Stacks überprüft, um sicherzustellen, dass der Stack vollständig reduziert ist und keinen Wasserstoff mehr aufnimmt. Anschließend wurde die Reformierung mit synthetischem Biogas (55 Vol.-% CH_4 , 45 Vol.-% CO_2) gestartet. Um im Anfahrbetrieb genügend Brenngas für die Stacks zur Verfügung zu stellen, wurde zusätzlich Stickstoff dosiert. Das System wurde mit Spannungs- ($U_g = 41 \text{ V}$) und Wasserregelung ($\text{O}/\text{C}_{\text{Ref}} = 2,5$) angefahren. Der Biogasvolumenstrom wurde solange erhöht bis ein Betriebspunkt erreicht war, bei dem eine weitere Erhöhung der Biogasmenge ($5,5 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ Biogas, $3,03 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ CH_4) zur Überhitzung der NBK führte. Die Luftdosierung auf die NBK war auch hier durch die als Betriebsgrenze einzuhaltenen $30 \text{ mbar}(\ddot{u})$ auf der Anode begrenzt. In diesem Betriebspunkt lieferte das System eine Leistung von ca. 880 W und es ergab sich ein Wirkungsgrad von $47,7 \%$. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 7.6.1 dargestellt.

Durch die schleichende Aktivierung der Kathode im heißen Betrieb verbesserte sich die Leistung der Zelle in den ersten 60 Stunden dahingehend, dass die Zelle mehr Reformat umsetzte und sich das FU (grün) sukzessiv erhöhte und die Nachbrennerluft reduziert werden konnte. Dieses Verhalten ist bekannt und durch die zunehmende Homogenisierung der Kathodentemperatur und den leichten Temperaturanstieg im Dauerbetrieb zu begründen. Mit zunehmender Temperatur steigt die elektrische Leitfähigkeit der Kathode [4]. Nach ca. 70 Stunden wurde die Betriebsführung von spannungsgeregelt auf einen konstanten Strombetrieb umgestellt. Es wurden 23 A eingestellt und die Biogasmenge geringfügig erhöht ($3,22 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ CH_4 , $5,85 \text{ l}_\text{N}/\text{min}$ Biogas). In diesem Betriebspunkt wurde das System dann für weitere 430 Stunden stabil betrieben und lieferte 960 bis 1006 W elektrische Leistung bei einem Wirkungsgrad zwischen $49,8$ und 52% . Die Schwankungen in der elektrischen Leistung und dem Wirkungsgrad resultieren aus der nicht immer exakten Biogas-

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

mischung mit 55 Vol.-% Methananteil. Die Schwankungsbreite umfasste 2 bis 3 %-Punkte. Die Ergebnisse des Langzeitversuches überschreiten die Erwartungswerte für Leistung und Wirkungsgrad. Dieses System kann an einer Biogasanlage mit mindestens 55 Vol.-% Methan im Biogas einen Wirkungsgrad von 50 % und eine Leistung von 1 kW elektrisch stabil liefern. Eine Degradation war im Versuchszeitraum nicht zu beobachten. Der Langzeitbetrieb wurde nach 500 Stunden beendet da das Projektziel bereits deutlich übertroffen und das SOFC-Biogas-System für den Transport zur Hannover-Messe vorbereitet wurde.

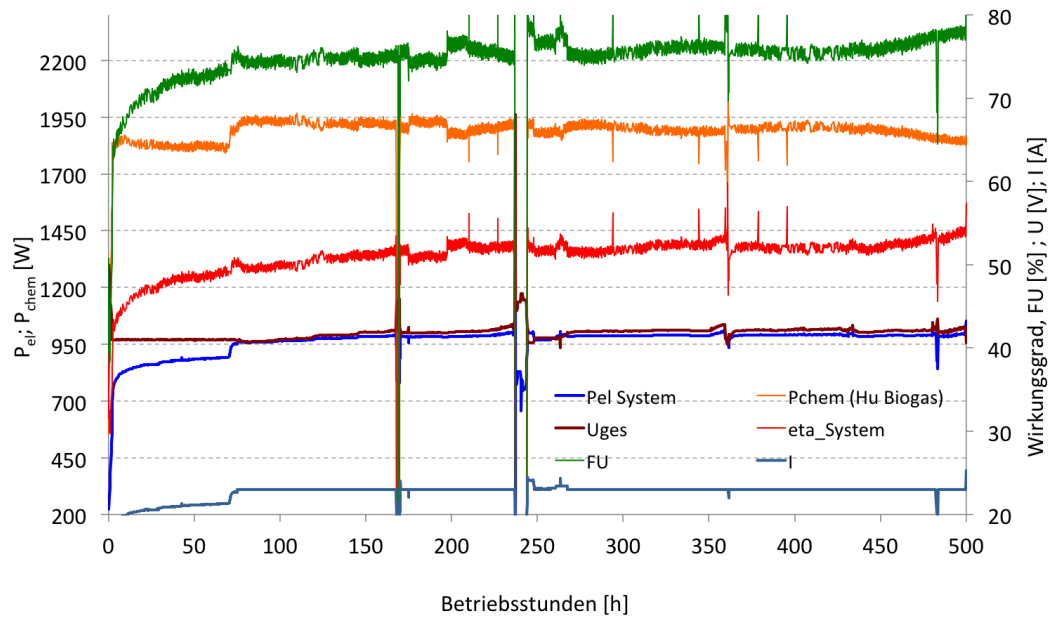


Abbildung 7.6.1: el. Leistung, Systemwirkungsgrad und FU im Langzeitbetrieb mit synthetischem Biogas (55 Vol.-% CH₄; 45 Vol.-% CO₂)

7.7 Zusammenfassung und Diskussion

Das SOFC-Biogas-System wurde im Labor des CUTEC im Konzentrationsbereich von 55 bis 80 Vol.-% CH₄ im Biogas stabil betrieben und lieferte eine elektrische Leistung zwischen 849 und 957 W bei einem elektrischen Wirkungsgrad von 39 bis 52 %. Die mit dem Designbetriebspunkt (67 Vol.-% CH₄, $P_{chem} = 1925 \text{ W}$) durch die Gesamtsystemsimulation ermittelte Leistung von 920 W bei 47 % Wirkungsgrad konnte exakt abgebildet werden.

Die Leistung und der Wirkungsgrad sind zum Einen von der Methankonzentration im Biogas und zum Anderen von der zugeführten chemischen Eingangsleistung abhängig. Mit steigendem Methananteil im Biogas steigt bei gleichem Biogaseinsatz die chemische Eingangsleistung. Die Umsatzsteigerung der SOFC hingegen ist bei einem FU von 80 bis 85 % an ihrem Maximum, dieses Umsatzmaximum ist bereits bei einem Methananteil von 80 Vol.-% und einer Biogasmenge von 3,9 l_N/min ($P_{chem} = 1866 \text{ W}$) erreicht. Erhöht man den Methananteil über 80 Vol.-% hinaus, muss die Biogasmenge reduziert werden, wenn der Wirkungsgrad konstant sein soll.

Im Laborversuch mit 100 Vol.-% Methan zeigt sich, dass die Biogasmenge für das Erreichen des maximalen Umsatzgrades auf 3,16 l_N/min reduziert werden musste, um die gleiche Leistung und den gleichen Wirkungsgrad des 80 Vol.-%-Versuches abzubilden. Erhöht man die Biogasmenge, sinkt das FU der Zelle und der Wirkungsgrad nimmt ab.

Es existieren demnach zwei vorteilhafte Betriebspunkte für jede Methankonzentration, davon abhängig, ob die elektrische Leistung oder der Wirkungsgrad maximiert werden soll. Der Betrieb mit kleinen chemischen Eingangsleistungen und maximalem FU ermöglicht sehr hohe Wirkungsgrade, speziell bei kleinen Methankonzentrationen sind hier bis zu 60 % erreichbar. Der Betrieb mit hoher chemischer Eingangsleistung reduziert das FU und damit den Wirkungsgrad, ermöglicht aber höhere elektrische Leistungen. Deutlich wird dieser Zusammenhang in Abbildung 7.4.2. Die Entscheidung, wie ein solches SOFC-Biogas-System optimal betrieben wird, kann ohne die Berücksichtigung wirtschaftlicher Kriterien nicht gefällt werden.

Entscheidend für die Lebensdauer eines solchen Systems ist die Anfahrstrategie. Um den Stack zu schonen und eine vorzeitige Alterung zu verhindern, müssen auch im Anfahrbetrieb ausreichende Brenngasmengen bereitgestellt werden. Dies erreicht man sehr einfach, indem man Stickstoff zum Biogas mischt, bis die Reformatgasmenge 10 l_N/min erreicht. Mit der geeigneten Anfahrstrategie ist auch im Langzeitversuch keine Degradation messbar, innerhalb von 500 Stunden wurde kein Leistungsverlust festgestellt. Steht kein Stickstoff zur Verfügung muss durch geeignete Ventilschaltungen ein Teil des Reformatgases nach der SOFC auf eine externe Fackel geleitet werden. So wird der Stack durch Beaufschlagung mit Reformat vor Oxidation geschützt. Der NBK wird dabei nur soviel Reformatgas zugeführt, dass sie nicht überhitzt. Erst wenn 10 l_N/min Reformatgas produziert werden wird an der SOFC Strom entnommen und der Brenngasstrom zur Fackel reduziert. Ebenfalls denkbar wäre eine Anodenabgasrückführung zum Reformer im Anfahrbetrieb.

Die O/C_{Ref}-Variationsversuche im Labor und an der Biogasanlage zeigten sehr deutlich den Einfluss des Wassergehaltes im Reformatgas. Beide Versuchsreihen legen einen Betrieb mit möglichst kleinem O/C_{Ref} nahe, da mit sinkendem Wasseranteil im Reformat die elektrische Leistung und der Wirkungsgrad gleichermaßen maximiert werden. Ziel sollte es sein, die Wassermenge so zu wählen, dass die Rußbildung wirkungsvoll unterdrückt wird und Leistung sowie Wirkungsgrad maximiert werden. Berechnet man die Rußabscheidung abhängig von der Wassermenge für eine chemische Eingangsleistung von 1925 W und eine Reformertemperatur von 630 °C im ChemCAD, ergibt sich ein minimal nötiges O/C_{Ref} von 1,7 bis 2,7, abhängig von der Methankonzentration (Abbildung 7.7.1). Der Einfluss

7 Entwicklung, Aufbau und Betrieb Gesamtsystem

des O/C_{Ref} bei konstanter chemischer Eingangsleistung oder konstanter Biogasmenge ist in Kapitel 8 näher beleuchtet.

Betreibt man das System, wie vom ZBT empfohlen, mit einem O/C_{Ref} von 2,5, wird die Rußbildung im Konzentrationsbereich ≥ 50 Vol.-% wirkungsvoll unterdrückt. Im Versuchsbetrieb auftretende Konzentrationsschwankungen des Biogases sind bei dieser Betriebsweise für die Rußbildung unkritisch und werden zusätzlich durch die Spannungsregelung der SOFC kompensiert. Die an der Biogasanlage im Versuchsbetrieb aufgetretenen Konzentrationsschwankungen um 1 bis 2 %-Punkte haben keinen Einfluss auf die Systemperformance.

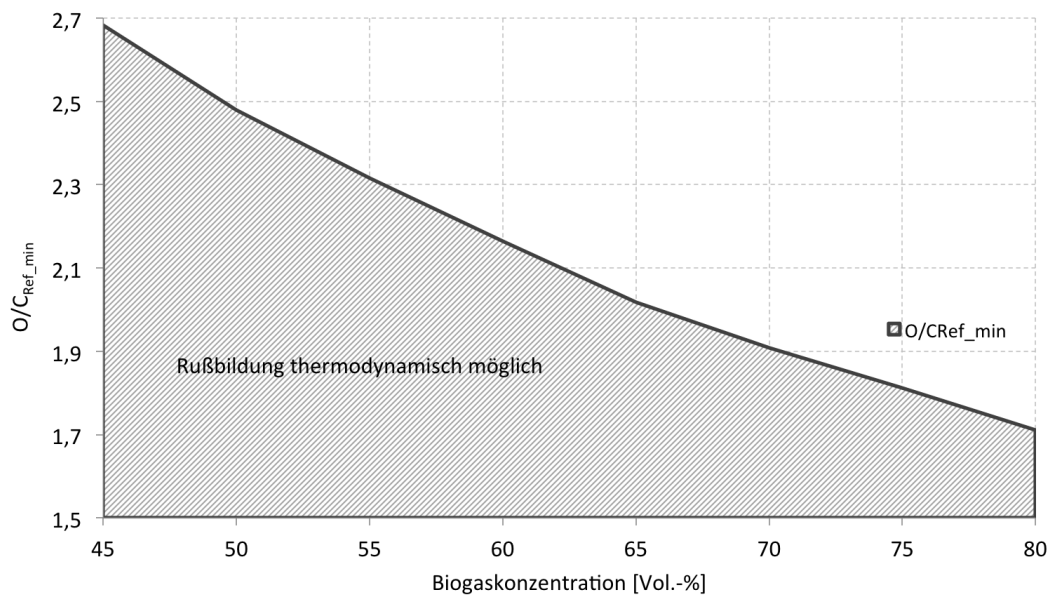


Abbildung 7.7.1: minimal notwendiges O/C_{Ref} zur Unterdrückung der Rußabscheidung bei 1925 W chem. Eingangsleistung

8 Betriebsführungsstrategien - Simulation und experimentelle Untersuchung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Betriebsführungsstrategien experimentell untersucht, diese werden nachfolgend erläutert und miteinander verglichen. Zur Erstellung des Versuchsplanes wurde für alle Versuche eine chemische Eingangsleistung von 1925 W bei 70 Vol.-% Methananteil festgelegt. Für die Versuche mit konstantem Wasservolumenstrom wurde die minimal notwendige Wassermenge zur Vermeidung einer Kohlenstoffabscheidung anhand einer CHEMCAD®-Simulation ermittelt. Zusätzlich wurde anhand des thermodynamischen Gleichgewichtes die chemische Energie der Reformatgasmischung berechnet und die resultierende elektrische Systemleistung und der Wirkungsgrad der SOFC in CHEMCAD® simuliert.

Die vier Betriebsführungsstrategien unterscheiden sich in der benötigten Mess- und Regeltechnik, sie sind in Tabelle 8.0.1 mit den zu regelnden Parametern dargestellt.

Modus	Betriebsart	zu regelnde Größe		
		Strom	$V_{fBiogas}$	V_{fH_2O}
1	P_{chem} & O/C_{Ref} konstant	x	x	x
2	P_{chem} & V_{fH_2O} konstant	x	x	-
3	$V_{fBiogas}$ & O/C_{Ref} konstant	x	-	x
4	$V_{fBiogas}$ & V_{fH_2O} konstant	x	-	-

Tabelle 8.0.1: Regelgrößen der vier Betriebsführungsstrategien

Für jede Betriebsstrategie wurde ein Konzentrationsbereich zwischen 50 und 80 Vol.-% Methan im Biogas sowohl simulativ als auch experimentell betrachtet. Der vollständige Versuchsplan der experimentellen Untersuchungen ist im Anhang 11.0.3 dargestellt. Bei den Versuchen mit konstanter chemischer Eingangsleistung (Modus 1 und 2) wurden Methananteile bis 80 Vol.-% untersucht, diese Versuchspunkte konnten bei den Versuchen mit konstantem Biogasvolumenstrom (Modus 3 und 4) nicht untersucht werden, da die Nachbrennkammer auskühlte. Nachfolgend sind die Versuchspunkte mit 80 Vol.-% Methan jeweils tabellarisch aufgeführt, in den Diagrammen und simulativen Betrachtungen wurden sie nicht mit berücksichtigt.

Die CHEMCAD®-Simulationen wurden an dem in Abbildung 8.0.1 dargestellten Systemmodell durchgeführt. Runde Symbole bezeichnen in dem Systemmodell Bauteile und eckige Symbole stehen für Stoffströme. Da in der CHEMCAD®-Bibliothek keine Brennstoffzelle zur Verfügung steht, musste der Stack aus mehreren Reaktoren (grauer Kasten) nachgebildet werden.

Das Wasser [1] und das Biogas [2] werden in einem Mixer (1) gemischt und treten dann in den Reformer (Gibbs-Reaktor (3)) ein. Zunächst wird das Reformatgas durch einen Divider (5), welcher dem FU entspricht, in zwei Ströme aufgeteilt. Der Feedstrom [8] passiert anschließend einen weiteren Divider (7), der dem elektrochemischen Wirkungsgrad der Zelle entspricht und tritt nun als Feedstrom [11] zusammen mit der Kathodenluft [17]

in den Reaktor (2) ein, welcher die Zelle symbolisiert. Der zweite Stoffstrom nach Divider (7) entspricht der von der Zelle produzierten Wärme und wird in einem gesonderten Reaktor (11) adiabot verbrannt. Nach der Zelle wird das Anodenabgas (7) mit dem restlichen Reformatgas (9) in einem Mixer (6) zusammen- und der Nachbrennkammer (9) zugeführt. Mit dieser Simulation können die Reformatgaszusammensetzung, der Wärmebedarf des Reformers, die elektrische Leistung der Zelle, die Abwärme der Zelle, die Abwärme der Nachbrennkammer sowie die Zusammensetzung der einzelnen Stoffströme ermittelt werden.

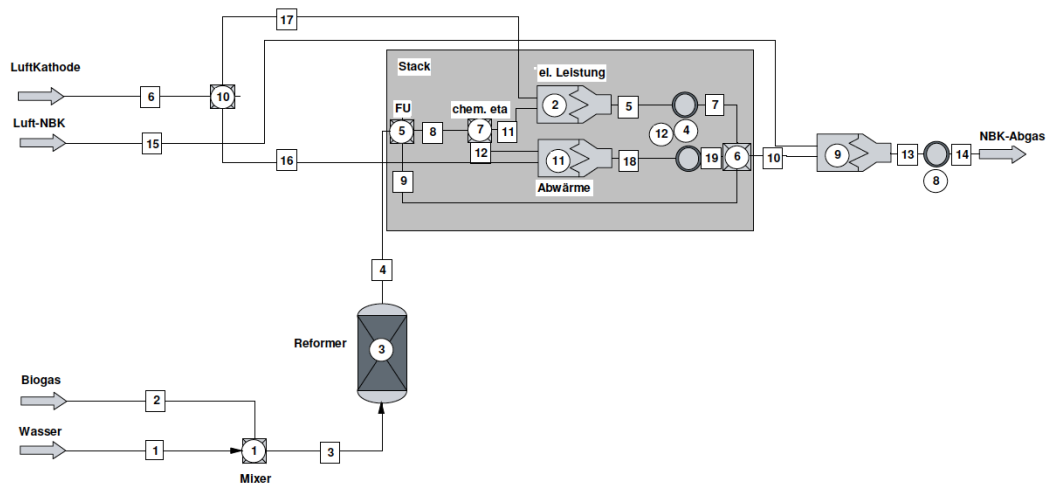


Abbildung 8.0.1: CHEMCAD® Simulation SOFC-Biogas-System

8.1 Modus 1: Konstante chemische Eingangsleistung mit konstantem O/C_{Ref}

Werden die chemische Eingangsleistung des Reformers und das O/C_{Ref} konstant gehalten, benötigt man sowohl eine Regelung des Biogas- als auch des Wasservolumenstromes abhängig vom Methangehalt im Biogas. Dazu ist jedoch eine kontinuierliche Biogasanalytik erforderlich. Die Dosierung muss möglichst präzise und dynamisch erfolgen. Der Einsatz von MFC ist hier zwingend erforderlich. Bei dieser Betriebsweise müssen alle Eingangsvolumenströme in Abhängigkeit vom aktuellen Methangehalt exakt geregelt werden. Der Betrieb mit konstanter chemischer Eingangsleistung benötigt die meiste Mess- und Regelungstechnik der hier vorgestellten Konzepte.

Für diese Betriebsweise wurde der Methansensor der Biogasanalytik mit dem Compact-Rio-Steuerungs- und Überwachungssystem verbunden und der Messwert kontinuierlich aufgezeichnet. Eine in LabView implementierte Regelung passte anhand dieses Messwertes kontinuierlich den Biogasvolumenstrom an. Um die Auswertung der Versuche zu erleichtern und stabile Betriebspunkte zu generieren, wurde darauf geachtet, dass die synthetische Biogasmischung keinen Schwankungen unterliegt und der Biogasvolumenstrom auf einen festen Wert eingestellt ist.

Der zu dosierende Biogasvolumenstrom variiert von 4,6 bis 6,45 l_N/min bei einem Methananteil von 70 bis 50 Vol.-% im Biogas. Der für ein O/C_{Ref} von 2,5 benötigte Wasservolumenstrom bewegt sich zwischen 6,65 und 4,84 l_N/min . Die Wasserregelung erfolgte

8.1 Modus 1: Konstante chemische Eingangsleistung mit konstantem O/C_{Ref}

ebenfalls automatisch in LabView. Die Versuche wurden bei einer konstanten Stackspannung von 41 V und einer Stacktemperatur von 850 °C am obersten Zellblock durchgeführt. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 8.1.1 zusammengefasst.

Das FU stellt sich bei den gewählten Versuchsbedingungen ein und steigt mit steigendem Methangehalt. Der Grund dafür ist der sinkende Gesamtvolumenstrom und der steigende Partialdruck des Wasserstoffes und Kohlenmonoxides im Reformatgas mit steigendem Methangehalt. Durch das steigende FU erhöht sich die erreichbare elektrische Leistung ebenfalls mit steigendem Methangehalt bei gleichzeitiger Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades. So werden bei 50 Vol.-% Methan im Biogas und 41 V Stackspannung 931 W mit 48,2 % Wirkungsgrad erreicht und bei 80 Vol.-% Methananteil erhöht sich die elektrische Leistung um ca. 100 W auf 1034 W bei 53,7 % elektrischem Wirkungsgrad. Die erreichten elektrischen Leistungen und Wirkungsgrade sind für alle eingesetzten Methankonzentrationen sehr hoch.

CH ₄ Vol.-%	V _{f Biogas} l _N /min	O/C _{Ref}	T _{Ref,aus} °C	P _{chem} W	P _{el} W	FU	η %
50	6,45	2,5	625	1929	931	0,74	48,2
60	5,36	2,5	632	1924	970	0,76	50,4
70	4,60	2,5	639	1926	986	0,78	51,2
80	4,02	2,5	646	1924	1034	0,83	53,7

Tabelle 8.1.1: Experimentelle Ergebnisse der Betriebsführung mit konstanter chemischer Eingangsleistung bei $O/C_{Ref} = 2,5$ (Modus 1)

Bei jedem Versuch wurden Gasanalysen des Reformatgases durchgeführt, um sicherzustellen, dass der Reformier im thermodynamischen Gleichgewicht arbeitet. Die bereits in Kapitel 7.3 festgestellte Diskrepanz der simulierten Reformatgaszusammensetzung zur gemessenen wird auch hier beobachtet. Die Reformierausgangstemperatur kann nicht als Gleichgewichtstemperatur für die Simulation zu Grunde gelegt werden, vielmehr muss die gemittelte Reformierertemperatur als Gleichgewichtstemperatur angenommen werden. Die Reformatgaszusammensetzungen aus der Simulation mit gemittelter Reformierertemperatur und die gemessenen Zusammensetzungen stimmen dann sehr gut überein.

Abbildung 8.1.1 zeigt die am Varian Mikro-GC gemessenen Zusammensetzungen für Methankonzentrationen im Biogas von 50 bis 70 Vol.-% im Vergleich zu den in CHEMCAD® simulierten Zusammensetzungen. Für Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid finden sich Abweichungen von 1 bis 5,1 %, diese bewegen sich im Rahmen der Messgenauigkeit. Lediglich die ermittelten Methankonzentrationen im Reformatgas weisen höhere Abweichungen, bis zu 30 % bei der Reformatgasmischung des 70 %-igen Biogases, auf. Das Reformatgasgemisch des 60 %-igen Biogases hingegen stimmt mit 1,3 % Abweichung sehr gut mit der Simulation überein. Die Ursache für die sehr unterschiedlichen Abweichungen ist nicht bekannt. Das Mikro-GC wurde zu Beginn jeden Versuchstages mit einer Prüfgasmischung überprüft, ein Messfehler durch Abweichung von der Kalibrierung ist demnach ausgeschlossen.

Simuliert man die elektrische Leistung und den Systemwirkungsgrad für verschiedene Reformierertemperaturen, ergibt sich für alle Methankonzentrationen ab einer Reformierertemperatur von 700 °C keine signifikante Steigerung der Systemperformance mehr. Abbildung 8.1.2 zeigt exemplarisch den Verlauf bei Einsatz eines Biogases mit 70 Vol.-% Methananteil für FUs von 70 % und 80 %. Die orangefarbenen Punkte markieren die experimentell ermittelte Leistung bei einem FU von 78 % und das Dreieck den dazugehörigen Wirkungsgrad.

Beide Werte liegen aufgrund des abweichenden FUs unterhalb der simulierten Kurven, zeigen aber dennoch, dass die experimentellen und simulierten Werte sehr nah beieinander liegen und die Simulation sich sehr gut für die Voraussage der Systemperformance eignet. Würde man durch eine bessere Isolierung der Reformier-Brenner-Einheit oder die Einkopplung der ungenutzten Wärme der Kathodenabluft die Reformertemperatur erhöhen, ließe sich die Systemperformance weiter erhöhen. Bei einer Reformertemperatur von $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem FU von 80 % erreicht das System 1003 W bei 52,1 % elektrischem Wirkungsgrad. Eine Erhöhung der Reformertemperatur um $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht in diesem Betriebspunkt eine Leistungssteigerung von 51 W bei einer Wirkungsgradsteigerung von 2,6 %-Punkten. Kleinere Methankonzentrationen zeigen einen sehr ähnlichen Performancegewinn, so liefert die gleiche Temperaturerhöhung bei einem Methananteil von 50 Vol.-% einen Leistungsgewinn von 60 W bei einer Wirkungsgraderhöhung von 3,1 %-Punkten. Diese recht kleinen Leistungs- und Wirkungsgradgewinne sind nur sinnvoll, wenn im System anfallende, bisher nicht genutzte, Wärmeströme eingekoppelt werden.

Die experimentelle Untersuchung des Betriebsmodus 1 fand bei einer konstanten Stackspannung von 41 V statt. Betreibt man die SOFC mit einem konstanten FU, ergeben sich für die Betriebsweise mit konstanter chemischer Eingangsleistung nahezu konstante Leistungen und Wirkungsgrade unabhängig von der Methankonzentration des Biogases. Die Betriebsweise mit einem konstanten FU wurde lediglich simulativ untersucht. Als Reformertemperatur für die Darstellung der Simulationsergebnisse in Tabelle 8.1.2 wurde $629\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt, dies entspricht einer üblichen Reformertemperatur im Systembetrieb. Stellt sich eine andere Reformertemperatur ein, resultieren aufgrund der geänderten Reformatgaszusammensetzung andere Leistungen und Wirkungsgrade, der Verlauf wurde bereits in Abbildung 8.1.2 dargestellt. Um möglichst hohe Leistungen und Wirkungsgrade zu erhalten, ist es notwendig, hohe FUs zu generieren. Dabei muss immer darauf geachtet werden, dass die Abwärme der Nachbrennkammer die Endothermie der Reformierung ausreichend kompensiert. Für den Betriebszustand mit konstanter chemischer Eingangsleistung ist dies bei den simulierten Methankonzentrationen von 50 bis 70 Vol.-% und einem FU von 80 % durchgängig gegeben. Eine weitere Erhöhung des FUs würde die Auskühlung des Reformers nach sich ziehen. Bei dem vorliegenden SOFC-Biogas-System kann dies nur durch die Zudosierung von Biogas zur Nachbrennkammer kompensiert werden, da die Kathodenabluft nicht über die Nachbrennkammer geleitet wird. Eine Methandosierung auf den Brenner ist aufgrund des starken Wirkungsgradeinbruches nicht sinnvoll.

CH ₄ Vol.-%	V _{fBiogas} l _N /min	P _{chem} W	FU	P _{el} W	η %
50	6,45	1929	0,80	1012	52,5
60	5,36	1924		1000	52,2
70	4,60	1926		1003	52,1
50	6,45	1929	0,70	886	45,9
60	5,36	1924		875	45,7
70	4,60	1926		877	45,6

Tabelle 8.1.2: Simulationsergebnisse für die elektrische Leistung und den Wirkungsgrad beim Betrieb mit 50 - 70 Vol.-% Methananteil, $629\text{ }^{\circ}\text{C}$ Reformertemperatur und konstantem FU im Modus 1

8.1 Modus 1: Konstante chemische Eingangsleistung mit konstantem O/C_{Ref}

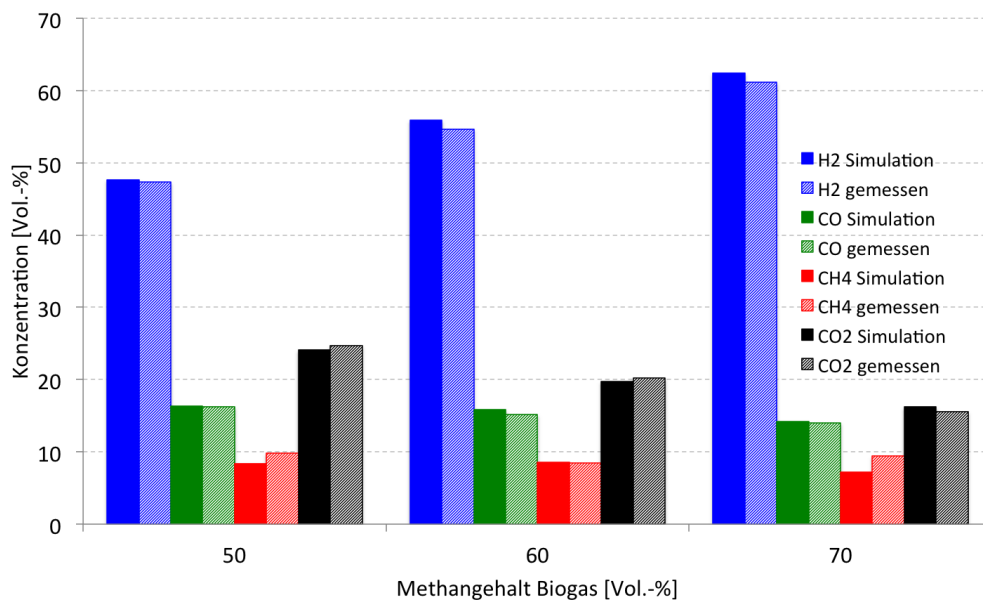


Abbildung 8.1.1: Vergleich simulierte mit gemessener Reformatgaszusammensetzung im Betriebszustand P_{chem} konstant

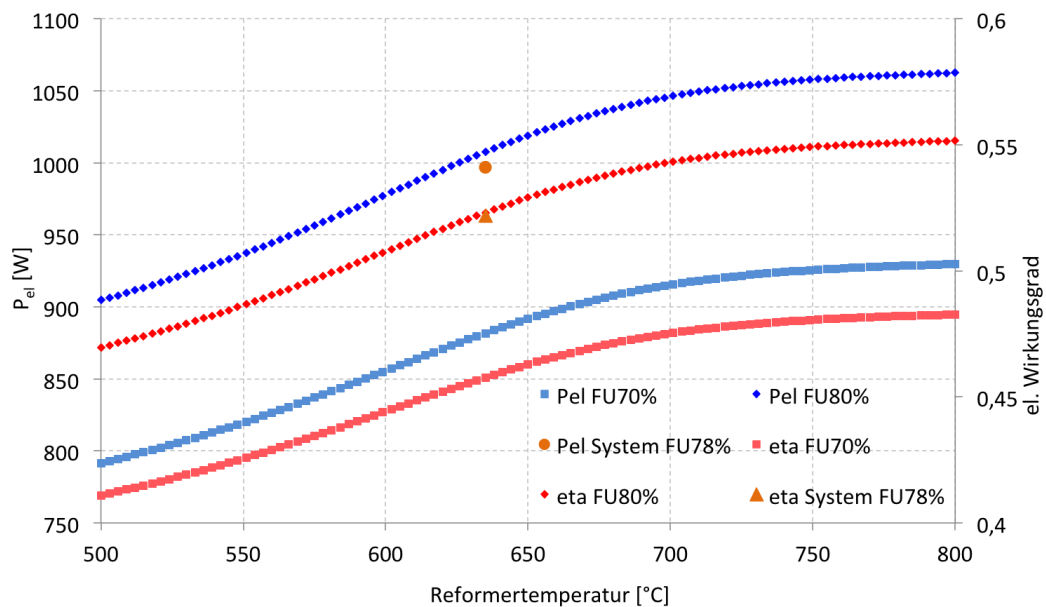


Abbildung 8.1.2: Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad Betriebszustand P_{chem} konstant bei 70 Vol.-% CH_4 im Biogas

8.2 Modus 2: Konstante chemische Eingangsleistung und konstanter Wasservolumenstrom

Die Betriebsweise mit konstanter chemischer Eingangsleistung und konstantem Wasservolumenstrom benötigt ebenfalls eine exakte, dynamische Regelung des Biogasvolumenstromes anhand einer kontinuierlichen Biogasmessung. Die Regelung des Wasservolumenstromes entfällt, hierfür wird ein vorab definierter Wert eingestellt. Die Regelung des Biogasvolumenstroms muss demnach mit einem MFC erfolgen, die Dosierung des Wassers kann durch günstigere Dosierpumpen realisiert werden. Der Betrieb mit einem konstanten Wasservolumenstrom führt zu einer Variation des O/C_{Ref} , wenn sich die Methankonzentration im Biogas ändert. Um sicherzustellen, dass im Versuchsbetrieb jederzeit genügend Wasser für eine rußfreie Reformierung bereitgestellt wird, wurde eine weitere CHEMCAD®-Simulation durchgeführt. Betrachtet wurde die Rußabscheidung bei variablem Wasseranteil und Methangehalt im Biogas. Die Reformertemperatur wurde in der Simulation mit konstant $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ angenommen. Untersucht wurden Methananteile von 40 bis 80 Vol.-% mit einer Wassermenge von 0 bis $6\text{ l}_N/\text{min}$, die chemische Eingangsleistung betrug wie bei den Untersuchungen in Kapitel 8.1 1925 W . Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.2.1 dargestellt.

Für die Versuche mit konstanter chemischer Eingangsleistung unterscheiden sich die absolut einzusetzenden Wassermengen nur geringfügig. Die benötigte Wassermenge steigt mit dem Methananteil, bei 40 Vol.-% Methan im Biogas benötigt man $4,58\text{ l}_N/\text{min}$ und bei 80 Vol.-% Methan $4,7\text{ l}_N/\text{min}$. Für die experimentelle Untersuchung wurde ein Wasservolumenstrom von $4,8\text{ l}_N/\text{min}$ festgelegt, dies entspricht einem O/C_{Ref} von 1,74 bis 2,99 und garantiert jederzeit eine rußfreie Betriebsweise.

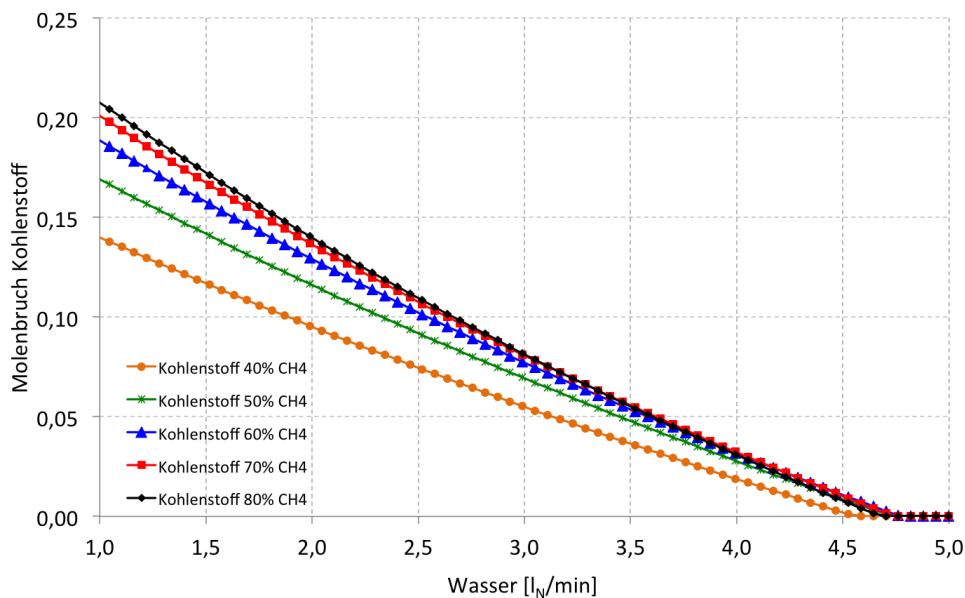


Abbildung 8.2.1: Simulation der notwendigen Wassermenge für einen rußfreien Betrieb bei $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ Reformertemperatur

8.2 Modus 2: Konstante chemische Eingangsleistung und konstanter Wasservolumenstrom

Die experimentelle Untersuchung fand, wie bereits bei der Betriebsweise mit konstanter chemischer Eingangsleistung bei konstantem O/C_{Ref} , bei einer konstanten Stackspannung von 41 V und 850 °C Stacktemperatur statt. Die Versuche umfassten wiederum Methananteile von 50 bis 80 Vol.-%. Die in Tabelle 8.2.1 dargestellten Ergebnisse unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Betriebsweise mit konstanter chemischer Eingangsleistung und konstantem O/C_{Ref} . Mit sinkendem O/C_{Ref} können minimal höhere Leistungen erzielt werden, was zu einer leichten Wirkungsgraderhöhung führt. Die Leistungsdifferenz beträgt maximal 11 W und der Wirkungsgradgewinn liegt bei 0,8 %-Punkten. Diese Differenz ist vernachlässigbar gering. Da näherungsweise gleiche Leistungen und Wirkungsgrade generiert werden, bietet die Regelung des Wassers auf ein konstantes O/C_{Ref} keinen Vorteil, stellt aber apparativ einen Mehraufwand dar. Für den Betrieb eines solchen SOFC-Biogas-Systems kann demnach auf eine O/C_{Ref} -Regelung verzichtet und ein konstanter Wasservolumenstrom eingestellt werden.

CH ₄ Vol.-%	$V_{fBiogas}$ l _N /min	O/C_{Ref}	$T_{Ref_{aus}}$ °C	P_{chem} W	P_{el} W	FU	η %
50	6,45	2,5	627	1929	937	0,74	48,6
60	5,36	2,2	629	1924	965	0,77	50,7
70	4,60	1,9	635	1926	997	0,80	51,8
80	4,02	1,8	645	1924	1043	0,83	54,5

Tabelle 8.2.1: Experimentelle Ergebnisse des Betriebsmodus 2 mit konstanter chemischer Eingangsleistung bei einem konstantem Wasservolumenstrom von 4,8 l_N/min

Die Gasanalyse zeigte, dass der Reformer die gleichen Reformatgaszusammensetzungen lieferte wie in Abbildung 8.1.1 dargestellt. Simulation und Experiment stimmen auch bei der Betriebsweise mit konstantem Wasservolumenstrom sehr gut überein. Vergleicht man die elektrische Leistung und den elektrischen Wirkungsgrad der Simulation (Abbildung 8.2.2) mit den experimentellen Daten, zeigt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Exemplarisch wurde auch hier die Simulation für 70 Vol.-% Methananteil mit dem Versuchsergebnis verglichen.

Das sich im Experiment einstellende FU stimmt bei diesem Versuch exakt mit den simulierten 80 % überein. Wie bei Modus 1 bereits festgestellt, liefert die Simulation sehr gute Ergebnisse zur Voraussage der Systemperformance. Die in Kapitel 8.4 erläuterte Betriebsweise, Biogas und Wasser konstant (Modus 4) bei 80 % FU, ist im Diagramm 8.2.2 ebenfalls mit dargestellt, da beide Betriebspunkte identisch sind. Die Leistung des SOFC-Biogas-System betrug bei dieser Betriebsweise 1005 W. Die Leistungsdifferenzen zwischen Simulation in Experiment betragen lediglich 3–5 W, was zu Wirkungsgraddifferenzen von 0,01 %-Punkten führt.

Die Simulation zeigt den gleichen Verlauf wie in Kapitel 8, eine Erhöhung der Reformertemperatur würde auch hier eine Steigerung der Systemperformance bedeuten. Dies gilt generell für alle durchgeführten Versuche. Betrachtet man die Simulationsergebnisse für einen Betrieb mit konstantem FU, sind die Unterschiede zu der Betriebsweise mit konstantem O/C_{Ref} auch hier sehr gering. Der Betrieb mit konstantem FU ermöglicht eine Leistungs- und Wirkungsgradkonstanz des Systems unabhängig von der Methankonzentration des eingesetzten Biogases. Der Systembetrieb bei konstanter Stackspannung führt zu Leistungsschwankungen von ca. 100 W. Ist es notwendig, eine möglichst konstante Leistung unabhängig vom eingesetzten Biogas zu generieren, bietet der Betrieb mit konstantem FU einen deutlichen Vorteil.

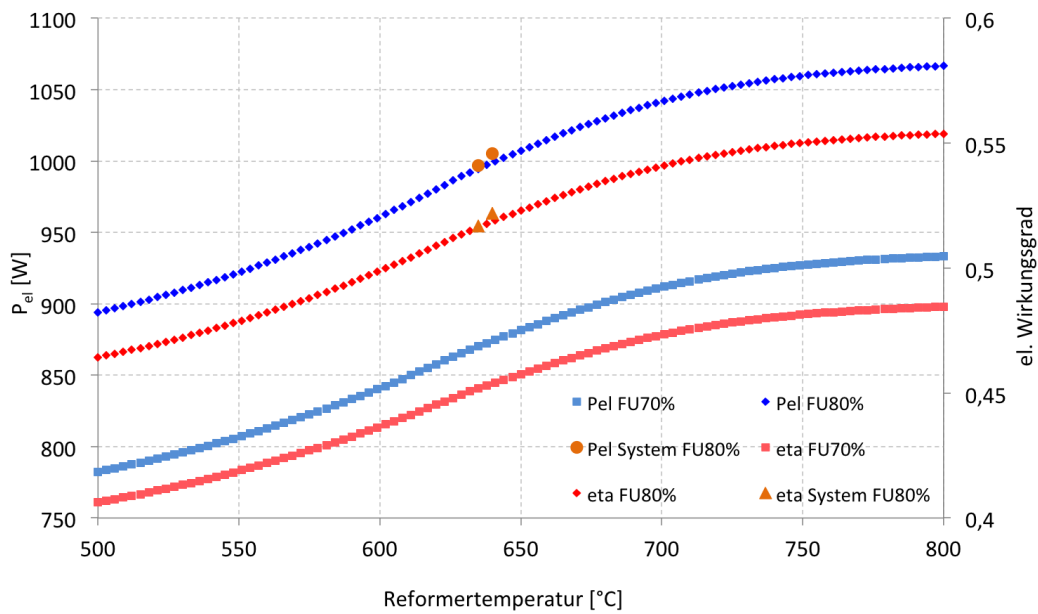


Abbildung 8.2.2: Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad im Betriebsmodus 2 bei 70 Vol.-% CH_4 im Biogas

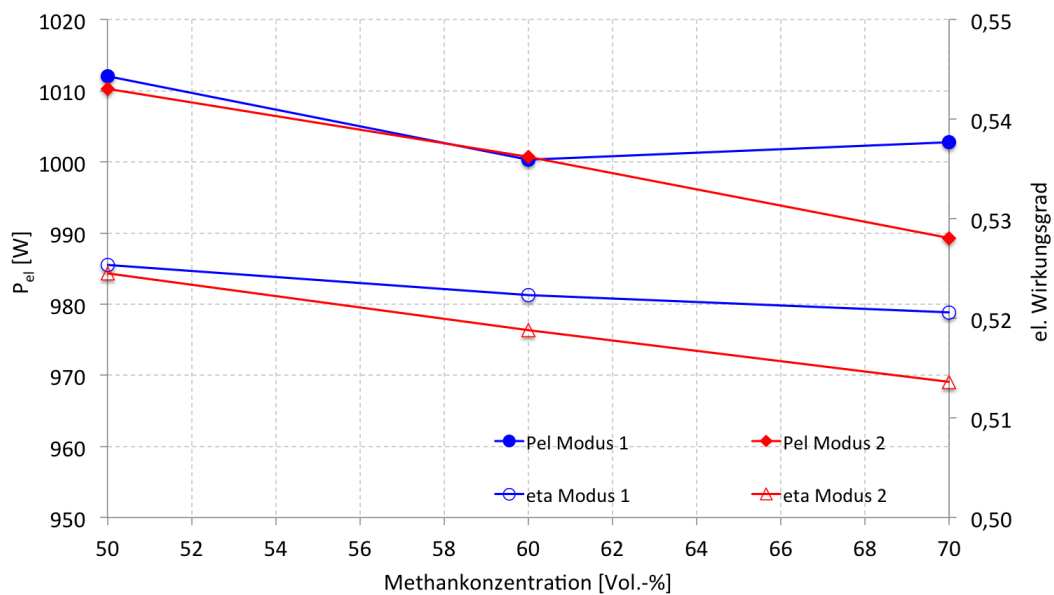


Abbildung 8.2.3: Vergleich Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad Betriebszustand P_{chem} konstant bei 70 Vol.-% CH_4 im Biogas

8.3 Modus 3: Konstanter Biogasvolumenstrom mit konstantem O/C_{Ref}

In Abbildung 8.2.3 sind beide Betriebsweisen mit konstanter chemischer Eingangsleistung (Modus 1 und 2) bei Fahrweise mit einem konstantem FU von 80 % verglichen. Auffällig ist, dass bei 70 Vol.-% Methananteil die Leistung bei konstantem O/C_{Ref} (Modus 1) höher ist als bei konstanter Wasserdosierung (Modus 2). Bei konstanter Wasserdosierung befindet sich an diesem Betriebspunkt weniger Wasser im System, was zu einem geringeren Reformatvolumenstrom führt und damit trotz höherem Brenngaspartialdruck bei gleichem FU zu einer kleineren Leistung führt. Entscheidend ist beim Betrieb mit konstantem FU nicht der Partialdruck der Brenngase, sondern die chemische Eingangsleistung an der SOFC, also das chemische Potential des Reformatgases. Somit führt bei einer konstanten Stackspannung ein kleineres O/C_{Ref} zu höheren Leistungen und bei konstantem FU zu kleineren Leistungen.

Soll das SOFC-Biogas-System mit möglichst hohen Leistungen betrieben werden, ist eine konstante chemische Eingangsleistung am Reformer unumgänglich. Müssen die elektrische Leistung und der Wirkungsgrad möglichst konstant, unabhängig vom eingesetzten Biogas, sein, bedarf es zusätzlich eines konstanten FUs. Der Betrieb mit 80 % FU ist für dieses System im Bereich von 50 bis 80 Vol.-% Methananteil im Biogas darstellbar. Sollen niederenergetische Biogase in einem solchen System eingesetzt werden, reicht die Wärme der Nachverbrennung nicht aus, um die Endothermie der Reformierung zu kompensieren. Da die Kathodenluft das System mit $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ohne anschließende Wärmenutzung verlässt, steht ausreichend Wärme zur Verfügung, um ein solches SOFC-System im 1 kW Leistungsbereich thermisch autark, selbst mit niederenergetischen Biogasen, zu betreiben. In einem weiteren SOFC-Projekt beim CUTEC wurde dies realisiert. Dort wurde die gesamte Kathodenluft in die Nachbrennkammer und das Abgas in einen Wärmetauscher zur Vorwärmung der Kathodenluft geleitet. Der thermisch autarke Systembetrieb konnte in diesen Versuchen dargestellt und gleichzeitig deutlich höhere Reformertemperaturen als im SOFC-Biogas-System erreicht werden. [25, 24]

8.3 Modus 3: Konstanter Biogasvolumenstrom mit konstantem O/C_{Ref}

Alternativ zur Betriebsführung mit konstanter chemischer Eingangsleistung besteht die Möglichkeit, das SOFC-Biogas-System mit einem konstanten Biogasvolumenstrom, unabhängig vom aktuell vorliegenden Methananteil im Biogas, zu betreiben. Soll das O/C_{Ref} konstant sein, wird eine Wasserregelung anhand einer Online-Biogasanalytik benötigt. Die Biogasdosierung kann im Betriebsmodus 3 mit einer Dosierpumpe erfolgen, die Wasserregelung hingegen muss exakt und dynamisch erfolgen, dazu wird ein MFC benötigt.

Um die Vergleichbarkeit mit den Versuchen aus Kapitel 8.1 und 8.2 zu gewährleisten, wurde bei Aufstellung des Versuchsplanes für alle Versuche bei 70 Vol.-% Methananteil im Biogas eine chemische Eingangsleistung von 1925 W und das O/C_{Ref} auf 2,5 festgelegt. Die notwendigen Methan- und Wasservolumenströme konnten anhand dieser Festlegungen berechnet werden.

Der Betrieb bei 41 V Stackspannung war für diese Versuche bei Methankonzentrationen $< 65\text{ Vol.-%}$ nicht möglich. Die resultierenden FUs waren so hoch, dass die Nachbrennkammer nicht genug Wärme für die Reformierung bereitstellen konnte. Simuliert man die vom Reformer benötigte Wärme und die Verbrennungswärme der Nachbrennkammer in den gewählten Betriebspunkten, ergibt sich der in Abbildung 8.3.1 dargestellte Zusammenhang. Die Differenz zwischen bereitgestellter Wärme und Wärmebedarf beträgt bei einem FU von 80 % lediglich $15 - 35\text{ W}$. In der Rechnung wurde der Wärmeintrag des Anodenab-

gases, welches mit 850 bis 860 °C den Stack verlässt, nicht berücksichtigt. Um eine genaue Berechnung anzustellen, müssen auch die Verlustwärme durch Konvektion und Strahlung sowie die Isolierung des Reformers berücksichtigt werden. Da die exakten Geometrien und der Aufbau der Isolierung nicht vorliegen, wurde auf die Betrachtung verzichtet. Erfahrungswerte durch zahlreiche Versuche mit dem SOFC-Biogas-System zeigen, dass eine Differenz von 15 bis 20 W zwischen der bereitgestellten Wärme durch die Nachverbrennung und dem Wärmebedarf der Reformierung für einen thermisch stabilen Betrieb ausreichend sind. Es ist demnach absehbar, dass ein stabiler Betrieb bei 80 % FU im Betriebsmodus 3 gewährleistet werden kann.

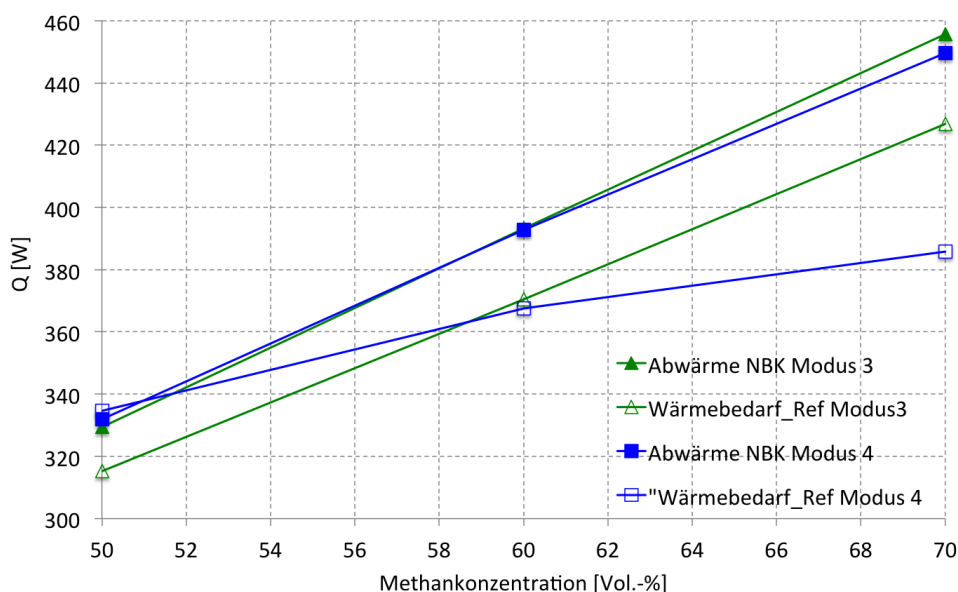


Abbildung 8.3.1: Vergleich Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad Betriebszustand P_{chem} konstant bei 70 Vol.-% CH_4 im Biogas

Um die Auskühlung des Reformers zu verhindern, könnte ein größerer Biogasvolumenstrom gewählt werden. Dies würde allerdings dazu führen, dass Methankonzentrationen von 70 Vol.-% nicht untersucht werden können, ohne dass die Nachbrennkammer überhitzt. Zur Kühlung der Nachbrennkammer steht nur die Nachbrennerluft zur Verfügung (siehe Abbildung 7.1.1). Aufgrund der Druckverhältnisse im System kann die Nachbrennerluft nicht soweit erhöht werden, dass höher energetische Versuchspunkte stabil betreibbar sind. Hier limitieren die Rohrgeometrien der Reformer-Brenner-Einheit und die daraus resultierenden Druckverluste die Einsatzmöglichkeiten des SOFC-Biogas-Systems.

Das Versuchsprogramm wurde so gestaltet, dass 50 bis 70 Vol.-% Methananteil im Biogas untersucht werden konnten. Da Methangehalte > 70 Vol.-% in keinem Biogas zu erwarten sind, wurde auf die Versuche mit 80 Vol.-% Methan verzichtet. Alle Versuche wurden mit einem konstanten FU durchgeführt, die Ergebnisse und Versuchsbedingungen sind in Tabelle 8.3.1 zusammengestellt.

8.4 Modus 4: Konstanter Biogas- und Wasservolumenstrom

CH ₄ Vol.-%	V _{fH₂O} l _N /min	T _{Ref_{aus}} °C	P _{chem} W	P _{el} W	FU	η %
50	3,5	633	1376	763	0,8	55,5
60	5,1	632	1651	899		54,5
70	6,7	639	1926	1009		52,4
50	3,5	633	1376	728	0,7	52,4
60	5,1	632	1651	847		51,3
70	6,7	639	1926	964		50,1

Tabelle 8.3.1: Experimentelle Ergebnisse des Betriebsmodus 3 mit 4,6 l_N/min Biogas bei O/C_{Ref} = 2,5

Es fällt auf, dass im Betriebsmodus 3 die erreichte elektrische Leistung mit steigendem Methananteil deutlich ansteigt. Beim Betrieb mit konstantem FU ist dies zu erwarten, da die chemische Eingangsleistung mit dem Methananteil steigt und der Umsatz prozentual immer gleich ist. Im Vergleich zu den Versuchen mit konstanter chemischer Eingangsleistung werden für 50 bis 60 Vol.-% Methananteil im Biogas deutlich kleinere Leistungen, aber höhere Wirkungsgrade, erreicht. Da für alle Versuche mit 70 Vol.-% Methananteil die chemische Eingangsleistung konstant ist, muss bei einem FU von 80 % auch die Leistung gleich sein. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationsergebnissen zeigt auch für den Betriebsmodus 3 eine sehr gute Übereinstimmung. In Abbildung 8.2.2 sind die Werte für die elektrische Leistung und den Wirkungsgrad bei 70 Vol.-% Methananteil und 80 % FU mit eingetragen. Zusätzlich zu den 80 % FU-Versuchen wurde ein FU von 70 % untersucht. Die erreichten Leistungen sind mit 660 bis 964 W um 35 bis 52 W geringer, dennoch erreicht das SOFC-Biogas-System Wirkungsgrade zwischen 50,1 und 52,4 %. Die Wirkungsgrade sind trotz geringerer Brenngasnutzung sehr hoch und übertreffen die des Betriebsmodus 1.

8.4 Modus 4: Konstanter Biogas- und Wasservolumenstrom

Das einfachste Betriebsführungskonzept ist die konstante Zufuhr von Biogas und Wasser, unabhängig von der aktuellen Methankonzentration im Biogas. Dafür wird keine Biogasanalytik benötigt und sowohl das Biogas als auch das Wasser können mit Dosierpumpen zugeführt werden. Der Einsatz von MFC ist nicht notwendig. Somit benötigt der Betriebsmodus 4 den geringsten apparativen Aufwand.

Der Biogasvolumenstrom beträgt bei diesen Versuchen 4,6 l_N/min, um die Vergleichbarkeit mit den vorangegangenen Konzepten zu gewährleisten. Der Wasservolumenstrom wurde auf 4,8 l_N/min festgelegt, um eine Rußabscheidung sicher zu vermeiden. Der Betrieb bei konstant 41 V Stackspannung war bei dieser Betriebsführung ebenso schwierig wie beim Betriebsmodus 3. Da die elektrischen Leistungen mit konstantem O/C_{Ref} (Modus 3) nicht merklich von denen des Betriebes mit konstanter Wassermenge (Modus 4) abweichen und eine Vergleichbarkeit mit den Versuchen mit konstanter chemischer Eingangsleistung gegeben sein sollte, wurden die Versuchspunkte kurzzeitig angefahren, um die elektrische Leistung und den Wirkungsgrad zu ermitteln. Zwischenzeitlich wurde die Nachbrennkammer mit zusätzlichem Biogas beaufschlagt, um das System nicht auskühlen zu lassen. Ein stabiler Betrieb bei 41 V Stackspannung ist bei dieser Betriebsführungsstrategie, dem gewählten Biogasvolumenstrom und Methangehalten < 60 Vol.-% ohne Zuheizung der Nachbrennkammer nicht möglich (siehe Abbildung 8.3.1). Wie bereits mehrfach erwähnt,

stehen im System zusätzliche Wärmemengen, die derzeit ungenutzt sind, zur Verfügung, koppelt man diese ein, kann das SOFC-Biogas-System auch mit den gewählten Parametern thermisch stabil betrieben werden.

CH ₄ Vol.-%	O/C _{Ref}	T _{Ref_{aus}} °C	P _{chem} W	P _{el} W	FU	eta %
50	2,5	620	1376	816	0,88	59,3
60	2,2	622	1651	915	0,84	55,4
70	1,9	640	1926	1005	0,8	52,2

Tabelle 8.4.1: Experimentelle Ergebnisse des Betriebsmodus 4 mit 4,6 l_N/min Biogas und 4,8 l_N/min Wasser

Aufgrund des höheren FUs sind die erreichten Leistungen bei 50 und 60 Vol.-% Methananteil höher als beim Betriebsmodus 3 mit FU = 0,8. Vorteilhaft bei dieser Betriebsstrategie sind die sehr hohen Wirkungsgrade. Methangehalte von 50 bis 60 Vol.-%, wie man sie üblicherweise bei Biogasanlagen findet, erlauben Wirkungsgrade zwischen 55 und 59 %, dies ist mit den Betriebsmodi 1 und 2, mit konstanter chemischer Eingangsleistung, nicht möglich. Allerdings sind die elektrischen Leistungen bei < 70 Vol.-% Methananteil und konstanter Biogaszufuhr deutlich geringer. Betrachtet man die Ergebnisse der Biogasmischung mit 70 Vol.-% Methananteil für die Betriebsmodi 3 und 4 beträgt die Leistungsdifferenz lediglich 4 W, dieser Unterschied ist auf geringfügig andere Stacktemperaturen zurückzuführen. Wie bei den Versuchen mit konstanter chemischer Eingangsleistung zeigt sich auch hier, dass die konstante Wasserzufuhr (Modus 2 und 4) annähernd die gleiche Systemperformance liefert wie die Betriebsführung mit konstantem O/C_{Ref} (Modus 1 und 3). Da jede Regelung einen Mehraufwand bedeutet, die Wasserregelung aber keinen klaren Vorteil bietet, ist die Betriebsführung mit konstanter Wasserzufuhr für den hier untersuchten Bereich zu bevorzugen.

8.5 Zusammenfassung und Diskussion Betriebsführungsstrategien

Da die Ergebnisse der Betriebsführungsstrategien mit konstantem O/C_{Ref} (Modus 1 und 3) sich nicht signifikant von denen mit konstanter Wasserdosierung (Modus 2 und 4) unterscheiden (vgl. 8.2.3), ist es ausreichend, die Ergebnisse des Betriebsmodus 1 mit konstanter chemischer Eingangsleistung und konstantem O/C_{Ref} mit denen des Betriebsmodus 4 mit konstanter Biogas- und Wasserzufuhr zu vergleichen. Damit erhält man den direkten Vergleich des einfachsten Betriebsmodus 4, Biogas konstant mit konstanter Wasserdosierung, mit dem aufwändigsten Betriebsmodus 1.

Trägt man die Ergebnisse dieser beiden Betriebsweisen bei 41 V Stackspannung auf (Abbildung 8.5.1), zeigt sich, dass bei konstanter Biogas- und Wasserzufuhr (Modus 4) die elektrische Leistung bei steigendem Methangehalt steigt, der Wirkungsgrad jedoch aufgrund des sinkenden FUs kleiner wird. Im Betrieb mit konstanter chemischer Eingangsleistung und konstantem O/C_{Ref} (Modus 1) steigen beide Größen gleichermaßen. Die Wirkungsgrade im Betriebsmodus 4 sind mit 52,2 bis 59,3 % durchweg deutlich größer als die im Betriebsmodus 1, dort sind 48,2 bis 50,4 % erreicht worden. Die generierten Leistungen wiederum sind im Betriebsmodus 4 und Methangehalten zwischen 50 und 60 Vol.-% mit 816 bis 915 W kleiner als die im Betriebsmodus 1 erreichten 931 bis 970 W. Bei 70 Vol.-%

erhält man im Betriebsmodus 4 aufgrund des geringeren Wassergehaltes ($O/C_{\text{Ref}} = 1,9$) im Reformat dennoch eine höhere elektrische Leistung von 1005 W. Im Betriebsmodus 1 mit einem O/C_{Ref} von 2,5 werden, trotz gleicher chemischer Eingangsleistung, lediglich 986 W erreicht.

Soll die chemische Eingangsleistung konstant sein, benötigt man eine Online-Analytik, um den Biogasvolumenstrom dynamisch an die aktuelle Methankonzentration im Biogas anzupassen. Eine solche Analytik ist sehr kosten- und wartungsintensiv. Es müssen regelmäßige Justierungen mit einem Prüfgas durchgeführt werden, um eine aussagekräftige Analyse zu garantieren. Der Einsatz von Infrarotsensoren macht das System außerdem anfällig für Fehlmessungen bei Druckschwankungen in der Biogasleitung (siehe Kapitel 5.2.2). Zusätzlich muss der Gasstrom entfeuchtet werden, da Wasser sehr stark im Infrarotbereich absorbiert und die Signale des Methans überlagert. Die exakte Messwert-geführte Dosierung von Biogas muss zudem mit einem MFC geschehen, welcher sehr kostenintensiv ist. Bei der einfachsten Betriebsweise mit konstantem Biogas hingegen kann gänzlich auf eine Biogasanalytik verzichtet und auf einfache Dosierpumpen für die Durchflussregelung zurückgegriffen werden. Dies minimiert den Wartungsaufwand und die Anschaffungskosten.

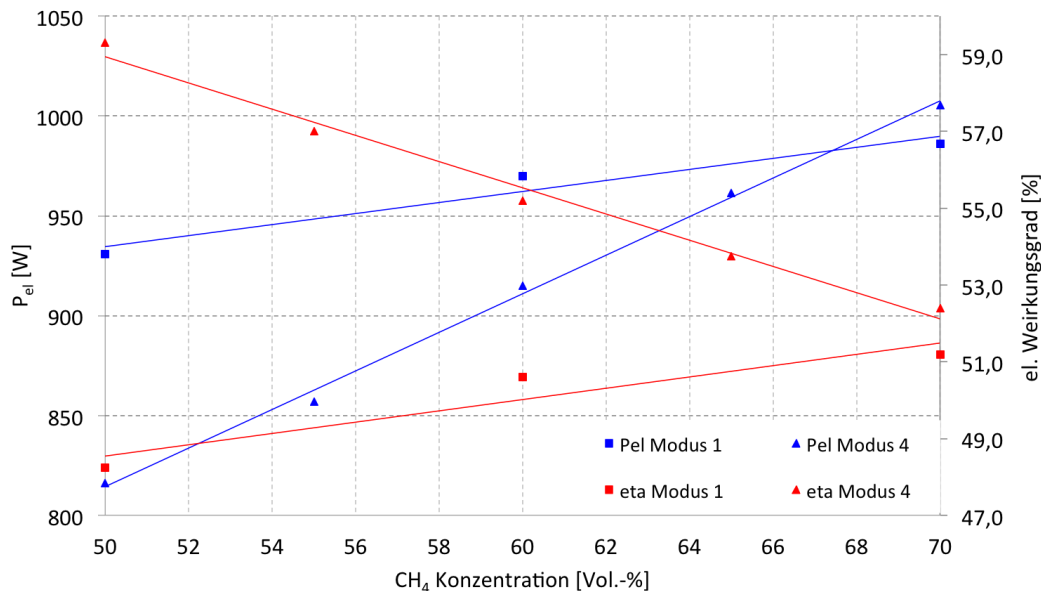


Abbildung 8.5.1: Vergleich elektrische Leistung und Wirkungsgrad der Betriebsmodi 2 und 4

Die Frage nach der optimalen Betriebsweise kann an dieser Stelle nicht abschließend beantwortet werden. Entscheidend sind die Anforderungen des Betreibers an ein solches System. Möchte man möglichst hohe Leistungen generieren, bietet der Betriebsmodus 2 mit konstanter chemischer Eingangsleistung Vorteile. Soll hingegen der Wirkungsgrad optimiert werden, ist der Betriebsmodus 4 mit konstanter Biogaszufuhr zu bevorzugen. Muss das System möglichst einfach gestaltet sein und die eingesetzte Messtechnik minimiert werden, ist ebenfalls der Betriebsmodus 4 mit konstanter Biogaszufuhr zu präferieren. Eine endgültige Entscheidung für ein Betriebsregime kann nur unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte gefällt werden.

9 Vergleich biogasbetriebener SOFC-Systeme mit Gasmotor-BHKW

Die Biogas-Verstromung eignet sich als Beitrag zum Energiemix aus erneuerbaren Energien. Derzeit ist die Nutzung von Klär-, Deponie-, Gruben- und Biogas in KWK-Anlagen Stand der Technik. [34]

Von den in Deutschland im Jahr 2013 existierenden ca. 7700 Biogasanlagen sind nur 151 mit einer Gasreinigung zur Biomethaneinspeisung ausgerüstet [33, 27]. Die Vor-Ort-Verstromung des erzeugten Biogases dominiert demnach immer noch die Biogasnutzung. Die erreichten Wirkungsgrade der BHKW sind abhängig von der Leistungsklasse und bewegen sich zwischen 30 und 44 % [35]. Zusätzlich besteht nach dem EEG 2012, wie in Kapitel 1 erwähnt, eine Wärmenutzungsverpflichtung, der Anlagenbetreiber muss nachweisen, dass mindestens 60 % des Stroms in Kraft-Wärme-Kopplung produziert werden, um eine Vergütung zu erhalten.

Mit SOFC-Systemen sind zum einen Wirkungsgrade ≥ 50 % möglich und zum anderen besteht derzeit keine Wärmenutzungsverpflichtung. Die mit der Wirkungsgraderhöhung einhergehende Erhöhung des Stromertrages ist ein wesentlicher Ansatzpunkt, um die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen zu steigern. Im nachfolgenden Kapitel soll ein Vergleich der Technologien BHKW mit Motor und BHKW mit Brennstoffzelle aufgestellt werden.

Da derzeit, bis auf den Bloom Energy Server, keine SOFC-BHKW existieren (vgl. 3.2.3), werden die experimentellen Daten des SOFC-Biogas-Systems für Wirtschaftlichkeitsberechnung benutzt und die Kosten des Bloom Energy Systems zu Grunde gelegt. Dazu wurden die Anschaffungskosten, Betriebskosten und Einspeisevergütung dreier BHKW und eines Brennstoffzellensystemes über eine Abschreibungsdauer von 8 bis 10 Jahren betrachtet [101].

9.1 Betriebsdaten des BHKW Uelzen

Die Nordzucker AG betreibt im Werk Uelzen mit dem produzierten Biogas ein Deutz-BHKW zur Strom- und Wärmebereitstellung mit einer Maximalleistung von 1484 kW_{el} und 1623 kW_{th} bei einem Brennstoffeinsatz von 3614 kW_{chem} [21]. Dies entspricht einem elektrischen Wirkungsgrad von 41,1 % und einem thermischen Wirkungsgrad von 44,9 %. Die technischen Daten des Nordzucker-BHKW sind somit sehr ähnlich zu denen der beiden anderen Referenzanlagen (siehe Tabelle 9.2.1). Seitens der Nordzucker wurden Betriebsdaten des BHKW aus der Kampagne 2010/2011 bereitgestellt, welche den Brennstoffeinsatz, die Betriebsstunden, die Strom- und Wärmemengen, sowie die Anzahl der Starts umfassen [63].

Anhand dieser Daten wurden die produzierte Strommenge des BHKW, die Betriebsstunden und die Volllaststunden ermittelt. Das BHKW wird ausschließlich mit Biogas gespeist und ist demnach nur im Kampagnenzeitraum von Oktober bis März in Betrieb. Die Biogasmenge ist ca. 3 bis 4 Wochen nach Kampagnenbeginn ausreichend, um das BHKW zu speisen und erlaubt nach Kampagnenende den Betrieb für weitere 6 bis 8 Wochen.

9 Vergleich biogasbetriebener SOFC-Systeme mit Gasmotor-BHKW

Auffällig sind die häufigen Starts des BHKW, welche laut Betreiber durch schwankende Biogaszusammensetzungen hervorgerufen werden. Die Biogasanalyse der Kampagne 2010/2011 ergab Methankonzentrationen von 60 bis 73 Vol.-%. Das BHKW erreicht in 150 Tagen Betriebszeit von den 3600 maximal möglichen Betriebsstunden lediglich 2380 Betriebsstunden, in denen Strom produziert wird. Die Anzahl der Volllaststunden ist noch geringer als die realen Betriebsstunden, die genaue Anzahl kann anhand der vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Die Ausfallhäufigkeit führt zu einer Stromproduktion von lediglich 2530 *MWh* statt der maximal möglichen 5342 *MWh*. Damit produziert das BHKW nur 47 % der im Kampagnenzeitraum möglichen Strommenge.

Setzt man statt des Motors im BHKW eine SOFC-Brennstoffzelle ein, erhält man zum einen einen Wirkungsgradgewinn und zum anderen eine deutlich geringe Ausfallhäufigkeit, da Schwankungen in der Methankonzentration den stabilen Betrieb nicht beeinflussen. In Abbildung 9.1.1 sind die kumulierten Strommengen des BHKW denen des Brennstoffzellenbetriebes gegenübergestellt. Als Grundlage für die Berechnung dienten die experimentellen Daten des Betriebes mit konstanter chemischer Eingangsleistung (Modus 1) und konstanter Biogazzufuhr (Modus 4). Es wurde davon ausgegangen, dass eine 1,5 *MW* SOFC mit den gleichen Brenngasmengen wie das BHKW beaufschlagt wird. Berechnet wurde der Stromertrag bei gleicher Betriebsdauer wie das Nordzucker-BHKW und bei kontinuierlichem Betrieb. Zusätzlich wurde der maximal mögliche Stromertrag des Deutz-BHKW im Dauerlauf berechnet.

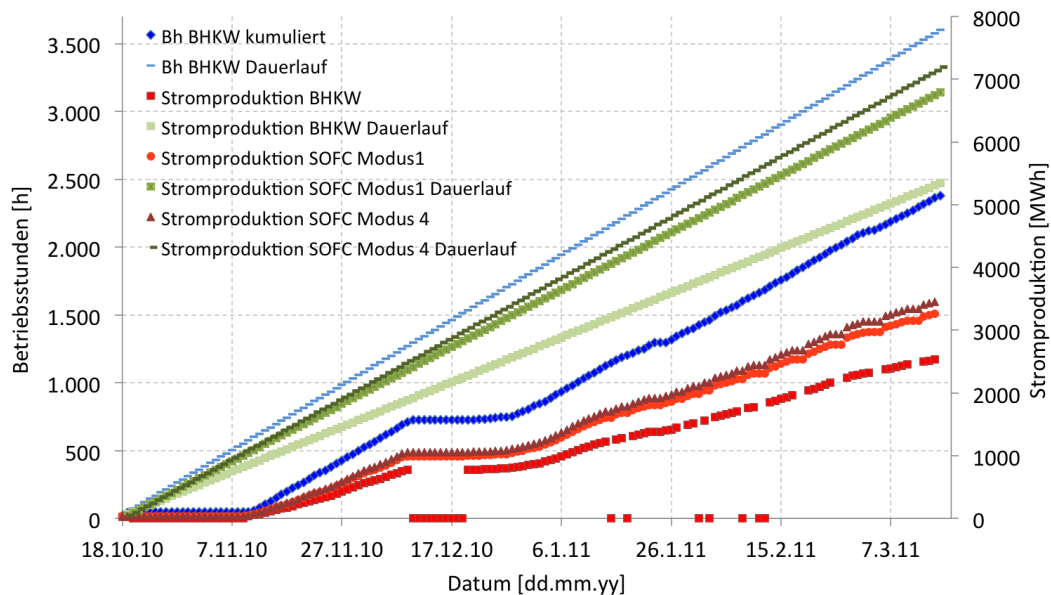


Abbildung 9.1.1: Vergleich reale und kontinuierliche Stromproduktion BHKW Nordzucker, Uelzen in Kampagne 2010/2011 mit SOFC-Anwendung

Die mittlere Methankonzentration des Biogases in Kampagne 2010/2011 betrug 66 Vol.-%. Für die Berechnung der chemischen Energie des innerhalb von 24 Stunden verbrauchten Brennstoffes wurde mit der mittleren Konzentration gerechnet. Gleiches gilt für die Wirkungsgradaten der SOFC, zur Vereinfachung der Hochrechnung wurden die experimentellen Daten des Betriebes mit 65 Vol.-% Methananteil im Biogas herangezogen. Der Wirkungsgrad bei konstanter chemischer Eingangsleistung (Modus 1) betrug 51 % und der

bei konstanter Biogasdosierung (Modus 4) 54 %, der mittlere Wirkungsgrad des BHKW lag mit 39 % etwas unter der technischen Spezifikation.

Die SOFC erzeugt, je nach Betriebsmodus, durch den um 12 %- und 15 %-Punkte höheren Wirkungsgrad, 3264 *MWh* (Modus 1, orangefarbene Punkte) und 3455 *MWh* (Modus 4, braune Dreiecke), bei gleicher Betriebsdauer und gleichem Brenngaseintrag wie das BHKW (rote Quadrate). Das entspricht einer Mehrproduktion von 733 *MWh* und 925 *MWh*. Würde man das BHKW während des gesamten Kampagnenverlaufes in Volllast betreiben (hellgrüne Quadrate), ergäbe sich eine Stromproduktion von 5342 *MWh*. Die SOFC würde im Dauerlauf im Betriebsmodus 1 6837 *MWh* und im Betriebsmodus 4 7239 *MWh* erzeugen.

Die SOFC-Anwendung hat hier deutliche Vorteile. Durch die geringere Störanfälligkeit kann davon ausgegangen werden, dass ein Volllastbetrieb über 150 Tage realisierbar ist. Während der Ausfallzeiten des BHKW wird das Biogas, aufgrund fehlender Speichermöglichkeiten, über eine Notfackel verbrannt, was zu großen Einbußen in der Stromproduktion führt. Betriebswirtschaftlich betrachtet muss es das Ziel sein, die Ausfallzeiten zu minimieren und den Stromertrag zu maximieren, dies kann eine SOFC gewährleisten.

Derzeit können aufgrund fehlender Verfügbarkeit von SOFC-Stacks in großen Leistungsklassen derartige BHKW technisch nicht realisiert werden. Dennoch zeigen Vorreiter wie Bloom-Energy, dass derzeit eine Verschaltung von Stacks in der Leistungsklasse $< 1 \text{ kW}$ zu Anlagen mit $\geq 200 \text{ kW}$ bereits möglich ist. Die Serienfertigung von Stacks und die damit verbundene Senkung der Anschaffungskosten sind notwendige Schritte zur Etablierung der Brennstoffzelle in der dezentralen Energieversorgung.

9.2 Biogas-BHKW

Biogasbetriebene BHKW sind wie Erdgas-BHKW mit Otto-, Diesel-, Zündstrahl-, Stirlingmotor oder einer Gasturbine ausgestattet [5]. Die chemische Energie des Brennstoffes wird zunächst in einem Verbrennungsmotor in thermische Energie und anschließend über einen Generator in elektrische Energie umgewandelt. Speziell für den Gasbetrieb entwickelte Gas-Otto-Motoren, vergleichbar mit Viertakt-Motoren aus Kraftfahrzeugen, sind in der Lage, das Biogas ab einer Methankonzentration von 45 % direkt zu verbrennen. Zündstrahlmotoren arbeiten nach dem Dieselprinzip, sie eignen sich besonders für die Biogasanwendung. Das Biogas wird verdichtet und zur Einleitung des Verbrennungsprozesses mit einem Zündöl vermischt. [72] Seit 2007 dürfen zur Zündung keine fossilen Zündöle mehr verwendet werden, dies führte zu einem starken Rückgang dieser BHKW-Technik [28].

Als Referenzanlagen für den Vergleich mit der Brennstoffzellenanwendung dienen das HET-GBC 600-Aggregat der Firma Haase und das Vita-Grandis-BHKW der Firma Dreyer Basse. Von beiden Anlagen liegen Daten zu den Investitionskosten, laufenden Kosten und Wirkungsgraden vor (Tabelle 9.2.1). Die Investitionskosten beinhalten das Aggregat, die Peripherie und das Aufstellen der Anlage. Die laufenden Kosten oder Betriebskosten setzen sich aus Kosten für Wartung und Instandhaltung, Kosten für Betriebsmittel (Zündöl, Schmieröl, Kühlwasser) und den Kosten für die Bedienung und Beaufsichtigung der Anlage zusammen. Die vom Hersteller angegebenen Volllaststunden sind sehr hoch und kritisch zu bewerten. Zieht man das Biogasmessprogramm der FNR zu Rate, bei dem 61 Biogasanlagen ein Jahr beobachtet wurden, erhält man ein anderes Bild. Die in diesem Programm erfassten Anlagen erreichten zwischen 4332 - 8725 Betriebsstunden pro Jahr, davon waren 3639 - 8616 h/a Volllaststunden. Mehr als 8000 Betriebsstunden erreichten 70 % der Anlagen, über 8000 Volllaststunden erreichten dabei nur ca. 40 % der bewerteten An-

9 Vergleich biogasbetriebener SOFC-Systeme mit Gasmotor-BHKW

lagen. Diese Auswertung zeigt, dass die Anzahl der Volllaststunden sehr individuell und anlagenspezifisch ist, im Durchschnitt ergibt sich eine Auslastung von 85 %.

Das Referenz-BHKW der Nordzucker AG weist sehr viele Ausfälle durch inhomogenes Biogas auf, die Auslastung liegt bei 66 % und ist damit deutlich unter dem Durchschnitt angesiedelt. Errechnet man anhand der Stromproduktion und der Herstellerangabe für die Maximalleistung die Volllaststunden, sind lediglich 1704 der 2380 Betriebsstunden Volllaststunden. Entsprechend sind 72 % der Betriebsstunden Volllaststunden, auch hier bewegt sich das Deutz-BHKW unterhalb des Durchschnittes aus dem Biogasmessprogramm.

Da von der Nordzucker AG keine Investitionskosten angegeben verfügbar waren, wurden die Durchschnittswerte des Biogasmessprogramms der FNR angenommen. Vergleicht man diese Angaben mit denen der ASUE, erhält man ähnliche Zahlen, dort sind die spezifischen Richtpreise für ein 1,5 MW-Biogas-BHKW mit 500 bis 550 €/kW angegeben. [34, 35]

Als Vergleichsanlage zur Kostenabschätzung diene zusätzlich zu den BHKW-Anlagen der Bloom Energy Server ES-5700, die Herstellerangaben zu Investitionskosten, Wirkungsgrad und Leistung sind ebenfalls in Tabelle 9.2.1 dargestellt. Die in Kapitel 8 vorgestellten Ergebnisse fließen in die Investitionsrechnung dahingehend ein, dass der erreichte Wirkungsgrad für den Betriebsmodus 4 beim Einsatz von einem Biogas mit 50 Vol.-% Methananteil zusätzlich zu den Bloom Energy Daten betrachtet wird. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Anschaffungs-, Betriebs- und Wartungskosten denen des Bloom Energy Servers entsprechen.

Hersteller	Dreyer Bosse	Haase	Deutz	Bloom Energy
el. Leistung [kW]	600	600	1484	200
th. Leistung [kW]	575	590	1623	k.A.
el. Wirkungsgrad [%]	42,5	42,7	41,1	51,6
th. Wirkungsgrad [%]	40,7	42	44,9	k.A.
Gesamtwirkungsgrad [%]	83,2	84,7	86	k.A.
Volllaststunden [h/a]	8400	8600	k.A.	8760
Investitionskosten [€]	385000	405159	902272	590000
spez. Investitionskosten [€/kW]	675	641	608	2950
Laufende Kosten [€/kWh]	0,0117	0,0125	0,0121	0,0197

Tabelle 9.2.1: Herstellerangaben Biogas BHKW Dreyer Bosse und Haase, Bloom Energy Server [101]

Die spezifischen Investitionskosten des Bloom Energy Servers sind um das 4,5-fache höher als bei den BHKW-Anlagen, auffällig ist ebenfalls, dass die laufenden Kosten pro kWh höher ausfallen. Bloom Energy gibt 6 % der Anschaffungskosten als Betriebskosten an. Dies beinhaltet auch den Tausch von Stacks und treibt im Vergleich zu den BHKW die Betriebskosten in die Höhe.

9.3 Ökonomisches Potential der SOFC-Brennstoffzelle

9.3.1 Vergütung für Biogas-BHKW nach dem EEG 2012

Die Stromproduktion aus erneuerbaren Energien sollte mit Inkrafttreten der 3. EEG-Novelle vom 01.01.2012 weiter ausgebaut werden. Dabei wurde besonderes Augenmerk

9.3 Ökonomisches Potential der SOFC-Brennstoffzelle

auf den Einsatz von Reststoffen aus der Landwirtschaft wie Gülle, Einstreu und Pflanzenreste gelegt. Gleichzeitig wurde der Einsatz von Mais und anderen Getreiden begrenzt. Zusätzlich wurde die Vergütungsstruktur dahingehend geändert, dass größere Anlagen eine geringere Grundvergütung erhalten. Diese Regelungen gelten für alle Anlagen, die nach dem 01.01.2012 in Betrieb genommen wurden. [14] Für die Vergütungsberechnung wurde angenommen, die Anlagen unterlägen dem EEG 2012. Damit ergeben sich die in Tabelle 9.3.1 dargestellten Vergütungssätze beim Einsatz von Biogas.

Bemessungsleistung kW_{el}	Grundvergütung Ct/kW_{el}	Einsatzstoff- vergütungsklasse I	Einsatzstoff- vergütungsklasse II
≤ 150	14,3	6,0	8,0
≤ 500	12,3	6,0	8,0
≤ 750	12,3	5,0	8,0
≤ 5000	11,0	4,0	8,0
≤ 20000	6,0	-	-

Tabelle 9.3.1: Einspeisevergütung für Biogasanlagen, EEG 2012 [14]

Bei Einsatzstoffen der Klasse I handelt es sich z.B. um Mais, Getreide, Gras und Zuckerrüben. Unter Einsatzstoffe der Klasse II fallen Landschaftspflegematerialien, Gülle, Festmist etc., die vollständige Liste kann der Anlage III des EEG [14] entnommen werden. Dabei besteht der Vergütungsanspruch nur wenn, wie eingangs erwähnt, 25 % im ersten Jahr und danach 60 % des jährlich in der Anlage produzierten Stromes in Kraft-Wärme-Kopplung produziert wurde. Zusätzlich muss ein Eingangsstofftagebuch geführt werden und der Maisanteil darf höchstens 60 Gew.-% betragen.

Für die Vergütung von Bioabfällen (Einsatzstoffklasse III) nach der Bioabfallverordnung gelten gesonderte Vergütungssätze von $16 \text{ ct}/kW_{el} \leq 500kW_{el}$ und $14 \text{ ct}/kW_{el}$ für Leistungen zwischen 500 und 20000 kW_{el} . Als Bioabfall gelten Abfälle, die tierischer oder pflanzlicher Herkunft sind und durch Mikroorganismen, bodenbürtige Lebewesen oder Enzyme abgebaut werden können. Zu den Bioabfällen gehören die in Anhang 1, Nummer 1, Spalte 1 genannten und in Spalte 2 der Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden näher beschriebenen Abfälle. [20] Da das Rübenwaschwasser der Nordzucker den Schlämmen von Wasch- und Reinigungsvorgängen zugeordnet werden kann, ist dies mit den gesonderten Vergütungssätzen förderungsfähig. Nachfolgend angestellte Rechnungen werden für alle drei Einsatzstoffvergütungen durchgeführt.

9.3.2 Dynamische Investitionsrechnung - Kapitalwertmethode

Um eine Investitionsentscheidung zu treffen, muss ein Unternehmen über Informationen verfügen, die geeignet sind, Investitionsmöglichkeiten in Bezug auf ihre Vorteilhaftigkeit zu analysieren und miteinander zu vergleichen. Dies erfolgt durch die Investitionsrechnung, die quantifizierbare Bestimmungsgrößen des Erfolgs einer Investition auf unterschiedliche Weise miteinander verknüpft und verdichtet. Dabei lassen sich zwei Arten der Investitionsrechnung, die statischen und die dynamischen Verfahren, unterscheiden. Statische Verfahren umfassen einperiodische Betrachtungen und bedienen sich vor allem Rechengrößen wie Jahresdurchschnittswerten. Da eine statische Investitionsrechnung nicht die abfallende Vergütung nach dem EEG berücksichtigt, wird eine dynamische Wirtschaftlichkeitsrechnung

9 Vergleich biogasbetriebener SOFC-Systeme mit Gasmotor-BHKW

nach der Kapitalwertmethode durchgeführt. Dynamische Verfahren der Investitionsrechnung zeichnen sich durch die exakte Erfassung der Ein- und Auszahlungen während der gesamten Nutzungsdauer aus, sie sind somit keine Durchschnittsbetrachtungen. Um eine Vergleichbarkeit der Ein- und Auszahlungsströme herzustellen, werden diese auf den Zeitpunkt unmittelbar vor Investitionsbeginn abgezinst. Der Kapitalwert, oder auch Barwert, K_0 einer Investition zinst alle Einzahlungen (E) und Auszahlungen (A) auf den Investitionszeitpunkt (t) ab und wird nach Formel 9.3.1 berechnet. [9]

$$K_0 = -A_0 + \sum \frac{E_t - A_t}{(1+i)^t} \quad (9.3.1)$$

Die Energieökonomik benutzt eine abgewandelte Form der Kapitalwertmethode. Als Periodenerfolg wird der Verkaufspreis des Stroms (p) abzüglich der jährlichen Kosten pro Kilowattstunde (oc) mit den Volllaststunden (Q) multipliziert. Die operativen Kosten errechnen sich bei der dynamischen Wirtschaftlichkeitsrechnung aus den Kosten für Brennstoffe und andere Hilfsstoffe, der Instandhaltung, der Versicherung und den Investitionskosten in Form der Annuität [101, 32].

$$K_0 = \sum \frac{(p_t - oc_t) \cdot Q}{(1+i)^t} \quad (9.3.2)$$

Die Annuität (A) errechnet sich aus dem Annuitätenfaktor (AF) multipliziert mit den Investitionskosten (Inv). Dazu muss zunächst der Annuitätenfaktor errechnet werden. Dieser verteilt die Investitionskosten gleichmäßig unter Einbeziehung der Zinsen auf die Nutzungsdauer und berechnet sich aus dem Diskontfaktor (σ), welcher sich wiederum aus dem Zinssatz (i) berechnet (Gleichung 9.3.3; 9.3.4).

$$\sigma = \frac{1}{1+i} \quad (9.3.3)$$

$$AF = \frac{1 - \sigma}{\sigma - \sigma^{n+1}} \quad (9.3.4)$$

Setzt man Diskontfaktor und Annuitätenfaktor in die Annuitätsberechnung ein, ergibt sich folgende Formel:

$$A = \frac{1 - (\frac{1}{1+i})}{(\frac{1}{1+i}) - (\frac{1}{1+i})^{n+1}} \cdot Inv \quad (9.3.5)$$

Anhand der Formeln 9.3.3, 9.3.4 und 9.3.5 kann nun die spezifische Investitionsrechnung durchgeführt werden. Die vollständigen Tabellen sind im Anhang unter Abbildung 11.0.4 bis 11.0.6 zu finden, Tabelle 9.3.2 fasst die jährlichen Zahlungen und den Barwert nach 20 Jahren zusammen.

Kalkulatorische Zinsen, auch Vergleichszinssatz genannt, beschreiben die Verzinsung von Eigen- und Fremdkapital. Sie berechnen sich durch die Multiplikation von kalkulatorischem Zinssatz mit dem gebundenen Kapital. [38] Laut Aussagen des BHKW-Herstellers MWM wird derzeit mit einem kalkulatorischen Zinssatz von 8 % gerechnet. Dieser Wert deckt sich mit den Annahmen der Fachliteratur [42, 9]. Für alle Kostenvergleichsrechnungen der Referenz-BHKW wurde von diesem Zinssatz ausgegangen. Gasmotoren werden nach Angabe der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe über 7 – 8 Jahre abgeschrieben [33]. Bloom-Energy garantiert eine zehnjährige Stromproduktion für ihre ausgelieferte Systeme [98] und auch CFCL bietet Wartungsverträge mit 10 Jahren Laufzeit an [68]. Deshalb werden die Gasmotor-BHKW in den nachfolgenden Rechnungen mit einer Abschreibungsdauer von 8 Jahren und der Bloom Energy Server wird mit 10 Jahren veranschlagt. Normiert man die Angaben aus 9.2.1 auf 600 kW elektrische Leistung und rechnet

die Betriebsstunden des Nordzucker-BHKW auf einen ganzjährigen Betrieb hoch, ergibt sich die in Tabelle 9.3.2 dargestellte Investitionsrechnung. Die Wirkungsgradunterschiede der Referenz-BHKW untereinander wurden nicht beachtet, es wurde mit einem durchschnittlichen Wirkungsgrad von 42,1 % gerechnet. Die Brennstoffkosten wurden von den BHKW-Betreibern mit 0,13 €/kWh angegeben und enthalten bereits Personalkosten sowie sonstige Direkt- und Betriebskosten. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass die Abwärme direkt in der Biogasanlage genutzt und nicht verkauft wird. Im Biogasmessprogramm wurde lediglich bei vier der untersuchten 61 Biogasanlagen die Abwärme verkauft [33].

Davon ausgehend, dass das eingesetzte Biogas einen Methananteil von 50 Vol.-% hat, erreicht das SOFC-Biogas-System der CUTEC im Betriebsmodus 4 (Cutec M4) einen Wirkungsgrad von 59 %, im Betriebsmodus 1 werden lediglich 48 % erreicht. Im Betriebsmodus 1 ist die chemische Energie, die dem Gesamtsystem zugeführt wird, bei < 70 Vol.-% Methananteil im Biogas, größer als im Betriebsmodus 4. Das bedeutet im Betriebsmodus 1 wird mehr Biogas dosiert. Daraus ergibt sich ein größerer Reformatgasvolumenstrom und ein kleineres FU der SOFC, woraus ein geringerer Wirkungsgrad resultiert. Ökonomisch sinnvoll ist nach der dynamischen Investitionsrechnung allein ein Betrieb mit hohem Wirkungsgrad. Um diesen zu erreichen, empfiehlt es sich gerade soviel Biogas zu dosieren, dass ein thermisch stabiler Betrieb und hohe FUs erreicht werden. Da der Wirkungsgrad des Bloom Energy Systems mit 51,6 % angegeben ist, generiert der Betriebsmodus 1 größere finanzielle Verluste und ist nicht konkurrenzfähig. Der zusätzliche Bedarf an Messtechnik erhöht zudem die Anschaffungs- und Betriebskosten. Nachfolgend wird deshalb nur der Betriebsmodus 4 auf die Wirtschaftlichkeit untersucht.

Einsatzstoffklasse I

Der Kapitalwert wird als positiv bewertet sofern er positiv oder gleich null ist. Betrachtet man den Barwert für die Vergütung beim Einsatz von Einsatzstoffklasse I, ist die Brennstoffzelle nicht rentabel. Beide Brennstoffzellensysteme erwirtschaften deutliche Verluste, trotz des höheren Wirkungsgrades des SOFC-Biogas-Systemes von 59 % ist der Barwert nach 20 Jahren negativ (Tabelle 9.3.2). Die BHKW hingegen erzielen ein positives Ergebnis.

Der Gewinn des Haase und Dreyer & Bosse BHKW liegt in der gleichen Größenordnung wie der Verlust des Bloom Energy Servers. Das CUTEC SOFC-Biogas-System erwirtschaftet aufgrund des deutlich höheren Wirkungsgrad innerhalb der betrachteten 20 Jahre 500.000 € mehr als der Bloom Energy Server, dennoch ist der Barwert negativ. Aufgrund der hohen Anschaffungskosten sind Brennstoffzellensysteme beim Einsatz von Biogas aus der Einsatzstoffklasse I unter den hier betrachteten Randbedingungen derzeit nicht rentabel. Der Wirkungsgradgewinn und der damit verbundene höhere Stromertrag reichen nicht aus, um die Mehrkosten zu kompensieren. Der thermodynamische Wirkungsgrad einer verlustfreien, idealen SOFC liegt beim Einsatz einer Reformatgasmischung bei 81 % (siehe Kapitel 2.3.2). Ein solches System müsste beim Einsatz von Biomasse der Einsatzstoffklasse 1 mindestens 60,4 % Wirkungsgrad erzielen, um einen positiven Barwert zu generieren. Um Gewinne in der Größenordnung der BHKW zu erwirtschaften, sind 69 % Wirkungsgrad notwendig. Derartige Wirkungsgraderhöhungen sind unrealistisch.

Einsatzstoffklasse II

Wird die Biogasanlage mit einem Einsatzstoff der Klasse II betrieben, werden auch die Brennstoffzellensysteme, durch die ca. 2 cent/kWh höheren Vergütungssätze, rentabel (Tabelle 9.3.2). Der Barwert des skalierten CUTEC-Systems bewegt sich dabei deutlich über dem des Bloom Energy Servers. Der Betrieb bei hohen Wirkungsgraden ermöglicht Gewinne in ähnlicher Größenordnung wie das Deutz-BHKW mit verringerten Betriebsstunden aufgrund von Ausfällen.

Einsatzstoffklasse III

Der Einsatz von Bioabfällen führt dazu, dass die Brennstoffzellensysteme nicht nur rentabel, sondern auch konkurrenzfähig zu Gasmotor-BHKW werden. Beide Brennstoffzellensysteme übertreffen das Deutz-BHKW im Barwert. Die anhand der Herstellerangaben des Haase- und Dreyer & Bosse-BHKW errechneten Gewinne sind dennoch höher als die der Brennstoffzellensysteme (Tabelle 9.3.2). Mit einem Wirkungsgrad von 59 % werden bereits 89 % des Gewinnes eines volllastbetriebenen BHKW erreicht.

	Haase	D & B	Deutz	Bloom Energy	Cutec M4
Annuität €/a	66.996	70.504	68.750	263.381	263.381
Barwert € ESK I	560.831	579.499	403.197	-586.314	-89.882
Barwert € ESK II	1.480.997	1.530.509	971.233	355.828	879.095
Barwert € ESK III	4.935.478	5.067.238	3.243.376	3.958.358	4.481.624

Tabelle 9.3.2: Dynamische Investitionsrechnung für Biogas aus Einsatzstoffen der Klasse I, II und III in 600 kW Biogas BHKW und Brennstoffzellensystemen

9.3.3 Diskussion

Derzeit existieren bis auf den Bloom Energy Server keine SOFC-Systeme in Leistungsklassen $> 1,5 kW_{el}$, die spezifischen Investitionskosten von $\approx 3000 \text{ €/kW}$ können demzufolge nicht mit denen anderer Hersteller verglichen werden. Kleine Systeme, wie das CFCL BlueGen-System, warten sogar mit deutlich höheren spezifischen Investitionskosten von $\approx 19000 \text{ €}$ [1] auf. Selbst mit Subventionen wie sie das Land NRW anbietet, fallen Investitionskosten von 4000 €/kW an.

Die dynamische Investitionsrechnung zeigt, dass SOFC-Brennstoffzellensysteme nur beim Einsatz von Substraten der Einsatzstoffklasse II und III überhaupt rentabel sind. Konkurrenzfähig zu BHKW-Gasmotoren werden sie jedoch nur bei Einsatzstoffen der Klasse III. Steigt der Vergütungssatz für den produzierten Strom, kann das SOFC-System durch den deutlich höheren Wirkungsgrad höhere Stromerlöse erzielen und somit den hohen Anschaffungspreis und höhere Stromgestehungskosten, aufgrund kostenintensiverer Wartung, kompensieren. Da Bioabfälle nicht zu den Standardeinsatzstoffen in Biogasanlagen zählen, entspricht diese Investitionsrechnung nicht den realen Gegebenheiten der Biogasbranche. Einsatzstoffe der Klasse I sind derzeit die am häufigsten eingesetzten Substrate. [33]

Die Absenkung der spezifischen Investitionskosten ist für eine Rentabilität der Brennstoffzellen unumgänglich. Da die SOFC-Stacks einen großen Anteil der Investitionskosten ausmachen und derzeit nicht großtechnisch produziert werden, sondern in kleinen Manufakturen mit hohem Personaleinsatz gefertigt werden, wird hier das größte Potenzial zur Kostensenkung gesehen.

9.3 Ökonomisches Potential der SOFC-Brennstoffzelle

Die aktuellen spezifischen Kosten von $\approx 3000 \text{ €/kW}_{el}$ müssen für das SOFC-Biogas-System auf $\approx 2250 \text{ €/kW}_{el}$ und für den Bloom Energy Server auf $\approx 1740 \text{ €/kW}_{el}$ sinken, damit Parität mit den BHKW beim Einsatz von Substraten der Stoffklasse I gegeben ist. Die spezifischen Investitionskosten der BHKW bewegen sich zwischen $642 - 675 \text{ €/kW}_{el}$, d.h. Brennstoffzellensysteme dürfen im Mittel die dreifachen spezifischen Investitionskosten aufweisen, wenn gleiche Barwerte nach 20 Jahren erreicht werden sollen. Hier zeigt sich das wahre Potenzial des Wirkungsgradgewinnes. Der Bloom Energy Server mit 51,6 % Wirkungsgrad erreicht bei spezifischen Kosten von 1740 €/kW_{el} einen ähnlichen Barwert wie die BHKW, der um 7,4% – Punkte höhere Wirkungsgrad des SOFC-Biogas-Systemes erlaubt bereits 500 €/kW_{el} Mehrkosten bei gleichem Barwert. Die Steigerung des Wirkungsgrades ist somit essentiell für eine Wirtschaftlichkeit.

	Bloom Energy	Cutec M4
Leistung kW	600	600
Anschaffungskosten €	1.044.000	1.350.000
Volllaststunden pro Jahr	8760	8760
spezifische Investitionskosten €/kWh	1740	2250
jährliche Kapitalkosten €	155.586,79	201.189,81
Barwert €	563.082	573.253

Tabelle 9.3.3: Dynamische Investitionsrechnung mit geringeren spezifischen Investitionskosten beim Einsatz von Biogas aus Biomassen der Einsatzstoffklasse I

Alternativ zur Kostensenkung der SOFC-Systeme wäre auch ein Technologiebonus, wie er im EEG 2004 bereits verankert war, denkbar, um die Wirtschaftlichkeit zu steigern. Subventionen von $2 - 3 \text{ ct/kWh}_{el}$ wären notwendig, um die Brennstoffzellensysteme bereits zum jetzigen Zeitpunkt konkurrenzfähig zu BHKW zu machen.

Betrachtet man die Vergütungsstruktur des EEG, zeigt sich, dass kleinere SOFC-Systeme aufgrund der höheren Vergütungssätze ein größeres wirtschaftliches Potenzial haben. Beim Einsatz eines einzelnen Bloom Energy Servers mit 200 kW_{el} ergibt sich bereits beim Einsatz von Substraten der Stoffklasse I ein positiver Barwert. Systeme wie der Bloom Energy Server sind somit mit der Vergütung nach dem EEG zum heutigen Zeitpunkt bereits rentabel.

EEG 2014

Zum 01.08.2014 tritt das EEG 2014 in Kraft. Die Novellierung führt zu massiven Einschnitten bei der Einspeisevergütung für Strom aus Biogas. Die Vergütung von Biomasse über die Einsatzstoffvergütungsklassen aus dem EEG 2012 wird ersatzlos gestrichen, die Anlagen erhalten nunmehr eine Grundvergütung die der Grundvergütung des EEG 2012 [76] (siehe Tabelle 9.3.1) entspricht. Damit werden nicht nur die Brennstoffzellensysteme unrentabel, auch die BHKW erwirtschaften Verluste. Die Stromgestehungskosten liegen für die betrachteten BHKW zwischen $0,1417$ bis $0,1425 \text{ €/kWh}$, die Grundvergütung hingegen liegt lediglich bei $0,1261$ bis $0,1309 \text{ €/kWh}$. Der Fachverband Biogas e.V. erwartet aufgrund dieser Entwicklung einen weitgehenden Ausbaustopp. [29]

10 Zusammenfassung und Ausblick

Trotz der Vielzahl an SOFC-Systemen und Systemkonzepten stellt die direkte Verstromung von Biogas in einem SOFC-System mit vorgeschalteter Kombination aus Trocken- und Dampfreformierung einen neuartigen Systementwurf dar. Untersucht wurde der direkte Einsatz von Biogas derzeit nur vom Fraunhofer IKTS in einem System mit einer Kombination aus POX und Trockenreformierung. [40] Bisher wurde Biogas für den Einsatz in SOFC-Systemen nach der Aufreinigung angereichert, um Erdgasqualität zu erreichen. (siehe Kapitel 3.2.3) Hier besteht Forschungsbedarf, um Biogas direkt in SOFC-Systemen einzusetzen und auf aufwendige Reinigungsverfahren zur Kohlendioxidabtrennung und die Aufkonzentration von Biogas zu verzichten. Ein SOFC-System, gekoppelt mit einer Trocken- und Dampfreformierung, ist für den direkten Einsatz von Biogas geradezu prädestiniert. Der Reformier kann das im Biogas ohnehin vorhandene Kohlendioxid als Reformierungsmittel nutzen. So wird der Wasserbedarf für die Reformierungsreaktionen gesenkt und das Kohlendioxid muss nicht aufwändig entfernt werden. Ziel dieser Arbeit war es ein 1kW -Biogas-SOFC-System auszulegen, aufzubauen und zu testen. Zeitgleich sollte eine Biogasfeinreinigung für das einzusetzende Biogas ausgelegt und getestet werden.

Dazu wurde zunächst die Biogasqualität an einer Biogasanlage der Nordzucker AG im Werk Uelzen untersucht. Dabei handelte es sich um Biogas aus Rübenwaschwasser (siehe Kapitel 5), welches während der Rübenkampagne von Oktober bis März anfiel. Es galt zu analysieren, welche Schadkomponenten im Biogas auftreten und wie hoch die Methangehalte im vorliegenden Biogas sind. Anhand dieser Daten konnten die Feinreinigung und der Reformier ausgelegt werden. Zusätzlich muss die Dynamik der Methankonzentrationsänderung bekannt sein, um Regelungsstrategien für das SOFC-Biogas-System entwickeln zu können.

Das Biogas wurde in drei aufeinander folgenden Kampagnen untersucht. Dazu wurden eine Online-Analytik an der Biogasanlage der Nordzucker AG installiert und diverse Probenahmen zur Schadkomponentenanalyse durchgeführt. Mögliche Schadkomponenten wurden anhand einer Literaturrecherche identifiziert und gezielt untersucht. Die Methankonzentration lag in den drei analysierten Rübenkampagnen zwischen 58 und 73 Vol.-% und bewegt sich im Mittel um 66 Vol.-%. Starke und plötzlich auftretende Schwankungen der Methankonzentration sind die Ausnahme, aber bedingt durch die Verschaltung des Hydrolysetanks mit dem Fermenter dennoch zu beobachten. Der nach der zweiten Messkampagne für das Biogas-SOFC-System festgelegte Auslegungspunkt, bezogen auf den Methanmittelwert von 66 Vol.-%, erwies sich während des Systembetriebes in der dritten Kampagne als reproduzierbar. Damit liefert die Biogasanlage der Nordzucker AG, Werk Uelzen ein sehr methanreiches Biogas, üblich sind Konzentrationen von ca. 50 Vol.-%.

Die Kohlendioxidkonzentration lag, alle drei Kampagnen zusammengefasst, zwischen 23 und 41 Vol.-%, sie beträgt im Mittel 32,3 Vol.-%. Der von der Nordzucker AG als konstant angenommene Restgasgehalt unterliegt deutlichen Schwankungen, es wurden Werte zwischen 0 – 14 Vol.-% bestimmt. Im Mittel ergibt sich ein Restgasgehalt von 3 Vol.-%, als Hauptkomponenten wurden Stickstoff und Sauerstoff identifiziert. (siehe Kapitel 5.2.3)

Die Untersuchungen auf Schadkomponenten zeigten, dass keine Siloxane, Chlor-, Fluor-

10 Zusammenfassung und Ausblick

und Ammoniumverbindungen vorhanden sind. Es wurden lediglich Methylmercaptan, Dimethylsulfid und H_2S als Schadkomponenten identifiziert.

Der Schwefelwasserstoff wurde mit Hilfe eines elektrochemischen Sensors online analysiert, die Mercaptanquantifizierung erfolgte offline im GC-PFPD. Die Schwefelwasserstoffkonzentration war in allen drei Kampagnen zu Beginn und zum Ende der Biogasproduktion deutlich erhöht, hier findet man Konzentrationen bis zu 4500 *ppmv*. Im Kampagnenverlauf liegen Werte zwischen 10 und 90 *ppmv* vor. (siehe Kapitel 5.2.5)

Die Feinreinigung zur Entfernung der Schwefelverbindungen wurde ausgelegt und im Labormaßstab mit Hilfe von Begasungsversuchen getestet. So konnten die Durchbruchzeit und die mögliche Beladung ermittelt werden. Die Kapazität der für die Feinreinigung ausgewählten Sulfidbildner lag bei 15 Gew.-%. Nach den Laborversuchen erfolgte ein Upscaling. Die Schwefelfalle für den Systembetrieb wurde so berechnet, dass eine Durchbruchzeit von 60 Tagen erreicht wird. Der Test der Schwefelfalle für den Systembetrieb fand an der Biogasanlage statt. Die erwartete Durchbruchzeit und Beladung wurden bestätigt. Für den Systembetrieb erfolgte dennoch eine redundante Auslegung, um das SOFC-Biogas-System auch bei Betriebsstörungen der Biogasanlage mit starken H_2S -Konzentrationsanstiegen zu schützen. Die Reingaskonzentration am Ausgang der ersten Schwefelfalle wurde kontinuierlich überwacht. (siehe Kapitel 5.3.3)

Die gewählte Biogasanlage stellte aufgrund des geringen Schadkomponentengehaltes wenig Anforderungen an die Feinreinigung. Soll ein SOFC-Biogas-System an einer anderen Biogasanlage betrieben werden, muss die Feinreinigung angepasst und wiederum getestet werden. Denkbar ist eine Feinreinigung, die alle an Biogasanlagen zu erwartenden Schadkomponenten abscheidet, so wäre das SOFC-Biogas-System universell einsetzbar.

Im SOFC-Biogas-System wurde ein ISM-Modul eingesetzt, welches aus zwei MK200-Stacks besteht. Da es keine Erfahrungen mit dem Betrieb eines solchen Stacks mit Biogasreformat gab, erfolgte eine detaillierte Versuchsreihe mit synthetischem Biogasreformat. Es sollten mögliche Wirkungsgrade, elektrische Leistungen und Stromausbeuten in Abhängigkeit von der Reformatgas-Zusammensetzung ermittelt, die Langzeitstabilität untersucht und festgestellt werden, ob eine Rußbildung stattfindet. Die Zusammensetzung des Reformates wurde seitens des ZBT simuliert und für die Stackversuche zur Verfügung gestellt. Untersucht wurden simulierte Reformatgaszusammensetzungen basierend auf 55, 65 und 80 Vol.-% Methananteil im Biogas. Die angestrebte elektrische Leistung von $\geq 500 \text{ W}$ bei 1100 *W* chemischer Energie am Eingang und 65 Vol.-% CH_4 im Biogas wurde bei einem O/C_{Ref} von 2 dargestellt. Da die Betriebsspannung mit 42 *V* sehr konservativ gewählt wurde, kann die elektrische Leistung durch Absenkung der Spannung erhöht werden. So können auch bei geringeren Methankonzentrationen als 65 Vol.-% im Biogas $\geq 500 \text{ W}$ elektrische Leistung pro Stack erreicht werden. Durch Absenkung der Stackspannung und damit einhergehender Anhebung des FU kann auch bei niedrigeren Methankonzentrationen die angestrebte elektrische Leistung von 1 kW_{el} erreicht werden. Bei SOFC-Stacks gibt es generell zwei optimale Betriebspunkte, zum einen den Betrieb mit maximaler elektrischer Leistung und zum anderen den Betrieb mit dem maximalen Wirkungsgrad. Beide Extrema wurden unter Einhaltung der Betriebsgrenzen des MK200 analysiert.

Der 1400 Stunden Langzeitbetrieb des MK200-Stack bei 20 *A*, Leistungen von 460 bis 464 *W* und bei einem FU von 0,55 bis 0,57, ergab keine messbare Degradation. Eine Rußbildung konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Um wirkliche Degradationsabschätzungen vornehmen zu können, müssten weitere Untersuchungen und Langzeitversuche erfolgen.

Zusätzlich zum Reformatgasbetrieb wurde der direkte Einsatz von Methan, Wasser und

Kohlendioxid in der SOFC untersucht. Der Betrieb des MK200 mit interner Reformierung ist nur in der Ofenumgebung stabil möglich, dabei konnten 511 W elektrische Leistung erzielt werden. Um SOFC-Stacks direkt mit Biogas zu beaufschlagen und in einer Hot-box zu betreiben benötigt man Stacks mit höheren Leistungsdichten. Andere Zellkonzepte, wie mikrotubulare Zellen, bieten hier interessante Möglichkeiten. Systeme die mit interner Reformierung arbeiten wären apparativ weniger aufwändig und könnten somit deutlich kompakter gestaltet werden. (siehe Kapitel 6.1.2) Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich ein Stackkonzept untersucht. Der Einsatz anderer Zellkonzepte und Stacks zur Reduzierung der Systemkomponenten, bei gleichzeitiger Erhöhung der Leistungsausbeute und des Wirkungsgrades, können und müssen weitere Schritte in der Entwicklung von Biogas-SOFC-Systemen sein.

Nach den erfolgreichen Stacktests erfolgte die Planung und der Aufbau des Biogas-SOFC-Systems. Ein Sicherheitskonzept und eine Anfahrstrategie wurden entwickelt und das System mit reinem Steam-Reforming in Betrieb genommen. Der Anfahrbetrieb wurde hier mit einer Stickstoffspülung realisiert, an dieser Stelle besteht weiterer Forschungsbedarf, wie ein solches System stackschonend ohne Inertgas in Betrieb genommen werden kann. Optimierungsbedarf besteht außerdem bei der Steuerung des Biogas-SOFC-Systems. Der Anfahr- und Abfahrbetrieb erfolgte hier nur zum Teil automatisiert, sinnvoll wäre eine automatische Anfahr- und Abfahrregelung welche autark, ohne den Eingriff des Anlagenbedieners, erfolgt.

Um die Frage zu beantworten, welche Auswirkungen variierende Biogaszusammensetzungen auf den Betrieb des Biogas-SOFC-Systems haben, fanden Untersuchungen mit 55, 67 und 80 Vol.-% statt. Die Systemleistung und der Wirkungsgrad des Biogas-SOFC-Systems steigen bei gleicher chemischer Eingangsleistung mit zunehmender Methankonzentration an, ab 80 Vol.-% Methan kann keine Leistungs- und Wirkungsgradsteigerung mehr erreicht werden. Des Weiteren wurden variierende Eingangsvolumenströme und der Einfluss der dosierten Wassermenge analysiert. Mit steigender chemischer Eingangsleistung und gleicher Methankonzentration steigt auch die elektrische Leistung, dies führt zu einem nahezu konstanten Systemwirkungsgrad. Höhere Methankonzentrationen liefern, bei annähernd gleicher chemischer Eingangsleistung, deutlich höhere Leistungen und Systemwirkungsgrade. Diese Untersuchungen wurden an der Biogasanlage der Nordzucker AG, Werk Uelzen wiederholt und bestätigt. Im Systembetrieb zeigte sich immer wieder, dass bei hohen Methangehalten die Nachbrennkammer schnell überhitzt und bei niedrigen Methangehalten durch die fehlende thermische Integration der Kathodenabluft nicht ausreichend Wärme für den Reformier bereitgestellt werden konnte. Hier müssten weitere Untersuchungen mit einer neu dimensionierten Nachbrennkammer, welcher die Kathodenabluft direkt zugeführt wird, erfolgen, um die thermische Stabilität des Biogas-SOFC-Systems bei Methangehalten unter 50 Vol.-% und über 80 Vol.-% langfristig beurteilen zu können.

Zur Beantwortung der Frage nach dem stabilen Betrieb allein durch die Regelung der elektrischen Leistung und des Wasservolumenstromes, wurden vier Regelstrategien entwickelt und untersucht. Mit allen vier analysierten Regelstrategien lässt sich das System stabil betreiben. Regelt man nur den Strom und lässt die Biogas- und Wasserdosierung konstant, ergeben sich deutliche Leistungsschwankungen von 816 bis 1005 W, allerdings bei sehr hohen Wirkungsgraden von 52,5 bis 55,5 %. Wird das Biogas-SOFC-System auf eine konstante chemische Eingangsleistung geregelt, ergibt sich eine höhere elektrische Leistung von 931 bis 1034 W bei etwas geringeren Wirkungsgraden von 48,2 bis 53,7 %. (siehe Kapitel 8) Die Frage nach der optimalen Regelstrategie erfordert weitergehende Analysen, welche auch betriebswirtschaftliche Betrachtungen mit einbeziehen müssen. Mit Einsatz des EEG 2014 sind solche Systeme derzeit nicht rentabel. Sinkende Preise für SOFC-Stacks und BoP-

10 Zusammenfassung und Ausblick

Komponenten, sowie gezielte Förderungen für SOFC-Systeme sind nötig, um Rentabilität zu ermöglichen. (siehe Kapitel 9.3)

Abschließend bleibt festzustellen, dass der direkte Einsatz von Biogas in einem SOFC-System mit kombinierter Trocken- und Dampfreformierung eine gute Alternative zum Einsatz von Biogas mit Erdgasqualität darstellt. Ein solches System lässt sich stabil mit variierenden Methankonzentrationen betreiben und liefert eine hohe elektrische Leistung bei hohem Wirkungsgrad. Alle eingangs gestellten Fragen wurden beantwortet und das System wurde abschließend für 500 Stunden, ohne erkennbare Degradation mit 55 Vol.-% Methananteil bei 960 bis 1006 W elektrischer Leistung und einem Wirkungsgrad zwischen 50 und 52 % betrieben. Eine hohe thermische Integration aller Komponenten und die robuste Auslegung der Reformier-Brenner-Einheit sind für ein solches System essentiell und müssen beim vorliegenden System optimiert werden. Das hier entwickelte Biogas-SOFC-System wurde im Baukastensystem aus zwei Modulen, zum einen die Reformier-Brenner-Einheit und zum anderen das ISM, gestaltet. Es gilt beide Module in einem Hotbox-Konzept zu vereinen und zudem die Kathodenabluft zusammen mit der Nachbrennerabluft für die Aufheizung der Kathodenzuluft zu nutzen. Für den angestrebten Funktionsnachweis war das Baukastensystem ideal, so konnten jederzeit Änderungen am System vorgenommen werden.

11 Literaturverzeichnis

- [1] (2013): *Ceramic Fuel Cells: Blue Gen.* URL <http://www.bhkw-infothek.de/bhkw-anbieter-und-hersteller/nano-bhkw-übersicht/cfcl-bluegen/>.
- [2] (2013): *Convion Fuel Cell Systems.* URL <http://www.convion.fi/company.html>.
- [3] (2013): *Fukuoka Japan - Wasserstoffenergie und Brennstoffzellen.* URL <http://www.fukuoka.eu/wasserstoff-energie>.
- [4] ALDAROUKH, M., VASHOOK, V., ULLMANN, H., TIETZ, F. & RAJ, I. A. (2003): *Oxides of the AMO₃ and A₂MO₄-type: Structural stability, electrical conductivity and thermal expansion.* In: *Solid State Ionics*, **158**: 141–150.
- [5] ALLELEIN, H.-J., BOLLIN, E., OEHLER, H., SCHELLING, U. & SCHWARZ, H. (2012): *Energietechnik - Systeme zur Energieumwandlung*, Bd. 6. Springer Vieweg.
- [6] ASTRÖM, K. (2011): *Status of the Solid Oxide Fuel Cell System Development at Wärtsilä.* IPHE Workshop.
- [7] ATKINS, P. W. (1990): *Physikalische Chemie*, Bd. 1. Auflage, korrigierter Nachdruck. VCH.
- [8] BASU, S. (2007): *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology.* Springer.
- [9] BECKER, P. D. H. P. (2008): *Investition und Finanzierung - Grundlagen der betrieblichen Finanzwirtschaft.* Gabler Verlag.
- [10] BEHLING, N. (2012): *Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs.* Elsevier. URL <http://books.google.de/books?id=V4CF1ji4Z2gC>.
- [11] BLUM, L., BUCHKREMER, H. P., GROSS, S. M., DE HAART, B., QUADDAKERS, W. J., REISGEN, U., STEINBERGER-WILCKENS, R., STEINBRECH, R. W. & TIETZ, F. (2005): *Overview of the Development of Solid Oxide Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich.* In: *SOFC IX*, Bd. 1, 39–47.
- [12] BLUM, L., MEULENBERG, W. A., NABIELEK, H. & STEINBERGER-WILCKENS, R. (2005): *Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark.* In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**, 6: 482–492.
- [13] BUCHKREMER, H. P. (2006): *Planare SOFC-Konzepte.* In: *Werkstofffragen der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC).* DGM - Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Forschungszentrum Jülich.
- [14] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, L. U. V. (2012): *Das Erneuerbare-Energien-Gesetz.* <http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Broschueren/EEG-Novelle.pdf>.
- [15] CALLUX (): *Callux - Praxistest Brennstoffzelle fürs Eigenheim.*
- [16] CARTER, D. & WING, J. (2013): *The Fuel Cell Industry Review 2013.* <http://www.fuelcelltoday.com/>.
- [17] CFCL (2013): *NRW Landesförderung beschleunigt Markteinführung von BlueGen.* URL <http://www.ceramicfuelcells.de/de/news/news-details/news/News/detail/nrw-landesfoerderung-beschleunigt-markteinfuehrung-von-bluegen/>.

11 Literaturverzeichnis

- [18] CIRKEL, H.-J. (2003): *SOFC Kraftwerke für die dezentrale Energieversorgung*. Techn. Ber., VDE.
- [19] DACHS, G. & ZACH, C. (2008): *Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz - ein Praxisvergleich*. Solarenergieförderverein Bayern e.V.
- [20] DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ, B. (1998): *Bioabfallverordnung*. URL <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bioabfv/gesamt.pdf>.
- [21] DEUTZ (2005): *Technische Daten 50 Hz 244767 Nordzucker Uelzen*.
- [22] DICHTL, N. & GESCHWIND, S. (2001): *Technische Voraussetzungen zur Einspeisung von Biogas in das Gasnetz*. In: *10. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V.*
- [23] DICKS, A., DA COSTA, J. D., SIMPSON, A. & MCLELLAN, B. (2004): *Fuel cells, hydrogen and energy supply in Australia*. 131.
- [24] DIETRICH, R.-U., IMMISCH, C., KÜSTER, T., LEITNER, R., LINDERMEIR, A., OBERLAND, A., SPIEKER, C., SPITTA, C. & STENGER, S. (2013): *Abschlussbericht "Weiterentwicklung des Konzeptes der partiellen Anodenabgas-Rückführung (AAGR) für propanbetriebene SOFC-Brennstoffzellensysteme"*.
- [25] DIETRICH, R.-U., IMMISCH, C., KÜSTER, T., LEITNER, R., LINDERMEIR, A., OBERLAND, A., SPIEKER, C., SPITTA, C. & STENGER, S. (2013): *SOFC System Using a Hot Gas Ejector for Offgas Recycling for High Efficient Power Generation from Propane*. In: *13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII)*. The Electrochemical Society.
- [26] DOMAS, W. (2007): *SOFC - Brennstoffzellenprojekt e/cell Abschlussbericht*. Techn. Ber., Stadtwerke Hannover AG, E.ON Energie AG München.
- [27] EDEL, M., BLUME, A., REINHOLZ, T. & VÖLLER, K. (2014): *Branchenbarometer Biomethan*. Techn. Ber., Deutsche Energie Agentur GmbH (dena).
- [28] EFFENBERGER, M. (2011): *Marktübersicht BHKW*. URL http://www.biogas-forum-bayern.de/publikationen/Marktubersicht_BHKW.pdf.
- [29] EHRHARDT, G. (2014): *Bewertung der Beschlussfassung zum EEG 2014 der Bundesregierung*. www.biogas.org.
- [30] ENIN, M. (2010): *Auslegung einer Schwefelfalle zur Reinigung von Biogas, welches in Hochtemperaturbrennstoffzellen verstromt wird*. Diplomarbeit, FH Nordhausen.
- [31] ERDMANN, G. (2009): URL http://www.tu-berlin.de/fileadmin/f12/Downloads/koop/publikationen/09_02_br4_erdmann.pdf.
- [32] ERDMANN, G. & P.ZWEIFEL (2008): *Energieökonomik: Theorie und Anwendung*. Springer.
- [33] FNR, H. H. (2013): *Basisdaten Bioenergie Deutschland*. Techn. Ber., FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., <http://mediathek.fnr.de/basisdaten-bioenergie.html>.
- [34] FÜR SPARSAMEN UND UMWELTFREUNDLICHEN ENERGIEVERBRAUCH E.V., A. (): *BHKW-Fibel*.
- [35] FÜR SPARSAMEN UND UMWELTFREUNDLICHEN ENERGIEVERBRAUCH E.V., A. (2011): *BHKW-Kenndaten 2011*. <http://asue.de/cms/upload/broschueren/2011/bhkw-kenndaten/asue-bhkw-kenndaten-0311.pdf>.
- [36] GMBH, S. (2008): *Staxera SOFC-stack MK200, Product Data Sheet*.
- [37] GROSS, B., ZIPP, A., GUSS, H., BRAND, M. & LEPRICH, U. (2012): *Analyse und*

- Bewertung von Instrumenten zur Markteinführung stationärer Brennstoffzellensystem.* Techn. Ber., izes - Institut für ZukunftsEnergieSysteme.
- [38] HABERSTOCK, L. (2002): *Kostenrechnung I.* Erich Schmidt Verlag.
- [39] HASSE, B. (): *Methanol zu Wasserstoff.* URL http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/26/eam/katalyse/mth/mth.vlu/Page/vsc/de/ch/26/eam/katalyse/mth/methanol2hydrogen_07.vscml.html.
- [40] HEDDRICH, M. P. (2012): *Thermodynamische Analyse von SOFC-Systemkonzepten und experimentelle Validierung.* Dissertation, Fraunhofer IKTS.
- [41] HEINZEL, A., KALK, T., KVASNICKA, A., ROES, J., STEFFEN, M. & WITZANY, R. (2008): *Gasprozesstechnik für Brennstoffzellen - Entschwefelung und andere Kernfragen.* VDI-Gesellschaft Energietechnik.
- [42] HEINZEL, A., MAHLENDORF, F. & ROES, J. (2006): *Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung.* C. F. Müller Verlag, Heidelberg.
- [43] HEXIS (): *Hexis Exzellente Brennstoffzellen-Technik.*
- [44] HOLTAPPELS, P., VINKE, I. C., DE HAART, L. G. J. & STIMMING, U. (1999): *Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel Zirconia Cermet Electrodes.* In: Journal of The Electrochemical Society, **146**: 2976–2982.
- [45] HORNBACHER, D., HUTTER, G. & MOOR, D. (2005): *Biogas-Netzeinspeisung.* Energiesysteme der Zukunft. Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie.
- [46] HUANG, K., WAN, J.-H. & GOODENOUGH, J. B. (2001): *Increasing Power Density of LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cells Using New Anode Materials.* In: Journal of The Electrochemical Society, **148**, 7: A788–A794.
- [47] HUBER, S. & MAIR, K. (2000): *Energetische Nutzung von Biogas aus der Landwirtschaft - Untersuchung der Biogaszusammensetzung bei Anlagen aus der Landwirtschaft.* Techn. Ber., Bayrisches Landesamt für Umweltschutz.
- [48] INDUSTRIES, M. H. (2013): *Development Status of SOFC.* URL http://www.mhi.co.jp/en/technology/business/power/sofc/development_situation.html.
- [49] KABS, H. (2002): *Advanced SOFC Technology and its Realisation at Siemens Westinghouse.* In: D. STÖVER, M. B. [Hrsg.]: *Materials and Processes for Advanced Technology: Materials for Energy Systems*, Bd. 33, 91–101. Forschungszentrum Jülich.
- [50] KALTSCHMIDT, M. & HARTMANN, H. (2009): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren.* 2. auflage Aufl. Springer.
- [51] KAWADA, T. & SINGHAL, S. [Hrsg.] (2013): *Current Status of National SOFC Projects in Japan.* ECS - The Electrochemical Society.
- [52] KAWADA, T. & SINGHAL, S. [Hrsg.] (2013): *Hexis SOFC System Galileo 1000 N - Lab and Field Test Experiences.* ECS - The Electrochemical Society.
- [53] KAWADA, T. & SINGHAL, S. [Hrsg.] (2013): *Microtubular Solid Oxide Fuel Cells (mSOFC).* ECS - The Electrochemical Society.
- [54] KAWAKAMI, A., MATSUOKA, S., WATANABE, N., SAITO, T. & UENO, A. (2007): *Development of two types of tubular SOFCs at TOTO.*
- [55] KERZENMACHER, S., DUCREE, J., ZENGERLE, R. & STETTEN, F. (2008): *An abiotically catalyzed glucose fuel cell for powering medical implants: Reconstructed manufacturing protocol and analysis of performance.* In: Journal of Power Sources, **182**, 1: 66–75.

- [56] K.FUJINAGA, H.ITO & K.SOMA (2011): *Development Status of SOFC at TOTO*.
- [57] KLEIBER, M. & JOH, R. (2006): *VDI Wärmeatlas*, Bd. 10. VDI.
- [58] KOBAYASHI, Y. (): *Extremely High-efficiency Thermal Power System-Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Triple Combined-cycle System*.
- [59] KUHN, B. (2010): *Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle*. Forschungszentrum Jülich.
- [60] KURZWEIL, P. (2012): *Brennstoffzellentechnik*, Bd. 2. Springer Vieweg.
- [61] LINDERMEIR, A. (2013): *Vorlesung Brennstoffzellen II*.
- [62] LINDERMEIR, A., SPITTA, C., CARLOWITZ, O. & HEINZEL, A. (2008): *Forschungsantrag - Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle*.
- [63] NORDZUCKER (): *Zuckergewinnung*. URL <http://www.nordzucker.de/verbraucher/ueber-zucker/zuckergewinnung-schritt-fuer-schritt.html>.
- [64] OELZE, J. (2006): *Untersuchungen an Adsorbentien zur Entfernung schwefelhaltiger Komponenten in Flüssiggas mittels GC/MS und anderen Methoden*. Diplomarbeit, TU-Clausthal.
- [65] O'HAYRE, R., COLELLA, W., CHA, S.-W. & PRINZ, F. B. (2009): *Fuel Cell Fundamentals*. 2. auflage Aufl. Wiley.
- [66] OHL, S. (2011): *Ermittlung der Biogas- und Methanausbeute ausgewählter Nawaro*. Dissertation, Universität Kiel.
- [67] ORSELLO, G. (2008): *Siemens SOFC Generators Operational Experience*. In: *VDI-Berichte 2036*, 165–171. VDI, VDI-Gesellschaft Energietechnik.
- [68] PAYNE, R. J., LOVE, J. & KAH, M. (2011): *CFCL's BlueGen Product*. In: *ECS - electrochemical science and technology*, **35**, 1: 81–85.
- [69] PHAIL, S. J. M., LETO, L. & BOIGUES-MUNOZ, C. (2013): *The Yellow Pages of SOFC Technology - International Status of SOFC deployment 2012 - 2013*. ENEA - Italian National Agency for new Technologies, Energy and Sustainable Economic.
- [70] RAMESOHL, S. (2005): *Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse, Band 3: Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland*. Techn. Ber., Fraunhofer UM-SICHT.
- [71] RELLER, A., BRAUNGART, M., J.SOTH & VON UEXKÜLL, O. (2000): *Silicone - eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte(n)*, Bd. 9.
- [72] ROHSTOFFE, F. N. (2011): *Vielfältige Nutzungsmöglichkeiten von Biogas*. URL <http://biogas.fnr.de/biogas-nutzung/biogasnutzung/>.
- [73] RÖMPP, H. (2002): *Römpp Chemie Lexikon*. Thieme Verlag.
- [74] S, S., BRODY & CHANEY, J. E. (1966): *Flame Photometric Detector. The Application of a Specific Detector for Phosphorus and for Sulfur Compounds - Sensitive to Subnanogram Quantities*. In: *Journal of Gas Chromatography*, **4**, 2: 42–46.
- [75] SASAKI, K., SUSUKI, K., IYOSHI, A., UCHIMURA, M., N.IMAMURA, KUSABA, H., TERAOKA, Y., FUCHINO, H., TSUJIMOTO, K., UCHIDA, Y. & JINGO, N. (2006): *H₂S Poisoning of Solid Oxide Fuel Cells*. In: *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, 11: A2023–A2029.

- [76] SCHEFTELOWITZ, M. (2014): *Vorhaben Iia Stromerzeugung aus Biomasse*. Techn. Ber., Deutsches Biomasseforschungszentrum im Auftrag des Bundesministerium für Wirtschaft und Energie.
- [77] SCHIWECK, H. (1984): *Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie; Band 24, Zucker, Rüben- und Rohr-*. Wiley.
- [78] SCHNEIDER, R. (2007): *Biologische Entschwefelung von Biogas*. Dissertation, Universität München.
- [79] SCHNELL, H.-J. (2003): *Störstoffe im Biogas*. URL http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_83index.htm.
- [80] SHELOW, D. M. & STIDSEN, G. (2001): *Analysis of Low-Level (1-20ppb) Reactive Sulfurs in Air Samples*. URL http://www.tawadascientific.com/files/restek_files/pres-2001-1870.pdf.
- [81] SIEMENS (2005): *Ultramat 6 und Oxymat 6 - Analytoren für IR-absorbierende Gase und Sauerstoff*. URL http://cache.automation.siemens.com/dnl/TM2Mjg3MQAA_7600636_HB/GHB-Ultraoxymat6-A07-II-de.pdf.
- [82] SIEMENS (2009): *Ultramat 23 - Gas analyzer for IR-absorbing gases and oxygen*. URL http://cache.automation.siemens.com/dnl/zU/zUxMjUwOQAA_7600621_HB/IN_ULTRAMAT23_BA_en_C79000-B5276-C216-03-20090909.pdf.
- [83] SINGHAL, S. & KENDALL, K. (2003): *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*. Electronics & Electrical. Elsevier. URL <http://books.google.de/books?id=LjSBsqGdxvsC>.
- [84] SKARMOUTSOS, D., TIETZ, F. & NIKOLOPOULOS, P. (2002): *Structure ± Property Relationships of Ni/YSZ and Ni/(YSZ+TiO₂) Cermets*. In: Fuel Cells, **1**, 3-4.
- [85] SPIEKER, C., SPITTA, C., DIETRICH, R.-U., LINDERMEIR, A. & OELZE, J. (2012): *Abschlussbericht "Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle"* IGF Forschungsvorhaben 16126N.
- [86] SPIEKER, C., SPITTA, C., HEINZEL, A., R.-U-DIETRICH, LINDERMEIR, A. & OELZE, J. (2012): *Kombinierte Reformierung von Biogas zur Synthesegas-Erzeugung und Verstromung mittels SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle*. Techn. Ber., AiF-Brennstoffzellenallianz.
- [87] SPIEKER, C., SPITTA, C., STEFFEN, M. & HEINZEL, A. (2011): *Combined Dry and steam Reforming of Biogas for Generation of H₂ and CO Rich Fuel Gas for SOFC*. Luzern, Schweiz.
- [88] SPITTA, C. (2013): *Reformer für KWK-Anlagen - Anforderungen und Lösungen*. Innovationsforum HySmart.
- [89] SRINIVASAN, S. (2006): *Fuel Cells from Fundamentals to Applications*. Springer.
- [90] STANNARD, J. H. (2004): *Poised for growth at Fuel Cell Technologies*. In: Fuel Cells Bulletin, 11-14.
- [91] STROHBACH, T. (2012): *PMA Bericht Biogas-ISM*. Techn. Ber., Sunfire GmbH.
- [92] SUMI, H., YAMAGUCHI, T., HAMAMOTO, K., SUZUKI, T. & FUJISHIRO, Y. (2013): *Development of Microtubular SOFCs for Portable Power Sources*. ECS - The Electrochemical Society.
- [93] TSUKUDA, H., NOTOMI, A. & HISATOME, N. (2000): *Application of Plasma Spraying to Tubular-Type Solid Oxide Fuel Cells Production*. In: JTTEE, **5**.

11 Literaturverzeichnis

- [94] URBAN, W., LOHMANN, H. & GIROD, K. (2009): *Abschlussbericht BMBF-Verbundprojekt Biogaseinspeisung - Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz*, Bd. Band 4. Fraunhofer UMSICHT.
- [95] VAN HERLE, J., MARECHAL, F., S.LEUENBERGER, MEMBREZ, Y., O.BUCHELI & FAVRAT, D. (2004): *Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas*. In: *Journal of Power Sources*, **131**: 127–141.
- [96] VDI (2008): *Brennstoffzelle - Anwendung und Märkte*. In: *Brennstoffzelle*, 37–197. VDI - Gesellschaft Energietechnik.
- [97] VIELSTICH, W. (2003): *Fuel Cell Technology Handbook*, Bd. 3. Wiley.
- [98] WACHSMANN, E., MARLOWE, C. & LEE, K. (2011): *Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy*. In: *Energy & Environmental Science*, **5**: 5498–5509.
- [99] WATTER, H. (2009): *Nachhaltige Energiesystem - Grundlagen, Systemtechnik und Anwendungsbeispiele aus der Praxis*. 1. auflage Aufl. Vieweg Teubner.
- [100] WEBER, A. (2002): *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. Dissertation, Universität Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC Universität Fridericiana Karlsruhe.
- [101] WIECH, H. G. (2013): *Ökonomisches Potential einer SOFC- Brennstoffzelle für den Einsatz in einem Biogas- BHKW*. Seminararbeit, TU-Clausthal.
- [102] WILLIAMS, M. (2001): In: SINGHAL, S. & YOKOKAWA, H. [Hrsg.]: *Solid Oxide Fuel Cells VII (Sofc VII): Proceedings of the Seventh International Symposium*, Bd. 7, 3. Electrochemical society, Incorporated.
- [103] WINKLER, W. (2002): *Brennstoffzellenanlagen und -systeme*. Engineering online library. Springer. URL <http://books.google.de/books?id=MJHpTI8Bf1YC>.
- [104] WITT, J., THRÄN, D., RENSBERG, N., HENNIG, C., NAUMANN, K., BILLIG, E., SAUTER, P., DANIEL-GROMKE, J., KRAUTZ, A., WEISER, C., REINHOLD, G. & GRAF, T. (2012): *Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare- Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse*. Techn. Ber. 12, DBFZ - Deutsches Biomasseforschungszentrum.
- [105] ZWECK, A. (2010): *Studie zur Entwicklung eines Markteinführungsprogramms für Brennstoffzellen in Speziellen Märkten*. Techn. Ber., Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

8YSZ	mit 8 Molprozent Yttriumoxid dotiertes Zirkonoxid
AFC	alkaline fuel cell, engl. für Alkalibrennstoffzelle
AG	Aktiengesellschaft
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
ASC	anode supported cell
ASR	area specific resistance
BGA	Biogasanlage
BHKW ...	Blockheizkraftwerk
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
CERMET .	ceramic metal, Verbundwerkstoff aus keramischem Werkstoff in einer metallischen Matrix
CPOX	katalytische partielle Oxidation
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CSZ	calcia-stabilized zirconia, engl. für calciumstabilisiertes Zirkonoxid
CUTEC ...	Clausthaler Umwelttechnik Institut
DMFC	direct methanol fuel cell, engl. für Direktmethanolbrennstoffzelle
EMK	Elektromotorische Kraft
ESC	electrolyt supported cell
ESSK	Einsatzstoffklasse
FNR	Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe
FU	fuel utilisation, engl. für Brennstoffnutzungsgrad
GC	Gaschromatograph
ggfs	gegebenenfalls
GHSV	gas hourly space velocity, engl. für Raumgeschwindigkeit [1/h]
HPD	high power density
IC	Ionenchromatographie
ISE	Ionenselektive Elektrode

11 Literaturverzeichnis

ISM	integrated stack module
k.A.	keine Angabe
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
KWKK ...	Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung
LFU	Bayrisches Landesamt für Umweltschutz
LSCF	Lanthan-Stromtium-Cobalt-Ferrit
LSGM	Lanthan-Strontium-Gallium-Magnesiumoxid
LSM	strontiumdotiertes Lanthanmanganat, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $x = 0,1 \dots 0,16$
MCFC	molten carbonate fuel cell, engl. für Schmelzkarbonatbrennstoffzelle
MEA	membrane electrode assembly, engl. für Elektrode-Membran-Einheit
MFC	mass flow controller, engl. für Massendurchflußregler
MHI	Mitsubishi Heavy Industries
MS	Massenspektrometer
NI	National Instruments
NWG	Nachweisgrenze
OCV	open circum voltage
PAFC	phosphoric acid fuel cell, engl. für Phosphorsäurebrennstoffzelle
PEFC	polymer electrolyte fuel cell, engl. für Polymerelektrolytbrennstoffzelle
PFPD	Pulsed Flame Photometric Detector
POX	partielle Oxidation
RI	Rohrleitungs- und Instrumenten-
S/C	steam to carbon, engl. für Wasserdampf zu Kohlenstoffverhältnis
SGS	Société Générale de Surveillance
SOFC	solid oxide fuel cell, engl. für Festoxidbrennstoffzelle
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
USV	unterbrechungsfreie Stromversorgung
VE	vollentsalzt
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
YSZ	Yttriumoxid dotiertes Zirkonoxid
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellentechnik

Griechische Symbole

Δ Differenz
 η Wirkungsgrad [%]

Indizes

0 Standardbedingungen
ad adsorbiert
chem chemisch
el elektrisch
FC fuel cell, engl. für Brennstoffzelle
H Heizwert, Enthalpie
I Strom
o oberer
p praktisch
rev reversibel
th theoretisch
U Spannung
u unterer
V Verdampfungs-

Lateinische Symbole

E Elektrodenpotenzial [V]
F Faradaykonstante (96485,3365 C/mol)
G freie Enthalpie [J/mol]
H Enthalpie [J/mol]
p Druck [Pa]
Q Wärme [W]
R universelle Gaskonstante [J/K * mol]
S Entropie [J/mol * K]
T Temperatur [K]
 t_R Retentionszeit [min]
U Spannung [V]
W Arbeit [J]
z Ladungszahl

11 *Literaturverzeichnis*

Abbildungsverzeichnis

2.2.1 Mechanismus der elektrochemischen Reaktion von Wasserstoff an der Dreiphasengrenze [44]	5
2.4.1 Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der Dampfreformierung nach Gleichung 2.4.4 bei $S/C=2$ und Temperaturen zwischen $20 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	12
2.4.2 Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der Trockenreformierung nach Gleichung 2.4.5 bei Temperaturen zwischen $20 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	12
2.4.3 Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der kombinierten Trocken- und Dampfreformierung bei $S/C=1$	13
2.4.4 Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der partiellen Oxidation von Methan mit Luft	14
3.1.1 Stackbündel, Siemens Westinghouse[49]	20
3.1.2 HPD (High Power Densitiy) Zelle, Siemens Westinghouse [97]	20
3.1.3 Tubulare Zellen, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.[48]	21
3.1.4 Tubulare Zelle, TOTO Japan [54]	22
3.1.5 planares Zelldesign, Quelle: [100]	23
3.1.6 monolithisches Zelldesign, Quelle: [60]	24
3.1.7 zylindrische, planare Zelle; Hexis [43]	24
3.1.8 zylindrische, keramische Zelle; CFCL[23]	25
5.0.1 Anaerober Abbau organischer Substrate zu Biogas, Quelle: [50]	33
5.0.2 Methangehalte und Biogasertrag verschiedener Biogassubstrate, Quelle:[33]	34
5.1.1 Absetzteiche Rübenwaschwasser Nordzucker AG, Werk Uelzen, Quelle: Nordzucker AG	35
5.1.2 Biogasanlage Nordzucker AG, Werk Uelzen, Quelle: Nordzucker AG	36
5.2.1 RI-Fließbild der modifizierten Biogasanalytik mit installierter Schwefelfalle	37
5.2.2 Druckeinfluss auf den Methan- und Kohlendioxidmesswert der ExTox Online-Analytik	39
5.2.3 Biogaszusammensetzung Nordzucker AG, Werk Uelzen, Kampagne 2010/2011	41
5.2.4 Exemplarische Konzentrationsverläufe für Methan Kampagne 2010/2011	42
5.2.5 Exemplarische Konzentrationsverläufe für Kohlendioxid Kampagne 2010/2011	42
5.2.6 Vergleich der Kohlendioxidkonzentration CUTEK Messung mit Nordzuckerdaten	43
5.2.7 $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ -Verhältnis	44
5.2.8 Biogaszusammensetzung der Nordzucker AG, Werk Uelzen, Kampagne 2011/2012	45
5.3.1 Versuchsaufbau für den Test der Schwefelfalle	52
5.3.2 Durchbruchzeiten der Schwefelfalle bei $\text{GHSV}=1000$, Begasung mit 435 ppmv und 2100 ppmv H_2S	53
5.3.3 Schwefelfalle für den Einsatz an der Biogasanlage der Nordzucker AG und im Betrieb des SOFC-Biogas-Systems	53

5.3.4 H ₂ S-Konzentration im Roh- und Reingas während des ersten Begasungsversuches mit Biogas an der Biogasanlage der Nordzucker AG	54
5.3.5 H ₂ S-Konzentration im Roh- und Reingas während des dritten Begasungsversuches mit Biogas an der Biogasanlage der Nordzucker AG	56
5.3.6 Adsorbens der dritten Schwefelfallenfüllung nach Begasung und verfrühtem Durchbruch; braun = beladenes Adsorbens, schwarz = unbeladenes Adsorbens	56
6.0.1 Schema zur Systemverschaltung, Quelle: [62]	57
6.1.1 MK200, 30-Zeller SOFC-Stack, Quelle: [36]	58
6.1.2 R-I-Fließbild des CUTEK SOFC-Prüfstandes	60
6.1.3 Adapterplatte zur Anpassung des SOFC-Prüfstandofens an die MK200-Stackgeometrie	61
6.1.4 MK200 im Prüfstandsofen, von unten nach oben: Grundplatte, Adapterplatte, Verspannplatte, Stack mit seitlichen Lufthutzen, Verspannplatte, Auflagegewichte	62
6.1.5 elektrische Leistung und elektrischer Wirkungsgrad der Versuche mit simuliertem Biogasreformat	63
6.1.6 elektrischer Wirkungsgrad und FU der Versuche mit simuliertem Biogasreformat	64
6.1.7 Stackspannung am Sunfire Referenzpunkt, I = 10 A	66
6.1.8 Vergleich der bei sunfire für einen MK200-Stack simulierten Stackleistung bei 75 % FU mit den experimentellen Daten des CUTEK	66
6.1.9 Temperaturverlauf der mittleren Stacktemperatur im Vollastbetrieb mit 1,88 l _N /min Methan	68
6.2.1 MK200 Langzeitversuch mit synthetischem Biogasreformat	70
6.3.1 Reformier-Brenner-Reaktor und Strömungssimulation des Brenneranströmberereiches (Quelle: [85], S.83)	72
6.3.2 Reformiermodul mit Isolierung und Einhausung (Quelle: [85], S. 94)	72
7.1.1 RI-Fließbild SOFC-Biogas-System, Gaslaufwege im Standardbetrieb	74
7.2.1 Bedieneroberfläche SOFC-Biogas-System LabView 10.0	77
7.2.2 SOFC-Biogas-System ohne Isolierung	79
7.3.1 Steam-Reforming Betrieb des SOFC-Biogas-Systems inklusive Anfahrbetrieb	82
7.3.2 el. Systemleistung und el. Systemwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Methankonzentration	83
7.3.3 el. Systemleistung, el. Systemwirkungsgrad und Stackspannung in Abhängigkeit vom O/C _{Ref} ; Strom = konst. = 23 A	85
7.4.1 Fließbild Verschaltung Online-Analytik, Schwefelfallen und SOFC-Biogas-System an der Biogasanlage Uelzen	86
7.4.2 Leistung, Brenngasumsatz und el. Wirkungsgrad bei Variation der chemischen Eingangsleistung an der Biogasanlage Uelzen	87
7.4.3 Vergleich von Leistung und Systemwirkungsgrad bei Variation der chemischen Eingangsleistung, der Betriebsspannung und des O/C _{Ref} an der BGA	88
7.4.4 Vergleich von Leistung und Systemwirkungsgrad bei Variation der chemischen Eingangsleistung, der Betriebsspannung und des O/C _{Ref} an der BGA	89
7.5.1 Thermozyklen, ASR und Brenngasvolumenströme des SOFC-Biogas-Systems während der Versuchstage	91
7.5.2 Sunfire integrated stack module (ISM), 1-Luftbox, 2-offene Kathode; Quelle: Sunfire	92

7.5.3 elektrochemischer Dichttest, Spannungsverlauf ohne Brenngaszufuhr	94
7.5.4 Test der Brenngasverarmung bei 10 A und schrittweise Reduzierung der Brenngasmenge	96
7.5.5 links: ausgeknickte Verspannschraube; rechts: delaminierte, oxidierte Anode in Zellblock neun; Quelle:[91]	97
7.6.1 el. Leistung, Systemwirkungsgrad und FU im Langzeitbetrieb mit syntheti- schem Biogas (55 Vol.-% CH ₄ ; 45 Vol.-% CO ₂)	98
7.7.1 minimal notwendiges O/C _{Ref} zur Unterdrückung der Rußabscheidung bei 1925 W chem. Eingangsleistung	100
8.0.1 CHEMCAD® Simulation SOFC-Biogas-System	102
8.1.1 Vergleich simulierte mit gemessener Reformatgaszusammensetzung im Be- triebszustand P _{chem} konstant	105
8.1.2 Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad Betriebszustand P _{chem} konstant bei 70 Vol.-% CH ₄ im Biogas	105
8.2.1 Simulation der notwendigen Wassermenge für einen rußfreien Betrieb bei 630 °C Reformertemperatur	106
8.2.2 Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad im Betriebsmodus 2 bei 70 Vol.-% CH ₄ im Biogas	108
8.2.3 Vergleich Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad Betriebszu- stand P _{chem} konstant bei 70 Vol.-% CH ₄ im Biogas	108
8.3.1 Vergleich Simulation elektrische Leistung und Wirkungsgrad Betriebszu- stand P _{chem} konstant bei 70 Vol.-% CH ₄ im Biogas	110
8.5.1 Vergleich elektrische Leistung und Wirkungsgrad der Betriebsmodi 2 und 4	113
9.1.1 Vergleich reale und kontinuierliche Stromproduktion BHKW Nordzucker, Uelzen in Kampagne 2010/2011 mit SOFC-Anwendung	116
11.0.1 Versuchsplan MK200-Einzelstackmessungen	146
11.0.2 Versuchsplan MK200-Einzelstackmessungen	147
11.0.3 MSR-Liste SOFC-Biogas-System	148
11.0.4 dynamische Investitionsrechnung Einsatzstoffklasse I	149
11.0.5 dynamische Investitionsrechnung Einsatzstoffklasse II	150
11.0.6 dynamische Investitionsrechnung Einsatzstoffklasse III	151

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

2.1.1 Übersicht Brennstoffzellentypen	3
5.2.1 Verstärkungsfaktoren der Online-Analytik im Kampagnenverlauf	39
5.2.2 Vergleich der Tagesmittelwerte des CUTEC-Institut mit den Analysendaten der Nordzucker AG	40
5.2.3 Analysenergebnisse der Silan- und Siloxanbestimmung Kampagne 2009/2010	47
5.2.4 Analysenergebnisse der Chlor-, Fluor- und Ammoniakbestimmung Kampa- gne 2009/2010	47
5.2.5 Retentionszeiten der analysierten Schwefelverbindungen	49
5.2.6 Vergleich der H ₂ S Analysenergebnisse von GC und online Analytik	49
5.2.7 Vergleich der H ₂ S Anaylsenergebnisse beim Einsatz von Gasbeuteln und Silcocan®-Kanistern	50
6.1.1 Im SOFC-Biogas-System für die Nachverbrennung nutzbare chemische Ener- gie, Wärmebedarf der Reformierung und ISM-Abwärme der vom ZBT simu- lierten Betriebspunkte	65
6.1.2 Versuchspunkte und Ergebnisse der internen Reformierung in einem MK200- Stack	68
6.1.3 Simulationsergebnisse für die Versuche zur internen Reformierung: ther- modynamische Gleichgewichtszusammensetzung des Reformats, elektroche- misch umgesetzte chemische Energie, Wärmeproduktion des Stacks und Wärmebedarf der Reformierung	69
6.2.1 Brenngaszusammensetzung des Langzeitversuches mit dem MK200 Stack . .	69
7.2.1 Parameter Fehlerzustände SOFC-Biogas-System	78
7.3.1 Vergleich der gemessenen Reformatgaszusammensetzung mit der thermody- namischen Gleichgewichtszusammensetzung	82
7.3.2 el. Leistung, Wirkungsgrad und FU bei Variation der Methankonzentration	84
7.3.3 Gleichgewichtszusammensetzung Reformat bei Variation der Wassermenge und resultierendes OCV der SOFC	85
7.5.1 el. Leistung, Brenngasvolumenstrom und ASR im Versuchsbetrieb	91
7.5.2 Vergleich der Einzelzellspannungen des elektrochemischen Dichttestes von Sunfire und CUTEC	93
7.5.3 Vergleich der von CUTEC und Sunfire gemessenen Stackspannungen am Referenzpunkt mit 10 A Stromfluss	95
8.0.1 Regelgrößen der vier Betriebsführungsstrategien	101
8.1.1 Experimentelle Ergebnisse der Betriebsführung mit konstanter chemischer Eingangsleistung bei $O/C_{Ref} = 2,5$ (Modus 1)	103
8.1.2 Simulationsergebnisse für die elektrische Leistung und den Wirkungsgrad beim Betrieb mit 50 - 70 Vol.-% Methananteil, 629 °C Reformertemperatur und konstantem FU im Modus 1	104

Tabellenverzeichnis

8.2.1 Experimentelle Ergebnisse des Betriebsmodus 2 mit konstanter chemischer Eingangsleistung bei einem konstantem Wasservolumenstrom von $4,8 \text{ l}_N/\text{min}$	107
8.3.1 Experimentelle Ergebnisse des Betriebsmodus 3 mit $4,6 \text{ l}_N/\text{min}$ Biogas bei $O/C_{Ref} = 2,5$	111
8.4.1 Experimentelle Ergebnisse des Betriebsmodus 4 mit $4,6 \text{ l}_N/\text{min}$ Biogas und $4,8 \text{ l}_N/\text{min}$ Wasser	112
9.2.1 Herstellerangaben Biogas BHKW Dreyer Bosse und Haase, Bloom Energy Server [101]	118
9.3.1 Einspeisevergütung für Biogasanlagen, EEG 2012 [14]	119
9.3.2 Dynamische Investitionsrechnung für Biogas aus Einsatzstoffen der Klasse I, II und III in 600 kW Biogas BHKW und Brennstoffzellensystemen	122
9.3.3 Dynamische Investitionsrechnung mit geringeren spezifischen Investitions- kosten beim Einsatz von Biogas aus Biomassen der Einsatzstoffklasse I	123

Anhang

A1 Versuchspläne

Versuch	x_{CH_4}	O/C _{Ref}	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	V_{H_2}	V_{CO}	V_{CO_2}
	-		l _N /min	l _N /min	l _N /min	l _N /min
8	0,55	2	0,96	3,72	1,94	0,76
8,1	0,55	2	0,86	3,35	1,74	0,68
8,2	0,55	2	0,78	3,01	1,57	0,61
8,3	0,55	2	0,7	2,71	1,41	0,55
23	0,65	2	1,26	4,8	1,91	0,76
23,1	0,65	2	1,14	4,32	1,72	0,69
23,2	0,65	2	1,02	3,89	1,55	0,62
23,3	0,65	2	0,92	3,5	1,39	0,56
23,4	0,65	2	0,83	3,15	1,25	0,5
38	0,8	2	1,71	6,43	1,88	0,76
38,2	0,8	2	1,39	5,21	1,53	0,62
38,4	0,8	2	1,13	4,22	1,24	0,5
38,6	0,8	2	0,91	3,42	1	0,41
11	0,55	2,25	1,21	3,93	1,86	0,87
11,1	0,55	2,25	1,09	3,53	1,67	0,78
11,2	0,55	2,25	0,98	3,18	1,5	0,7
11,3	0,55	2,25	0,88	2,86	1,35	0,63
11,4	0,55	2,25	0,79	2,58	1,22	0,57
26	0,65	2,25	1,58	5,02	1,84	0,88
26,1	0,65	2,25	1,42	4,52	1,65	0,79
26,2	0,65	2,25	1,28	4,07	1,49	0,71
26,3	0,65	2,25	1,15	3,66	1,34	0,64
26,4	0,65	2,25	1,03	3,29	1,2	0,57
26,5	0,65	2,25	0,93	2,97	1,08	0,52
41	0,8	2,25	2,13	6,68	1,82	0,88
41,2	0,8	2,25	1,72	5,41	1,47	0,71
41,4	0,8	2,25	1,39	4,38	1,19	0,58
41,6	0,8	2,25	1,13	3,55	0,96	0,47
14	0,55	2,5	1,47	4,1	1,78	0,97
14,1	0,55	2,5	1,33	3,69	1,6	0,88
14,2	0,55	2,5	1,19	3,32	1,44	0,79
14,3	0,55	2,5	1,07	2,99	1,3	0,71
14,4	0,55	2,5	0,97	2,69	1,17	0,64
29	0,65	2,5	1,91	5,21	1,76	0,98
29,2	0,65	2,5	1,54	4,22	1,43	0,79
29,3	0,65	2,5	1,39	3,8	1,28	0,71
29,5	0,65	2,5	1,13	3,08	1,04	0,58
44	0,8	2,5	2,56	6,88	1,74	0,98
44,2	0,8	2,5	2,07	5,58	1,41	0,8
44,4	0,8	2,5	1,68	4,52	1,14	0,65
44,6	0,8	2,5	1,36	3,66	0,93	0,52

Abbildung 11.0.1: Versuchsplan MK200-Einzelstackmessungen

Versuch	x_{CH_4}	O/C _{Ref}	V _{Brenngas}	P _{chem}	I _{max}	U
	%		l _N /min	W	A	V
8	0,55	2	7,53	1157	21,54	21,5
8,1	0,55	2	6,78	1088	21,54	21,35
8,2	0,55	2	6,1	956	20,02	21,4
8,3	0,55	2	5,49	848	19,01	21,44
11	0,55	2,25	7,98	1179	23,03	21,3
11,1	0,55	2,25	7,18	1066	22,04	21,2
11,2	0,55	2,25	6,47	952	21,03	21,2
11,3	0,55	2,25	5,82	863	20,02	21,15
11,4	0,55	2,25	5,24	771	18,52	21,1
14	0,55	2,5	8,42	1171	22,53	21,4
14,1	0,55	2,5	7,58	1045	21,54	21,4
14,2	0,55	2,5	6,82	946	20,49	21,27
14,3	0,55	2,5	6,14	860	20,02	21
14,4	0,55	2,5	5,53	771	19,01	21,12
23	0,65	2	8,91	1348	24,05	21,45
23,1	0,65	2	8,02	1235	22,54	21,46
23,2	0,65	2	7,22	1098	22,05	21,32
23,3	0,65	2	6,49	1005	21,55	21,31
23,4	0,65	2	5,84	902	20,5	21,23
26	0,65	2,25	9,45	1373	23,52	21,41
26,1	0,65	2,25	8,5	1243	22,53	21,24
26,2	0,65	2,25	7,65	1103	21,03	21,46
26,3	0,65	2,25	6,89	1014	21,04	21,26
26,4	0,65	2,25	6,2	901	20,02	21,18
26,5	0,65	2,25	5,58	800	19,01	21,29
29	0,65	2,5	9,96	1377	22,05	21,38
29,1	0,65	2,5	8,97	1228	21,55	21,29
29,3	0,65	2,5	7,26	1010	20,03	21,3
29,5	0,65	2,5	5,88	812	18,54	21,23
38	0,8	2	10,99	1670	25,05	21,59
38,2	0,8	2	8,9	1348	23,03	21,9
38,4	0,8	2	7,21	1104	22,04	21,48
38,6	0,8	2	5,84	896	20,49	21,7
41	0,8	2,25	11,65	1688	24,54	21,7
41,2	0,8	2,25	9,44	1347	23,53	21,63
41,4	0,8	2,25	7,64	1111	22,05	21,35
41,6	0,8	2,25	6,19	885	20,02	21,43
44	0,8	2,5	12,29	1678	24,04	21,8
44,2	0,8	2,5	9,95	1370	22,11	21,8
44,4	0,8	2,5	8,06	1107	21,04	21,49
44,6	0,8	2,5	6,53	892	19,5	21,3

Abbildung 11.0.2: Versuchsplan MK200-Einzelstackmessungen

Anhang

TAG-Nr.	Bezeichnung	Komponente	Mess-/Regelbereich	Signal	Versorgung
TIR1	Typ K	RE-Verdampfereingang	1300 K	Thermospannung	
TIR2	Typ K	RE Verdampferausgang/Überhitzereingang	1300 K	Thermospannung	
TIR3	Typ K	RE Überhitzerausgang	1300 K	Thermospannung	
TIR4	Typ K	RE Reformereingang	1300 K	Thermospannung	
TIR5	Typ K	Reformer	1300 K	Thermospannung	
TIR6	Typ K	Reformer	1300 K	Thermospannung	
TIR7	Typ K	Reformer	1300 K	Thermospannung	
TIR8	Typ K	Reformer	1300 K	Thermospannung	
TIR9	Typ K	Reformer	1300 K	Thermospannung	
TIR10	Typ K	Reformer	1300 K	Thermospannung	
TIR11	Typ K	Reformer	1300 K	Thermospannung	
TIR12	Typ K	Reformerausgang	1300 K	Thermospannung	
TIR13	Typ N	Anodeneingang	1300 K	Thermospannung	
TIR14	Typ N	Anode/ ISM	1300 K	Thermospannung	
TIR15	Typ N	Anode/ ISM	1300 K	Thermospannung	
TIR16	Typ N	Anode/ ISM	1300 K	Thermospannung	
TIR17	Typ N	Anode/ ISM	1300 K	Thermospannung	
TIR18	Typ N	Anode/ ISM	1300 K	Thermospannung	
TIR19	Typ N	Anode/ ISM	1300 K	Thermospannung	
TIR20	Typ N	Anodenausgang	1300 K	Thermospannung	
TIR21	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR22	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR23	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR24	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR25	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR26	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR27	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR28	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR29	Typ K	Nachbrennkammer	1300 K	Thermospannung	
TIR30	Typ K	RG Nachbrenneraus-/ Überhitzereingang	1300 K	Thermospannung	
TIR31	Typ K	RG Überhitzerausgang/ Verdampfereingang	1300 K	Thermospannung	
TIR32	Typ N	RG Verdampferausgang	1300 K	Thermospannung	
TIR33	Typ K	Luft Vorheizer Ausgang	1300 K	Thermospannung	
TIR34	Typ N	Kathodeneingang	1300 K	Thermospannung	
TIR35	Typ N	Kathode	1300 K	Thermospannung	
TIR36	Typ N	Kathode	1300 K	Thermospannung	
TIR37	Typ N	Kathodenausgang	1300 K	Thermospannung	
TIR38	Typ N	NB-Lufteingang	1300K	Thermospannung	
QIR1	CH4, CO2, H2S - Sensor	Biogasanalytik	100%; 0 - 3000 ppm; 0-100 p	4-20mA	24V
FIRC1	Luft MFC	Massflowcontroller K - Luft	0-400 l/min	4-20mA	24V
FIRC2	H2O MFC Coriflow?	Massflowcontroller Wasser		0-5V	24V
FIRC3	Biogas lowdp MFC	Massflowcontroller Biogas	0-10 l/min	4-20mA	24V
FIRC4	Biogas lowdp MFC	Massflowcontroller Biogas NBK	0-5 l/min	4-20mA	24V
FIRC5	Luftdosierung Reformer Rußabbrand	MFC (N2) für Rußabbrand	0-10 l/min	4-20 mA	24V
FIR6	MF Luft Bypass	Volumenstrommessung Luft Ausgang	0-200 l/min	4-20mA	24V
PumpeBiogas	Für Vorratsbehälter	Pumpe Biogas	0-8,5 l/min	-	230V
V1	Proportionalventil	Ventil Luftbypass		4-20mA	230V
V2	Ventil n.c.	3-Wege Ventil Ref-BP/Analytik		4-20mA	24V
V3	Ventil n.c.	Anodenausgang Analytik		4-20mA	24V
V4	Ventil n.c.	Absperrung Ausgang		4-20mA	24V
V5	Ventil n.c.	Ventil Biogasdosierung		4-20mA	230V
V6	Ventil n.o.	Ventil Notspülung mit N2		4-20mA	230V
PIR1	rel.Druck	Verdampfereingang	0 - 200 mbar	4-20mA	24V
PIR2	rel.Druck	Reformereingang	0 - 200 mbar	4-20mA	24V
PIR3	rel.Druck	Reformerausgang/ Anodeneingang	0 - 100 mbar	4-20mA	24V
PIR4	rel.Druck	Anodenausgang	0 - 100 mbar	4-20mA	24V
PIR5	abs. Druck	Kathodeneingang	0 - 1000 mbar	4-20mA	24V
PIR6	abs. Druck	Kathodenausgang	0 - 1000 mbar	4-20mA	24V
PIR7	rel.Druck	NBK-Eingang	0-100 mbar	4-20mA	24V
PIR8	rel.Druck	Rauchgasaustritt	0-100 mbar	4-20 mA	24V
PIR9	abs. Druck	Raumdruck	0-2000 mbar	4-20 mA	24V
FIRC6	Stickstoff MFC		0 - 50 l/min	4-20 mA	24V
FIRC7	Wasserstoff MFC		0 - 50 l/min	4-20 mA	24V
FIRC8	Kohlenmonoxid MFC		0 - 30 l/min	4-20 mA	24V
FIRC9	Kohlendioxid MFC		0 - 15 l/min	4-20 mA	24V
FIRC10	Methan MFC		0 - 5 l/min	4-20 mA	24V
UIR1 - 25	Pt - Draht			0-3 V	
UIR1	Pt - Draht				
AIR1	LambdaSonde	Rauchgasaustritt		RS232	12 V
UIR 26				el. Last	
IIR1				el. Last	
Heizpatrone					5A,24 V

Abbildung 11.0.3: MSR-Liste SOFC-Biogas-System

A2 Investitionsrechnungen

Kapitalwertmethode	Kapitalzins:		Euro/Dollar-Kurs:		Diskontfaktor:		Referenz-BHKW mit Ausfällen (4)		Brennstoffe CUTE												
	Ausfallzeit:	Biogaskosten:	Abschreibungsdauer GM:	Abschreibungsdauer BZ:	Abschreibungsdauer GM:	Abschreibungsdauer BZ:	Abschreibungsdauer GM:	Abschreibungsdauer BZ:	Abschreibungsdauer GM:	Abschreibungsdauer BZ:											
	0,08	0,13	0,08	0,13	0,726377	0,726377	0,9259259	0,9259259	0,1740148	0,1740148											
	Wirkungsgradifferenz:		Vergütungsabsenkung:		10	10	Annuitätenfaktor:	Annuitätenfaktor:	Annuitätenfaktor:	Annuitätenfaktor:											
	0,095		0,095		0,02	0,02	0,1490295	0,1490295	0,169	0,169											
Kosten	Gasmotor Haase (1)	Gasmotor Dreyer & Bos	Brennstoffe Bioenergy (3)	Brennstoffe Bioenergy (3)	Referenz-BHKW mit Ausfällen (4)	Brennstoffe CUTE	Brennstoffe CUTE	Brennstoffe CUTE	Brennstoffe CUTE	Brennstoffe CUTE											
Leistung in MW	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600											
Anschaffungskosten	385.000,00 €	405.150,00 €	1.767.304,80 €	1.767.304,80 €	395.079,50 €	1.767.304,80 €	1.767.304,80 €	1.767.304,80 €	1.767.304,80 €	1.767.304,80 €											
Vollstundenspro Jahr	8.400	8.600	8.760	8.760	5325	8.760	8.760	8.760	8.760	8.760											
Betriebskosten in €/Bh	7,50	7,00	6% der Anschaffungskosten	6% der Anschaffungskosten	7,25	6% der Anschaffungskosten	6% der Anschaffungskosten	6% der Anschaffungskosten	6% der Anschaffungskosten	6% der Anschaffungskosten											
Spezifische Invest. Kosten	642	675	2946	2946	658	2946	2946	2946	2946	2946											
jährliche Kapitalkosten und Abschreibungen(Annuität)	66.995,68 €	70.503,65 €	263.380,53 €	263.380,53 €	68.749,66 €	263.380,53 €	263.380,53 €	263.380,53 €	263.380,53 €	263.380,53 €											
Laufende Kosten in €/KWh	0,0125	0,0117	0,0202	0,0202	0,0121	0,0202	0,0202	0,0202	0,0202	0,0202											
Stromgestehungskosten (€/KWh) mit Abschreibung über 8 Jahre	0,1558	0,1553	0,1879	0,1879	0,1628	0,1783	0,1783	0,1783	0,1783	0,1783											
Stromgestehungskosten (€/KWh) nach 8 Jahren Abschreibung	0,1425	0,1417	0,178	0,178	0,1421	0,1282	0,1282	0,1282	0,1282	0,1282											
Barwert	560.830,86 €	579.499 €	-586.314 €	-586.314 €	405.197 €	-89.882 €	-89.882 €	-89.882 €	-89.882 €	-89.882 €											
Zeit in Jahren	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Vergütung Haase	0,1852 €	0,1815 €	0,1779 €	0,1743 €	0,1708 €	0,1674 €	0,1641 €	0,1608 €	0,1576 €	0,1544 €	0,1513 €	0,1483 €	0,1453 €	0,1424 €	0,1396 €	0,1368 €	0,1340 €	0,1314 €	0,1287 €	0,1262 €	
Ertrag Haase	137.245 €	111.073 €	88.322 €	68.602 €	51.562 €	34.312 €	13.577 €	37.979 €	27.809 €	19.073 €	11.603 €	5.247 €	-129 €	-465 €	-848 €	-1.151 €	-1.404 €	-1.608 €	-1.766 €	-1.880 €	
Vergütung D&B	0,1846 €	0,1809 €	0,1773 €	0,1738 €	0,1703 €	0,1669 €	0,1635 €	0,1603 €	0,1571 €	0,1539 €	0,1508 €	0,1478 €	0,1449 €	0,1420 €	0,1391 €	0,1364 €	0,1336 €	0,1310 €	0,1283 €	0,1258 €	
Ertrag D&B	139.923 €	113.224 €	90.015 €	69.897 €	52.516 €	39.747 €	24.721 €	13.772 €	39.747 €	29.295 €	20.312 €	12.625 €	6.081 €	540 €	-4.119 €	-8.005 €	-11.215 €	-13.835 €	-15.942 €	-17.602 €	
Vergütung Bloom	0,1842 €	0,1805 €	0,1769 €	0,1733 €	0,1699 €	0,1663 €	0,1628 €	0,1594 €	0,1561 €	0,1528 €	0,1496 €	0,1464 €	0,1433 €	0,1402 €	0,1371 €	0,1341 €	0,1311 €	0,1281 €	0,1251 €	0,1221 €	
Ertrag Bioenergy	-18.340 €	-33.579 €	-46.153 €	-56.400 €	-64.624 €	-76.034 €	-79.668 €	-82.174 €	-83.716 €	-84.282 €	-84.973 €	-85.788 €	-86.718 €	-87.763 €	-88.923 €	-90.198 €	-91.588 €	-93.093 €	-94.714 €	-96.451 €	
Vergütung Referenz	0,1909 €	0,1871 €	0,1834 €	0,1797 €	0,1761 €	0,1725 €	0,1690 €	0,1655 €	0,1621 €	0,1587 €	0,1553 €	0,1520 €	0,1487 €	0,1454 €	0,1422 €	0,1390 €	0,1358 €	0,1326 €	0,1294 €	0,1262 €	
Ertrag Referenz	86.268 €	69.025 €	54.064 €	41.023 €	29.969 €	12.204 €	5.242 €	33.748 €	26.260 €	19.788 €	14.215 €	9.435 €	5.355 €	1.889 €	-1.035 €	-3.486 €	-5.520 €	-7.192 €	-8.547 €	-9.587 €	
Vergütung CUTE	0,1849 €	0,1805 €	0,1769 €	0,1733 €	0,1699 €	0,1663 €	0,1628 €	0,1594 €	0,1561 €	0,1528 €	0,1496 €	0,1464 €	0,1433 €	0,1402 €	0,1371 €	0,1341 €	0,1311 €	0,1281 €	0,1251 €	0,1221 €	
Ertrag CUTE	28.477 €	9.770 €	-6.014 €	-19.235 €	-30.211 €	-46.531 €	-52.350 €	-56.880 €	-60.295 €	-62.808 €	-64.417 €	-65.122 €	-64.925 €	-63.828 €	-61.831 €	-58.936 €	-55.250 €	-50.774 €	-45.509 €	-39.564 €	-32.939 €

Abbildung 11.0.4: dynamische Investitionsrechnung Einsatzstoffklasse I

Einsatzstoffklasse II		Kapitalwertmethode		Euro/Dollar-Kurs:		Diskontfaktor:		0,9259299													
		Kapitalwert:	Ausfallzeit:	0,08	Abschreibungsdauer Gm:	0,73637	Abschreibungsdauer Bz:	0,1740148	0,1490295												
		Wirkungsgradifferenz:	0,09	Abschreibungsdauer Bz:	10	Annuitätenfaktor Bz:	0,02	0,168													
Kosten	Gasmotor-Phase (I)	Gasmotor Dreyer & Bos	Brennstoffzelle Bloomenergy (I)	Referenz-BHKW mit Ausfällen (I)	Brennstoffzelle CUTEC	600	600	600	600												
Leistung in kW	385.000,00 €	405.159,00 €	1.767.304,80 €	395.079,50 €	1.767.304,80 €																
Anschaffungskosten	8.400	8.600	8760	5525	8760																
Volllaststunden pro Jahr	7,50	7,00	2946	7,25	2946																
Betriebskosten in €/Bh	642	675	2946	658	2946																
Spezifische Invest. Kosten	66.995,68 €	70.503,65 €	263.380,53 €	68.749,66 €	263.380,53 €																
jährliche Kapitalkosten und	0,0125	0,0117	0,0202	0,0421	0,0202																
Laufende Kosten in €/kWh	0,1558	0,1553	0,1886	0,1628	0,1784																
Stromgestehungskosten I€/kWh	0,1425	0,1417	0,1385	0,1421	0,1283																
Barwert	1.480.997,44 €	1.530.509 €	355.828 €	971.233 €	879.095 €																
Zeit in Jahren	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Vergütung Phase	0,2065 €	0,2024 €	0,1983 €	0,1941 €	0,1905 €	0,1878 €	0,1828 €	0,1793 €	0,1757 €	0,1727 €	0,1687 €	0,1654 €	0,1621 €	0,1588 €	0,1556 €	0,1525 €	0,1495 €	0,1465 €	0,1436 €	0,1407 €	
Ertrag Phase	236.689 €	201.310 €	170.204 €	142.901 €	118.982 €	79.825 €	69.950 €	63.697 €	62.885 €	56.709 €	48.724 €	36.236 €	27.991 €	20.871 €	14.746 €	9.498 €	5.024 €	1.231 €	-1.965 €	-5.291 €	-10.647 €
Vergütung D8B	242.700 €	206.485 €	174.641 €	146.688 €	122.196 €	82.095 €	65.833 €	60.988 €	72.161 €	59.209 €	47.921 €	38.108 €	29.602 €	22.257 €	15.925 €	10.499 €	5.868 €	1.937 €	-1.379 €	-5.291 €	
Ertrag D8B	83.941 €	59.173 €	37.957 €	19.871 €	4.539 €	-19.165 €	-28.101 €	-35.416 €	-41.319 €	66.964 €	54.988 €	44.539 €	35.460 €	27.587 €	20.784 €	14.926 €	9.901 €	5.611 €	1.969 €		
Vergütung Bloom.	0,2058 €	0,2017 €	0,1977 €	0,1937 €	0,1899 €	0,1823 €	0,1787 €	0,1751 €	0,1716 €	0,1682 €	0,1648 €	0,1615 €	0,1583 €	0,1551 €	0,1520 €	0,1490 €	0,1460 €	0,1431 €	0,1402 €		
Ertrag Bloomenergy	83.941 €	59.173 €	37.957 €	19.871 €	4.539 €	-19.165 €	-28.101 €	-35.416 €	-41.319 €	66.964 €	54.988 €	44.539 €	35.460 €	27.587 €	20.784 €	14.926 €	9.901 €	5.611 €	1.969 €		
Vergütung Referenz	0,2109 €	0,2067 €	0,2026 €	0,1985 €	0,1946 €	0,1868 €	0,1831 €	0,1794 €	0,1759 €	0,1723 €	0,1689 €	0,1655 €	0,1622 €	0,1590 €	0,1558 €	0,1527 €	0,1496 €	0,1466 €	0,1437 €		
Ertrag Referenz	147.657 €	124.730 €	104.611 €	86.990 €	71.588 €	46.473 €	36.338 €	61.965 €	51.864 €	43.022 €	35.298 €	28.565 €	22.713 €	17.641 €	13.258 €	9.484 €	6.249 €	3.487 €	1.143 €		
Vergütung CUTEC	0,2058 €	0,2017 €	0,1977 €	0,1937 €	0,1899 €	0,1823 €	0,1787 €	0,1751 €	0,1716 €	0,1682 €	0,1648 €	0,1615 €	0,1583 €	0,1551 €	0,1520 €	0,1490 €	0,1460 €	0,1431 €	0,1402 €		
Ertrag CUTEC	133.289 €	104.865 €	80.265 €	59.045 €	40.811 €	11.932 €	693 €	-8.755 €	-16.633 €	89.821 €	76.147 €	64.136 €	53.605 €	44.388 €	36.341 €	29.330 €	23.238 €	17.980 €	13.403 €		

Abbildung 11.0.5: dynamische Investitionsrechnung Einsatzstoffklasse II

Bioabfallvergütung		Kapitalwertmethode		Euro/Dollar-Kurs:		Diskontfaktor:		0,925929													
		Kapitalwert:	Ausfallzeit:	Abschreibungsdauer Gm:	Abschreibungsdauer Bz:	Abschreibungsdauer Gm:	Abschreibungsdauer Bz:	0,1740148	0,1490295												
Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		0,168													
Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		0,02													
Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		0,09													
Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		0,08													
Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		0,13													
Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		Wirkungsgradifferenz:		0,09													
Kosten	Gasmotor Haase (I)	Gasmotor Dreyer & Bos	Brennstoffzelle Bloomenergy (I)	Referenz-BHKW mit Ausfällen (I)	Brennstoffzelle CUTEc	600	600	600	600												
Leistung in kW	385.000,00 €	405.159,00 €	1.767.304,80 €	395.079,50 €	1.767.304,80 €	600	600	600	600												
Anschaffungskosten	8.400	8.600	8760	5525	8760	8760	8760	8760	8760												
Volllaststunden pro Jahr	7.50	7.00	2946	725	2946	2946	2946	2946	2946												
Betriebskosten in €/Bh	64	675	6%	6%	6%	6%	6%	6%	6%												
Spezifische Invest. Kosten	66995,68 €	70.503,65 €	263.380,53 €	68.749,66 €	263.380,53 €	263.380,53 €	263.380,53 €	263.380,53 €	263.380,53 €												
jährliche Kapitalkosten und	0,0125	0,0117	0,0202	0,0421	0,0202	0,0202	0,0202	0,0202	0,0202												
Laufende Kosten in €/kWh	0,1558	0,1553	0,1886	0,1628	0,1784	0,1784	0,1784	0,1784	0,1784												
Stromgestehungskosten I€/kWh	0,1425	0,1417	0,1385	0,1421	0,1283	0,1283	0,1283	0,1283	0,1283												
Stromgestehungskosten II€/kWh	4.935,47757 €	5.057,238 €	3.958,358 €	3.243,376 €	4.481,624 €	4.481,624 €	4.481,624 €	4.481,624 €	4.481,624 €												
Barwert																					
Zeit in Jahren	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Vergütung Haase	0,2855 €	0,2805 €	0,2753 €	0,2697 €	0,2643 €	0,2588 €	0,2533 €	0,2478 €	0,2423 €	0,2368 €	0,2313 €	0,2258 €	0,2203 €	0,2148 €	0,2093 €	0,2038 €	0,1983 €	0,1928 €	0,1873 €	0,1818 €	0,1763 €
Ertrag Haase	610,023 €	540,075 €	477,602 €	421,874 €	372,090 €	326,232 €	282,292 €	240,262 €	200,042 €	161,742 €	125,372 €	90,942 €	58,462 €	28,942 €	0,462 €	-10,058 €	-21,598 €	-32,698 €	-43,398 €	-53,698 €	-63,598 €
Vergütung Bos	0,2851 €	0,2801 €	0,2748 €	0,2693 €	0,2639 €	0,2585 €	0,2530 €	0,2475 €	0,2420 €	0,2365 €	0,2310 €	0,2255 €	0,2200 €	0,2145 €	0,2090 €	0,2035 €	0,1980 €	0,1925 €	0,1870 €	0,1815 €	0,1760 €
Ertrag D8B	624,923 €	553,316 €	489,458 €	432,264 €	381,330 €	332,672 €	286,302 €	242,222 €	199,442 €	159,062 €	120,082 €	82,502 €	47,222 €	14,142 €	-16,938 €	-32,478 €	-47,618 €	-62,358 €	-76,698 €	-90,638 €	-104,178 €
Vergütung Bloom.	0,2858 €	0,2801 €	0,2745 €	0,2690 €	0,2636 €	0,2582 €	0,2528 €	0,2474 €	0,2420 €	0,2366 €	0,2312 €	0,2258 €	0,2204 €	0,2150 €	0,2096 €	0,2042 €	0,1988 €	0,1934 €	0,1880 €	0,1826 €	0,1772 €
Ertrag Bloomenergy	473,274 €	412,457 €	358,529 €	310,761 €	268,495 €	231,722 €	199,442 €	171,662 €	147,482 €	125,902 €	106,822 €	89,142 €	72,862 €	57,982 €	44,502 €	32,422 €	21,642 €	12,262 €	4,182 €	-3,798 €	-13,178 €
Vergütung Referenz	0,2909 €	0,2851 €	0,2794 €	0,2738 €	0,2683 €	0,2629 €	0,2575 €	0,2520 €	0,2466 €	0,2412 €	0,2358 €	0,2304 €	0,2250 €	0,2196 €	0,2142 €	0,2088 €	0,2034 €	0,1980 €	0,1926 €	0,1872 €	0,1818 €
Ertrag Referenz	393,212 €	347,549 €	306,799 €	270,457 €	238,067 €	209,627 €	184,147 €	161,667 €	141,187 €	122,707 €	106,227 €	91,747 €	79,267 €	68,787 €	59,307 €	50,827 €	43,347 €	36,867 €	31,387 €	26,907 €	22,427 €
Vergütung CUTEc	0,2858 €	0,2801 €	0,2745 €	0,2690 €	0,2636 €	0,2582 €	0,2528 €	0,2474 €	0,2420 €	0,2366 €	0,2312 €	0,2258 €	0,2204 €	0,2150 €	0,2096 €	0,2042 €	0,1988 €	0,1934 €	0,1880 €	0,1826 €	0,1772 €
Ertrag CUTEc	522,622 €	458,149 €	400,837 €	349,935 €	304,767 €	264,869 €	229,270 €	197,907 €	170,198 €	145,751 €	123,170 €	102,089 €	82,508 €	64,328 €	47,448 €	31,968 €	17,888 €	4,108 €	-8,072 €	-18,152 €	-28,232 €

Abbildung 11.0.6: dynamische Investitionsrechnung Einsatzstoffklasse III